



HAL
open science

Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires

Sylvain Stephant

► To cite this version:

Sylvain Stephant. Etude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires. Chimie théorique et/ou physique. Université de Bourgogne, 2015. Français. NNT : 2015DIJOS090 . tel-01697851

HAL Id: tel-01697851

<https://theses.hal.science/tel-01697851v1>

Submitted on 31 Jan 2018

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 sciences et techniques
École doctorale Carnot

THÈSE

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

Par
Sylvain STEPHANT

Le 11 décembre 2015

Étude de l'influence de l'hydratation des laitiers sur les propriétés de transfert gazeux dans les matériaux cimentaires

Directeur de thèse
André NONAT

Co-encadrante de thèse
Laure CHOMAT

Jury

GAUFFINET Sandrine
LOTHENBACH Barbara
D'ESPINOSE DE LA CAILLERIE Jean-Baptiste
CHOMAT Laure
NONAT André
CHARPENTIER Thibault
PIELAWSKI Jean-Jacques

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Étude du Comportement des Bétons et des Argiles au CEA de Saclay, en collaboration avec l'équipe Physico-Chimie des Milieux Cimentaires et Colloïdaux du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (UMR CNR 6303) à l'Université de Bourgogne. Ce projet n'aurait pu être entrepris sans le soutien financier d'Areva et du CEA, pour qui vont mes premiers remerciements. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Valérie L'Hostis pour m'avoir accepté dans son laboratoire et permis de partager cette belle expérience avec des personnes expérimentées.

Je suis extrêmement reconnaissant envers Laure Chomat, qui m'a beaucoup apporté tout au long de ma thèse, son soutien, ses conseils et son temps. J'ai beaucoup apprécié de pouvoir travailler avec elle, tant pour ces qualités humaines que pédagogiques, durant ces trois années.

Je tiens également à adresser mes très sincères remerciements à mon directeur de thèse, André Nonat, pour ses compétences, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience, malgré toutes les « souffrances » que j'ai pu lui faire. Cela a toujours été avec un grand plaisir que je suis me rendu à Dijon pour échanger sur mes travaux.

Je tiens à adresser ma plus vive gratitude à Thibault Charpentier et Mélanie Moskura qui ont analysé mes échantillons en RMN du silicium et de l'aluminium. J'ai notamment beaucoup apprécié l'aide que m'a apportée Thibault dans l'interprétation des spectres.

Je remercie également très sincèrement Barbara Lothenbach et Jean-Baptiste d'Espinose de la Caillerie pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie également Sandrine Gauffinet, Thibault Charpentier (que je me permets de citer à nouveau), Jean-Jacques Piewlaski pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je suis fort reconnaissant envers Maud Desjardins pour avoir réalisé une grande partie des analyses en solution. J'ai eu la chance de pouvoir encadrer une apprentie dynamique qui a su m'apporter son support tant par son travail que par son côté humain.

Je tiens également à remercier Dridi Wissem qui m'a permis de mesurer les propriétés de transport. Je suis reconnaissant pour sa disponibilité et son expertise dans ce domaine.

J'exprime ma très profonde reconnaissance à Pascal Bouniol et Patrick Le Bescop pour avoir suivi très régulièrement mon travail. J'ai toujours trouvé leurs conseils très judicieux dans chacune des étapes de mon travail.

Je suis très reconnaissant envers Stéphane Poyet qui m'a assisté dans l'interprétation des courbes de désorption. Son point de vue critique m'a d'ailleurs beaucoup aidé tout au long de ma thèse.

Mes grands remerciements vont à Pascal Fishet et Guillaume Stadelman pour leur gentillesse et leur expertise dans le cadre des analyses d'ICP.

Je suis également très reconnaissant envers le « deuxième étage » (Rita, Tulio, Martin, Mejdj, Zineb, Étienne (membre de cœur de cet étage), Huyen, Julia et Anoushka) pour la très bonne ambiance qui a régné tout au long de ces trois années. J'ai une pensée particulière pour notre club très fermé (composé de Rita, Tulio et pendant quelque temps de Maud) et pour les séances dégustations qui s'y sont déroulées.

D'autre part, je remercie bien sûr chaleureusement toute l'équipe du LECBA que je n'ai pas encore citée (Corinne, Nadia, Benoist, Benoit, William, Christophe, Claude, Gaetan) et du PCMC2 pour leur bonne humeur quotidienne, leur soutien et l'accueil qu'ils m'ont réservé durant ces trois années.

Remerciements

Mes derniers remerciements vont envers mes proches. Même si ces derniers arrivent en dernière position, je ne pense pas que j'aurais pu aller si loin sans eux, notamment d'un point de vue psychologique et personnel. C'est pourquoi je voudrais remercier tout particulièrement Sandra, celle qui partage ma vie et qui a participé au bon déroulement de ce travail, pour son humour, son écoute et ses petites attentions de tous les jours en cherchant toujours à privilégier mon intérêt (parfois à son détriment). J'ai également une très grande pensée pour mes deux parents qui m'ont soutenu, encouragé et aidé tout au long de mon parcours, en gardant toujours cette confiance, sans faille, envers mon travail.

TABLES DES MATIÈRES

Remerciements	3
Tables des matières	5
Liste des Tableaux	9
Liste des Figures	11
Résumé.....	19
Abstract	21
Introduction générale.....	23
Chapitre I. État de l'art	27
1. Bilan volumique de l'hydratation : Lien entre hydratation et microstructure	28
2. Hydratation des ciments.....	29
2.1 Les ciments.....	29
2.2 La thermodynamique de l'hydratation	31
2.3 Hydratation du ciment Portland	31
2.3.1 Hydratation des silicates de calcium	31
2.3.1.1 Description des réactions chimiques.....	31
2.3.1.2 Les C-S-H.....	32
2.3.2 Hydratation des aluminates de calcium.....	35
2.4 Hydratation des ciments au laitier	36
2.5 Composition de la solution interstitielle	37
2.6 Cinétique d'hydratation.....	39
2.7 Modèle d'hydratation	42
2.7.1 Description de la dissolution de chaque phase anhydre et de la précipitation de chaque hydrate selon des équations bilan.....	42
2.7.2 Description de l'hydratation des matériaux cimentaires via un logiciel de spéciation chimique, couplé avec une base de données thermodynamiques.....	43
3. Microstructure des matériaux cimentaires	45
3.1 La structure poreuse.....	45
3.2 Influence de l'ajout de laitier	47
4. Propriétés de transport en phase gazeuse.....	48
4.1 Théorie.....	48
4.1.1 Diffusion : la loi de Fick.....	48
4.1.2 Perméabilité : la loi de Darcy.....	49
4.2 Transfert gazeux dans une pâte de ciment CEM I.....	49
4.2.1 La diffusion gazeuse dans une matrice cimentaire à base de ciment CEM I.....	49
4.2.2 La perméabilité dans une matrice cimentaire à base de CEM I.....	51
4.3 Influence des laitiers sur les propriétés de structure et de transport.....	52

Chapitre II. Matériaux et méthodes	55
1. Matériaux étudiés	56
1.1 Ciments étudiés	56
1.2 Préparation et cure des échantillons de pâte de ciment	57
1.3 Arrêt de l'hydratation : choix de la méthode de séchage	58
1.4 Récapitulatif	59
2. Étude des cinétiques d'hydratation	59
2.1 Calorimétrie	59
2.2 Contraction chimique	60
3. Le degré d'hydratation	64
3.1 Définition	64
3.2 Méthode basée sur la mesure de l'eau liée	65
3.2.1 Estimation de l'eau liée à $t=\infty$	65
3.2.1.1 Par calcul	65
3.2.1.2 Via une expérience d'hydratation accélérée	65
3.2.2 Détermination du degré d'hydratation via une mesure par perte au feu	66
3.2.3 Détermination du degré d'hydratation via une mesure par analyse thermogravimétrique	67
3.3 Méthode basée sur la quantification des anhydres restants par RMN	67
4. Caractérisation du solide	70
4.1 Identification des phases cristallines (DRX)	70
4.2 Quantification des carbonates et de la portlandite par ATG	70
4.3 Teneur en C-S-H	72
4.3.1 La RMN du silicium	72
4.3.2 La méthode d'Olson et Jennings	72
4.3.3 L'ATG	72
5. Analyse de la solution interstitielle	73
5.1 Préparation de l'échantillon pour l'analyse en solution	73
5.1.1 Échantillon massif : extraction de la solution interstitielle	73
5.2 Détermination de la composition élémentaire	73
5.3 Détermination de la spéciation du soufre	74
5.3.1 Teneur en sulfure	74
5.3.2 Dosage du sulfate, sulfite et thiosulfate	76
5.3.3 Le dosage par iodométrie	77
5.4 Récapitulatif des méthodes utilisées	77
6. Caractérisation de la microstructure	77
6.1 Porosité totale à l'eau	77
6.2 Caractérisation de la structure poreuse	78
6.2.1 Distribution porale	78
6.2.1.1 Porosimétrie à intrusion de mercure	78
6.2.1.2 Isotherme de sorption/désorption de l'eau	78
6.2.2 Surface spécifique et degré de connectivité	80
6.2.2.1 Exploitation des courbes de porosimétrie à intrusion/extrusion de mercure	80
6.2.2.1.1 Exploitation des isothermes de sorption/désorption de l'eau	81
7. Estimation des propriétés de transport	81
7.1 Mesure du coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse	81
7.2 Perméabilité	83
8. Récapitulatif des méthodes employées	84

Chapitre III. hydratation des ciments au laitier.....	89
1. Description globale de l'hydratation	90
1.1 Premier jour d'hydratation, calorimétrie isotherme.....	90
1.2 Suivi de l'hydratation sur le long terme	92
1.2.1 Contraction chimique.....	92
1.2.2 Eau liée.....	94
1.3 Détermination d'un degré global d'hydratation.....	96
2. Quantification de l'avancement de l'hydratation de chaque constituant.....	97
2.1 Identification des phases cristallisées par DRX	97
2.2 Quantification de la portlandite	102
2.3 RMN.....	105
2.3.1 RMN de l'aluminium-27	105
2.3.1.1 Présentation des résultats.....	105
2.3.1.2 Procédure de décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27.....	107
2.3.1.3 Évolution des degrés d'hydratation des différentes phases anhydres.....	112
2.3.1.4 Évolution des phases hydratées.....	114
2.3.2 RMN du silicium-29.....	119
2.3.2.1 Présentation des résultats.....	119
2.3.2.2 Procédure de décomposition des spectres	121
2.3.2.3 Évolution du degré d'hydratation des phases anhydres.....	124
2.3.2.4 Évolution des phases hydratées.....	125
2.4 Calcul des assemblages de phases stables	128
2.4.1 Principe de la méthode.....	128
2.4.2 Résultats.....	130
2.4.3 Comparaison avec la quantité d'eau liée et le degré d'hydratation associé	136
2.5 Étude de la solution interstitielle.....	137
2.5.1 Évolution du pH et son influence sur la concentration en calcium	137
2.5.2 Spéciation du soufre.....	140

Chapitre IV. Hydratation et propriétés de transport	145
1. Description de la microstructure	146
1.1 Évolution de la porosité totale	146
1.2 Distribution de la taille des pores.....	150
1.2.1 Analyse de la distribution de tailles d'entrée de pores par porosimétrie à intrusion de mercure	150
1.2.2 Analyse de la distribution porale par balance de sorption.....	155
1.3 Surface spécifique	156
1.4 Degré de connectivité	157
2. Évolution des propriétés de transport	158
2.1 Évolution du coefficient de diffusion effectif	159
2.2 Évolution de la perméabilité	165
3. Lien entre hydratation et microstructure	169
3.1 Lien avec la porosité totale	170
3.1.1 Description globale de l'hydratation du ciment à partir du modèle de Powers.....	170
3.1.2 Description de l'hydratation phase par phase	173
3.2 Effet de la teneur en C-S-H sur la microstructure	176
Conclusion générale	181
Bibliographie.....	185
Annexes.....	201
1. Fiche produit des ciments	202
2. Diffractogramme des ciments CEM II/A et CEM III/A	206
3. Résultats obtenus par RMN du silicium.....	208
4. Résultats obtenus par RMN de l'aluminium	210
5. Synthèse de la procédure de décomposition des spectres RMN	211
5.1. RMN de l'aluminium-27	211
5.2. RMN du silicium-29.....	216
6. Comparaison des courbes de porosimétrie à intrusion de mercure	219

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principales phases composant le clinker (Richet <i>et al.</i> , 2004).....	29
Tableau 2 : Comparaison de la composition du clinker et du laitier (Kolani, 2012 ; Taylor, 1997 ; Vanhamme, 2011).....	30
Tableau 3 : Extrait de la classification des ciments à base de clinker et de laitier.....	30
Tableau 4 : Composition des différentes phases AFm (Nonat, 2008 ; Bach, 2010).	35
Tableau 5 : Évolution du rapport CaO/SiO ₂ et Al/SiO ₂ des C-S-H en fonction du taux de substitution d'un laitier (Richardson et Groves, 1992).	36
Tableau 6 : Variation du taux de sulfure, mesuré par une électrode sélective Ag/AgCl, en fonction du taux de laitier (Angus et Glasser, 1985).	37
Tableau 7 : Composition et propriétés des quatre ciments utilisés dans cette étude.	56
Tableau 8 : Composition, en oxyde, du clinker et du laitier utilisés dans cette étude	57
Tableau 9 : Récapitulatif des méthodes utilisées pour la préparation des échantillons.	59
Tableau 10 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour la mesure de la contraction chimique de chaque dispositif.	62
Tableau 11 : Longueurs d'onde analysées pour déterminer la composition élémentaire de la solution interstitielle par ICP-optique.....	74
Tableau 12 : Résumé des techniques utilisées pour analyser la solution interstitielle.....	77
Tableau 13 : Valeurs de contraction chimique et d'eau liée calculées par le logiciel de géochimie Phreeqc et mesurées expérimentalement (essai d'hydratation accélérée).	96
Tableau 14 : Récapitulatif des paramètres de raies utilisés pour décomposer les spectres RMN de l'aluminium. Les résultats de déplacement chimique et de largeur à mi-hauteur sont donnés à +/- 0,3 ppm.	111
Tableau 15 : Comparaison de la perte de masse mesurée par ATG et calculée (à partir de la quantité d'hydrotalcite et de monocarboaluminate ou d'hémicarboaluminate de calcium) entre 310 °C et 420 °C.....	119
Tableau 16 : Récapitulatif des paramètres de raies utilisés pour décomposer les spectres RMN du silicium.	123
Tableau 17 : Ensemble des phases considérées dans le logiciel Phreeqc pour calculer un assemblage minéralogique (Haas et Nonat, 2015 ; Lothenbach <i>et al.</i> , 2012).....	129
Tableau 18 : Paramètres du modèle de Powers pour les quatre ciments.	171
Tableau 19 : Ensemble des données (volume molaire (V _m), masse molaire (M), nombre de molécules d'eau de structure et d'eau liée) utilisées pour calculer la porosité, la contraction chimique et la quantité d'eau liée à partir de l'assemblage minéralogique obtenu par le logiciel de géochimie (Balonis, 2010 ; Haas, 2012 ; Bideaux et Nicols, 2001).	174
Tableau 20 : Paramètres de l'équation $Y = A e^{BX} + C$ utilisée pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité totale.....	179
Tableau 21 : Résultat du modèle permettant de calculer le volume de phase solide.....	179
Tableau 22 : Valeur du coefficient correcteur du volume molaire des C-S-H et du volume molaire apparent des C-S-H	179

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Exemple de bilan volumique simplifié, réalisé au cours de l'hydratation d'un ciment (représentation selon le modèle de Powers).	23
Figure 2 : Bilan volumique de l'hydratation selon le modèle de Powers (Ollivier et Torrenti, 2008).	28
Figure 3 : Schématisation du principe (thermodynamique) de dissolution ($AB = A + B$) et de précipitation ($A + B = AB$) d'une phase AB. A/ Dissolution de la phase AB dans de l'eau (solution sous-saturée) ; B/ Précipitation de la phase AB dans une solution sursaturée ; C/ Dissolution/précipitation dans un système à deux composants (Nonat, 2008).	31
Figure 4 : Évolution du rapport CaO/SiO ₂ des C-S-H en fonction de la concentration en calcium et en silicium (Lothenbach et Nonat, 2015).	32
Figure 5 : Évolution de la structure des C-S-H en fonction du rapport CaO/SiO ₂ (Haas, 2012).	33
Figure 6 : Évolution du rapport H/S des C-S-H synthétisés en fonction du rapport CaO/SiO ₂ et de la méthode de séchage (rond blanc : séchage sous flux d'azote sec ; rond noir : séchage à 110 °C) (Richardson, 2014).	33
Figure 7 : Évolution de la coordinence de l'aluminium en fonction du rapport CaO/SiO ₂ . Population d'aluminium suivie par RMN (Renaudin <i>et al.</i> , 2009a).	34
Figure 8 : Représentation du diagramme de Pourbaix du soufre représentant les espèces majoritaires en fonction du pH et du potentiel redox (Pourbaix et Pourbaix, 1992).	38
Figure 9 : Évolution de la solution interstitielle d'un matériau composé d'un ciment de type CEM III/B (90 %) et de nanosilice (10 %) (Lothenbach <i>et al.</i> , 2012).	38
Figure 10 : Évolution du flux de chaleur cumulé obtenu par calorimétrie isotherme pour différents types de ciment (Kocaba, 2009)	39
Figure 11 : Évolution au cours du temps de la quantité d'anhydres et des principales phases hydratées pour un ciment contenant 60 % de nanosilice. Les phases sont quantifiées par analyse Rietveld (Lothenbach <i>et al.</i> , 2012).	40
Figure 12 : Représentation de l'équilibre de solubilité des C-S-H, C ₃ S et C ₂ S (Scrivener et Nonat, 2011).	41
Figure 13 : Simulation et comparaison expérimentale de l'évolution du degré d'hydratation pour différentes teneurs en laitier avec le modèle de Chen (Chen, 2006) (A/) et pour un ciment contenant 50 % de laitier dont le rapport e/c varie avec le modèle de Merzouki (Merzouki <i>et al.</i> , 2013) (B/).	43
Figure 14 : Simulation de la contraction chimique d'une pâte de ciment contenant 60 % de laitier à partir des composés de départ (Guillon <i>et al.</i> , 2011).	44
Figure 15 : Définition des différentes classes de pores (Richet <i>et al.</i> , 2004).	45
Figure 16 : Schéma de la structure lamellaire de la tobermorite selon le modèle de Feldman et Sereda (Sierra, 1974).	45
Figure 17 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée des pores au cours de l'hydratation pour une pâte de ciment CEM I ayant un e/c de 0,4.	46
Figure 18 : Simulation de l'évolution du degré de connectivité des pores capillaires en fonction du degré d'hydratation et de la porosité capillaire pour différents ratios e/c (Bentz, 1997). Le degré de connectivité est défini ici comme la fraction volumique des pores capillaires permettant de traverser l'échantillon. Ces résultats ont été corrélés par des essais de porosimétrie à intrusion de mercure.	46
Figure 19 : Évolution de la distribution porale au cours de l'hydratation pour une pâte de ciment Portland (A/) et une pâte de ciment contenant 70 % de laitier (B/) (Feldman, 1983).	47
Figure 20 : Représentation des différents modes de transport par diffusion (Vu, 2009).	48
Figure 21 : Évolution du coefficient de diffusion gazeux effectif du dihydrogène en fonction de la porosité totale d'une pâte de ciment séchée sous humidité relative à 3 % (gel de silice) (Vu, 2009).	50

Liste des figures

Figure 22 : Évolution du coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse du dihydrogène en fonction du degré de saturation du matériau (A/). La modification du degré de saturation est obtenue en changeant l'humidité relative par la méthode des solutions salines. Lien entre l'humidité relative et la condensation capillaire selon l'équation de Kelvin-Laplace (Mindess <i>et al.</i> , 2002 ; Vu, 2009) (B/).	50
Figure 23 : Évolution du coefficient de diffusion du chlore en fonction du diamètre critique des pores déterminé par porosimétrie à intrusion de mercure de pâte de ciment Portland et de mortier (Halamickova <i>et al.</i> , 1995).	51
Figure 24 : Évolution de la perméabilité apparente à l'argon en fonction du degré de saturation (obtenu par la méthode des solutions salines) d'un béton à base de ciment CEM I (Chen, 2011).	51
Figure 25 : Évolution de la porosité (A/) et de la perméabilité à l'oxygène (B/) pour un béton à base de ciment CEM I séché à 105 °C au cours de l'hydratation (Hassan <i>et al.</i> , 2000).	52
Figure 26 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'oxygène en fonction de l'humidité relative pour un ciment Portland (35 %), auquel on a ajouté 65 % de laitier, hydraté entre 6 et 12 mois, pour différents rapports e/c (Tuutti, 1982).	52
Figure 27 : Comparaison de la perméabilité apparente de l'oxygène, mesurée et simulée pour des pâtes de ciment composées de ciment CEM I et CEM I + 60 % de laitier séché sous vide, ayant différents rapports e/c et échéances (Wong <i>et al.</i> , 2012).	53
Figure 28 : Représentation du calorimètre isotherme (Tam Air, 2013) utilisé dans cette étude (A/) et de l'une des cellules de mesure (B/).	60
Figure 29 : Effet du comblement de la porosité sur la mesure de contraction chimique (CERILH, 1983).	61
Figure 30 : Photo de l'ensemble des dispositifs testés (A/) et exemple de fissuration du dispositif n° 2 (B/).	62
Figure 31 : Évolution du volume de contraction chimique pour une pâte de ciment CEM I ayant différents rapports eau surnageante sur ciment (A/) et pour une pâte de ciment CEM III/C ayant différentes épaisseurs (B/).	63
Figure 32 : Photo du dispositif d'hydratation accélérée.	66
Figure 33 : Influence du temps de répétition sur le spectre ²⁹ Si d'une pâte de ciment CEM I hydratée 6 mois, justifiant l'utilisation d'un temps de répétition court (2 s) dans nos expériences.	68
Figure 34 : Influence de la puissance du champ sur le spectre ²⁷ Al obtenu d'une pâte de ciment CEM III/C hydratée 3 jours.	69
Figure 35 : Plage de décomposition des principales phases composant un matériau cimentaire représentée sur le thermogramme d'un ciment CEM I (Berger, 2009 ; Collier et Milestone, 2010 ; Fazeli et Tareen, 1991 ; Haha <i>et al.</i> , 2011 ; Kanazaki, 1998 ; Klemm, 1998 ; Kök et Smykatz-Kloss, 2001 ; Maitra <i>et al.</i> , 2005 ; Meller <i>et al.</i> , 2009 ; Passaglia, 1984 ; Ramachandran <i>et al.</i> , 2002 ; Thiery, 2005 ; Villain <i>et al.</i> , 2007 ; Zhou et Glasser, 2001).	71
Figure 36 : Variation de l'absorbance en fonction de la quantité de sulfure (A/). Domaine de linéarité entre l'absorbance et la concentration en sulfure (B/).	75
Figure 37 : Évolution de la coloration en fonction de la concentration en sulfure. Il s'agit des mêmes échantillons que la Figure 36.	75
Figure 38 : Exemple de chromatogramme obtenu pour la solution d'une pâte de ciment CEM III/A hydratée 1 an.	76
Figure 39 : Représentation d'un pore recouvert par une couche d'eau.	79
Figure 40 : Évolution de la masse et de l'humidité relative au cours des cycles de désorption et sorption réalisés sur une pâte de ciment CEM III/C (A/) et représentation des isothermes de désorption/sorption.	80
Figure 41 : Cycle d'intrusion/extrusion de mercure pour une pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an.	81
Figure 42 : Schéma du principe de mesure (A/) et photo du dispositif expérimental (B/).	82
Figure 43 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la perméabilité en phase gazeuse (Dridi et Guillot, 2014).	83
Figure 44 : Représentation du maillage utilisé pour décrire les compartiments amont et aval, ainsi que l'échantillon (Dridi et Guillot, 2014).	83

Liste des figures

Figure 45 : Mesure du flux de chaleur dégagé par l'hydratation du ciment CEM I.	90
Figure 46 : Évolution du flux de chaleur par rapport à la quantité de clinker de chaque ciment.....	91
Figure 47 : Courbes de flux de chaleur cumulés pour les pâtes de ciment CEM I, CEM II/A, CEM III/A et CEM III/C. Les essais ont été arrêtés lorsque le flux de chaleur était inférieur à 0,05 mW.	91
Figure 48 : Évolution de la contraction chimique au cours du temps mesurée par la méthode dilatométrique (cf. Chapitre II, paragraphe 2.2).....	92
Figure 49 : Comparaison de l'évolution de la mesure de contraction chimique et du flux de chaleur cumulé.	93
Figure 50 : Évolution de la quantité d'eau liée mesurée par ATG et par perte au feu en fonction du temps. Les mesures ATG ont été réalisées sur un seul échantillon (sauf à 7 jours d'hydratation), tandis que les résultats par perte au feu sont une moyenne de 6 mesures.	94
Figure 51 : Comparaison de la quantité d'eau liée mesurée par ATG et perte au feu.....	95
Figure 52 : Comparaison de la quantité d'eau liée mesurée par ATG pour des pâtes de ciment curées sous eau et en sac étanche.	96
Figure 53 : Évolution du degré d'hydratation déterminé par mesure de la contraction chimique et de la quantité d'eau liée.	97
Figure 54 : Évolution des diffractogrammes de la pâte de ciment CEM I curée sous eau en fonction du temps (en jour).	98
Figure 55 : Évolution des diffractogrammes de la pâte de ciment CEM III/C curée sous eau en fonction du temps (en jour).	99
Figure 56 : Comparaison des diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I curées sous eau et en sac étanche pendant 7 jours, 28 jours et 730 jours.....	101
Figure 57 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM I curées sous eau.....	102
Figure 58 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM II/A curées sous eau.	102
Figure 59 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM III/A curées sous eau.	103
Figure 60 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM III/C curées sous eau.	103
Figure 61 : Évolution de la quantité de portlandite et de carbonate pour les pâtes de ciment curées sous eau.	104
Figure 62 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM I.	105
Figure 63 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM II/A.	106
Figure 64 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM III/A.	106
Figure 65 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM III/C.	106
Figure 66 : Représentation des gammes de déplacement chimique des différentes phases contenant de l'aluminium sur un spectre d'une pâte de ciment CEM II/A hydratée 1 an (A/). Représentation des spectres du ciment CEM I anhydre et hydraté 1 an (B/).	108
Figure 67 : Illustration de la désomation des spectres pour le ciment CEM I anhydre. Il est à noter qu'un pic de phase AFm a été rajouté car le ciment était légèrement hydraté.....	108
Figure 68 : Illustration de la forme des raies utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM III/C anhydre.	109
Figure 69 : Illustration de la forme des raies utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an.	109
Figure 70 : Représentation du spectre du ciment CEM III/C hydraté 1 an, utilisé pour isoler le signal de l'hydrotalcite et des phases AFm (A/). Spectres de la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an avec et sans lyophilisation (B/).	110
Figure 71 : Comparaison des spectres du ciment CEM III/C hydraté 365 jours et non lyophilisé avec les spectres obtenus avec des échantillons séchés et hydratés 365 jours et 730 jours.	111
Figure 72 : Exemple de décomposition des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM I et CEM III/C hydratés 1 an.	112
Figure 73 : Évolution de la répartition de l'aluminium dans les anhydres, déterminée par RMN de l'aluminium pour des pâtes de ciment curées sous eau. Les degrés d'hydratation du C ₃ A et du C ₄ AF pour les ciments CEM III/A et CEM III/C ne sont pas représentés, car la teneur de ces phases est trop faible pour être observée.....	113

Figure 74 : Évolution de la proportion molaire d'aluminium du ciment présent dans les C-A-S-H sous forme pentaédrique.....	114
Figure 75 : Évolution de la proportion molaire d'aluminium du ciment présent dans les C-A-S-H sous forme tétraédrique.	115
Figure 76 : Évolution de la quantité d'hydrotalcite ($Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$) déterminée, suivant les fiches produits, à partir de la quantité de magnésium.	116
Figure 77 : Évolution de la quantité de phases AFm.	116
Figure 78 : Évolution de la quantité d'ettringite déterminée, suivant les fiches produits, à partir de la quantité de sulfate.....	117
Figure 79 : Évolution du degré d'hydratation du MgO dans le laitier au cours du temps pour le ciment CEM III/A et CEM III/C. La quantité totale de magnésium présent dans le laitier est déduite en supposant que celle du clinker est totalement dissoute. Le ciment CEM II/A n'est pas représenté, car la quantité de magnésium provenant du laitier est inférieure à celle du clinker, ce qui rend les résultats imprécis.	118
Figure 80 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM I.....	119
Figure 81 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM II/A.....	120
Figure 82 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM III/A.....	120
Figure 83 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM III/C.....	120
Figure 84 : Évolution des spectres d'une pâte de C_3S (A/) et des ratios d'intensité des pics par rapport au pic 2 (B/).	121
Figure 85 : Évolution du spectre du ciment CEM I anhydre et hydraté 1 heure.....	122
Figure 86 : Exemple de décomposition des spectres RMN du silicium du ciment CEM I et CEM III/C hydraté 1 an.	123
Figure 87 : Évolution du degré d'hydratation du C_3S et du C_2S pour les quatre pâtes de ciment curées sous eau, déterminée par RMN du silicium.	124
Figure 88 : Évolution du degré d'hydratation de la partie silicium de la phase vitreuse du laitier, pour les trois pâtes de ciment curées sous eau, déterminée par RMN du silicium.	125
Figure 89 : Évolution, avec le temps de cure, de la quantité de C-S-H dans les pâtes de ciment hydratées.	125
Figure 90 : Évolution, avec le degré d'hydratation de la partie silicium des ciments, de la quantité de C-S-H dans les pâtes de ciment hydratées.	126
Figure 91 : Comparaison de la quantité de C-S-H obtenue par RMN, ATG et balance de sorption.....	126
Figure 92 : Évolution du rapport Q_1/Q_2 (sans $Q_{2(1A)}$) pour les quatre ciments.....	127
Figure 93 : Évolution du rapport $[Al(V)+Al(IV)]/Si$ des C-S-H.....	128
Figure 94 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM I.....	130
Figure 95 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM II/A.	131
Figure 96 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM III/A.	132
Figure 97 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM III/C. L'assemblage minéralogique pour l'essai d'hydratation accélérée du CEM III/C a été calculé en considérant que tout le calcium du laitier était dissous.....	133
Figure 98 : Évolution du degré d'hydratation des différents oxydes de la phase vitreuse du laitier du ciment CEM III/C au cours du temps.	134
Figure 99 : Évolution du degré d'hydratation de la partie aluminium et silicium du laitier.	135
Figure 100 : Évolution du degré d'hydratation de la partie calcium et magnésium du laitier.....	135
Figure 101 : Comparaison de la quantité d'eau liée calculée par le modèle avec celle mesurée par ATG. Du fait que cette grandeur est évaluée entre 105 °C et 550 °C, seules les molécules chimiquement liées (groupement hydroxyle) sont considérées pour calculer l'eau liée avec le modèle.	136

Figure 102 : Évolution des degrés globaux d'hydratation déterminée par mesure de l'eau liée et l'approche modèle/RMN.	136
Figure 103 : Évolution du pH de la solution en fonction du temps d'hydratation pour les quatre ciments étudiés.	137
Figure 104 : Évolution de la concentration en alcalins (potassium et sodium) au cours du temps.....	138
Figure 105 : Comparaison du pH mesuré et calculé par Phreeqc. Pour réaliser ce calcul, l'ensemble des concentrations en K, Na, Si, Al, Ca, SO ₄ ²⁻ et HS ⁻ est introduit dans le logiciel.....	138
Figure 106 : Évolution de la concentration en calcium, mesurée et calculée par le modèle géochimique présenté dans le Chapitre III.	139
Figure 107 : Comparaison de la concentration en calcium mesurée par ICP avec celle calculée par Phreeqc dans le paragraphe 2.4.	139
Figure 108 : Évolution du potentiel d'oxydoréduction de la solution interstitielle de la pâte de ciment CEM I.	140
Figure 109 : Évolution de la concentration en sulfure au cours du temps. La concentration en sulfure dans la solution interstitielle du ciment CEM I a également été suivie, mais cet élément n'a pas été détecté.....	141
Figure 110 : Évolution de la concentration en sulfate, sulfite et thiosulfate, mesurée par chromatographie, et en soufre total, mesuré par ICP.	142
Figure 111 : Évolution au cours du temps de la porosité totale accessible à l'eau, mesurée après un séchage de 65 °C, pour toutes les pâtes de ciment.	146
Figure 112 : Évolution au cours du temps de la porosité totale accessible à l'eau, mesurée après un séchage de 105 °C, pour toutes les pâtes de ciment.	147
Figure 113 : Évolution au cours du temps de la porosité totale accessible au mercure pour toutes les pâtes de ciment.	147
Figure 114 : Évolution de la porosité totale accessible à l'eau, mesurée après un séchage de 65 °C et 105 °C, et au mercure en fonction du degré global d'hydratation.....	148
Figure 115 : Comparaison des mesures de porosité obtenues après un séchage de 65 °C et 105 °C.	149
Figure 116 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM I.	150
Figure 117 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM II/A.	150
Figure 118 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM III/A.	151
Figure 119 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM III/C.	151
Figure 120 : Évolution des diamètres d'entrée critique des pores capillaires et des nanopores au cours de l'hydratation des matériaux.....	152
Figure 121 : Évolution de la porosité capillaire accessible au mercure au cours du temps, et du degré global d'hydratation. Le terme « porosité capillaire » correspond au volume de mercure, ramené au volume d'échantillon ayant pénétré dans les pores de 13 nm à 300 µm.	153
Figure 122 : Évolution de la nanoporosité accessible au mercure au cours du temps, et du degré global d'hydratation. Le terme « nanoporosité » correspond au volume de mercure, ramené au volume d'échantillon ayant pénétré dans les pores de 3 à 13 nm.....	154
Figure 123 : Évolution de la distribution de tailles de pores pour les pâtes de ciment CEM I et CEM III/C.	155
Figure 124 : Comparaison de la distribution de tailles de pores des pâtes de ciment CEM I, CEM III/A et CEM III/C hydratée 6 mois et 2 ans.....	155
Figure 125 : Évolution de la surface spécifique déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure. .	156
Figure 126 : Évolution de la surface spécifique déterminée par essai de désorption.	156
Figure 127 : Évolution du degré de connectivité des pores des différentes pâtes de ciment au cours du temps.	157
Figure 128 : Évolution du degré de connectivité des pores des différentes pâtes de ciment en fonction du degré global d'hydratation déterminé RMN.....	158
Figure 129 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote en fonction du temps.	159
Figure 130 : Comparaison de l'évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote.	160

Liste des figures

Figure 131 : Évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la teneur en laitier pour plusieurs échéances.	160
Figure 132 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium en fonction de la porosité mesurée à 105 °C, de la porosité capillaire et de la surface spécifique accessibles au mercure pour les quatre pâtes de ciment.	161
Figure 133 : Représentation théorique de l'évolution du coefficient de diffusion effectif sur toute la gamme de porosité.	162
Figure 134 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium en fonction de la porosité, de la porosité capillaire et de la surface spécifique accessibles au mercure, et du degré de connectivité pour plusieurs échéances.	163
Figure 135 : Représentation simplifiée de l'évolution de la microstructure en fonction du temps (axe Y) et du taux de laitier (axe X), permettant d'expliquer l'évolution du coefficient de diffusion effectif.	164
Figure 136 : Évolution de la perméabilité au cours du temps pour les différentes pâtes de ciment.	165
Figure 137 : Évolution de la perméabilité en fonction de la teneur en laitier et du temps d'hydratation.	166
Figure 138 : Évolution de la perméabilité intrinsèque en fonction du coefficient de diffusion effectif. .	166
Figure 139 : Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité totale, de la porosité capillaire et de la surface spécifique accessibles au mercure pour chaque ciment.	167
Figure 140 : Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité totale et de la porosité capillaire pour plusieurs échéances.	168
Figure 141 : Évolution de la perméabilité en fonction surface spécifique accessibles au mercure pour plusieurs échéances.	169
Figure 142 : Représentation du modèle de Powers pour les quatre ciments. Les points représentent les mesures de contraction chimique (points rouges), de porosité à 105 °C (points bleus) et d'eau liée (points noirs). Les points rouges doivent s'aligner avec le haut de la partie « eau capillaire », tandis que les points bleus et verts doivent s'aligner avec le haut de la partie « hydrates ».	172
Figure 143 : Illustration des bilans volumiques réalisés avec un modèle utilisant Phreeqc et une base de données thermodynamiques. La porosité, l'eau liée et la contraction chimique mesurées sont respectivement représentées par des points roses, bleus et un trait rouge. Les points roses et bleus doivent s'aligner avec le haut de la partie « hydrotalcite », tandis que le trait rouge doit s'aligner avec le haut de la partie « eau capillaire ».	175
Figure 144 : Évolution de la surface spécifique accessible au mercure, mesurée par porosimétrie au mercure, en fonction de la teneur en C-S-H calculée par le modèle géochimique basé sur une base de données thermodynamiques.	176
Figure 145 : Évolution de la porosité capillaire accessible au mercure avec la teneur en C-S-H calculée par le modèle basé sur un logiciel de spéciation chimique.	177
Figure 146 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium des matériaux en fonction de la teneur en C-S-H calculée par le modèle.	177
Figure 147 : Évolution de la perméabilité intrinsèque du matériau en fonction de la teneur en C-S-H calculée par le modèle.	178
Figure 148 : Évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité calculée par le modèle géochimique basé sur une base de données thermodynamiques.	178
Figure 149 : Fiche produit du CEM I.	202
Figure 150 : Fiche produit du CEM II/A.	203
Figure 151 : Fiche produit du CEM III/A.	204
Figure 152 : Fiche produit du CEM III/C.	205
Figure 153 : Évolution des diffractogrammes de la pâte de ciment CEM II/A curée sous eau en fonction du temps (en jour). E : Ettringite, MS : Monosulfoaluminate, H : Hydrotalcite, HM : Hémicarboaluminate, P : Portlandite, Gh : Ghélénite, C : Calcite, C3 : C ₃ S, C2 : C ₂ S, CA : C ₃ A, C4 : C ₄ AF, G : Gypse, An : Anhydrite.	206

Liste des figures

Figure 154 : Évolution des diffractogrammes de la pâte de ciment CEM III/A curée sous eau en fonction du temps (en jour). E : Ettringite, MS : Monosulfoaluminate, H : Hydrotalcite, HM : Hémicarboaluminate, P : Portlandite, Gh : Ghélnite, C : Calcite, C3 : C ₃ S, C2 : C ₂ S, CA : C ₃ A, C4 : C ₄ AF, An : Anhydrite.....	207
Figure 155 : Répartition de l'aluminium dans les ciments	211
Figure 156 : Illustration de la désomation des spectres pour le ciment CEM I anhydre. Il est à noter qu'un pic de phase AFm a été rajouté car le ciment était légèrement hydraté.....	212
Figure 157 : Illustration de la désomation des spectres pour le ciment CEM III/C anhydre. Il est à noter qu'un pic de phase AFm a été rajouté car le ciment était légèrement hydraté.....	212
Figure 158 : Comparaison du spectre de la pâte de ciment CEM I anhydre et hydratée 1 an.	213
Figure 159 : Illustration de la forme approximative des raies des C-A-S-H utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an.....	213
Figure 160 : Spectres de la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an avec et sans lyophilisation.....	214
Figure 161 : Illustration de la forme approximative des raies des C-A-S-H, de l'ettringite et des phases AFm utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an.....	214
Figure 162 : Représentation du spectre du ciment CEM III/C hydraté 1 an, utilisé pour isoler le signal de l'hydrotalcite et des phases AFm.....	215
Figure 163 : Décomposition du spectre RMN de l'aluminium du ciment CEM III/C hydraté 1 an.....	215
Figure 164 : Illustration des différents environnements chimiques du silicium présent dans les matériaux cimentaires (illustration sur une pâte de ciment CEM I hydratée 1 an).....	216
Figure 165 : Illustration de la désomation du spectre du ciment CEM I anhydre.....	216
Figure 166 : Comparaison du spectre du ciment CEM III/C anhydre avec celui du ciment CEM I anhydre.	217
Figure 167 : Décomposition du spectre RMN du silicium du ciment CEM III/C anhydre.....	217
Figure 168 : Décomposition du spectre RMN du silicium du ciment CEM III/C hydraté 1 an.....	218
Figure 169 : Comparaison des distributions des tailles d'entrée de pore pour les différentes pâtes de ciment hydratées 3, 180 et 365 jours.	219

RÉSUMÉ

L'utilisation de ciment à haute teneur en laitier est envisagée dans le cadre du conditionnement des déchets nucléaires. Dans ce contexte, il est nécessaire de connaître les propriétés structurales et de transport des gaz formés par la radiolyse de l'eau contenue dans cette matrice. Selon la littérature, ces propriétés sont impactées par l'ajout de laitier de haut-fourneau. L'objectif de cette thèse est de relier les processus d'hydratation des ciments au laitier aux propriétés de transport des gaz.

La première partie de cette étude est consacrée à l'étude de l'hydratation des ciments au laitier. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du silicium et de l'aluminium a été utilisée pour suivre l'évolution de la quantité des différentes phases anhydres du clinker (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) et des principaux oxydes de la phase vitreuse du laitier (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO et SO_3). La quantité de calcium dissoute provenant du laitier a, quant à elle, été déduite en comparant la quantité de portlandite $[Ca(OH)_2]$ mesurée par ATG avec celle calculée par un logiciel de spéciation chimique (Phreeqc).

Cette approche a permis de déterminer l'évolution du degré d'hydratation des principaux oxydes de la phase vitreuse du laitier dont une dissolution progressive (comparé au clinker) et incongruente (la vitesse de dissolution des différents oxydes et différente) a ainsi pu être mise en évidence. Cette plus faible réactivité du laitier a pu être mise en relation, pour un temps donné, avec la diminution de la quantité d'eau liée au ciment, de la contraction chimique et de la chaleur dégagée. La prise en compte quantitative de la dissolution des phases du clinker et des oxydes du laitier permet une description plus précise de la minéralogie.

La deuxième partie de ce travail porte sur l'évolution de la microstructure et de son influence sur les propriétés de transport en phase gazeuse (diffusion et perméabilité). L'évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote et de la perméabilité intrinsèque a été suivie au cours du temps et comparée à l'évolution de certaines grandeurs, telles que la porosité globale, le diamètre d'entrée critique, la surface spécifique et le degré de connectivité des pores.

Les résultats montrent une diminution du coefficient de diffusion effectif et de la perméabilité au cours du temps, ce qui a pu être relié, pour un même matériau, à la diminution de la porosité totale. Une réduction de ces propriétés avec la teneur croissante de laitier a également été observée. Cette baisse est liée à une diminution de la porosité capillaire et à une augmentation de la nanoporosité, due à une modification de la microstructure des C-S-H.

La dernière partie de ce projet concerne la relation entre les processus d'hydratation, la microstructure et les propriétés de transport. Dans ce but, des bilans volumiques des réactions d'hydratation ont été réalisés en considérant de façon indifférenciée ou séparée chaque phase du ciment. La prise en compte séparée des différentes phases du ciment permet d'évaluer avec une précision de 10 % la porosité totale, la teneur en eau liée et le volume de contraction chimique. Cette description permet d'expliquer les variations des propriétés de transport d'un même matériau dans la durée. Pour établir ce lien au cours du temps et pour tous les ciments, le volume apparent des C-S-H a été recalculé pour rendre compte de la microstructure de ces hydrates.

Mots-clés : hydratation, ciment au laitier, degré d'hydratation, RMN du silicium et de l'aluminium, produit d'hydratation, modélisation

ABSTRACT

Cements with high slag content are currently studied as possible candidate for nuclear waste containment materials. In this context it is important to know their microstructure and the transport properties (permeability and diffusion) of the gases that are formed by the radiolysis of the water present in this material. According to literature, these properties are strongly impacted by the addition of blast furnace slag. The aim of this work is to correlate the hydration processes of slag blended cements with their transport properties.

In the first part of this work, the hydration of the slag blended cements, for which only few results have been reported to date, has been studied. Silicon-29 and aluminium-27 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) were used to follow the variations of anhydrous phases of clinker (C_3S , C_2S , C_3A and C_4AF) and of the main oxides of the slag (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO and SO_3). The quantity of calcium dissolved from slag was deduced by fitting the quantity of portlandite [$Ca(OH)_2$] calculated by a geochemical software (PHREEQC - coupled to a thermodynamic database) with TGA measurements. Our approach enabled the evolution of the hydration degree (percentage of reacted material) of various oxides of slag to be determined. A progressive and an incongruent dissolution (the rate of dissolution of the oxides is different) of the slag is observed. The low reactivity of slag could be linked, at a hydration time, to a lower content of bound water, chemical shrinkage and heat of hydration. Quantitatively accounting for the dissolution of clinker and oxide of slag yields a more accurate description of the hydration process.

The second part of this work is focused on the microstructure evolution and its influence on the transport properties (diffusion and permeability). Time-evolution of the diffusion coefficients and the intrinsic permeability could be monitored and were then compared to that of the microstructure (global porosity, pore entry size distribution, specific surface area and the degree of connectivity).

The results showed a decrease in the diffusion coefficient and permeability over time which is due to the progressive filling of the porosity. A decrease of these parameters with the slag content increasing was also observed. This is a consequence of the diminution of the capillary porosity and augmentation of the nanoporosity resulting from changes in the microstructure of C-S-H.

The last part concerns the relation between the hydration processes, the microstructure and the transport properties. To this aim, volumetric balances of reactions involved in the hydration processes were made by considering globally or specifically the hydration of the different phases.

Accounting for the hydration of each phase of the cement allowed us to determine the global porosity, the bound water content and the chemical shrinkage with accuracy of the order of 10 %. This description allows the understanding of the transport properties variations in time for a same material

To establish this time evolutions for all the cements, the apparent volume of C-S-H was recalculated to account for the microstructure of these hydrates

Keywords: Hydration, slag blended cement, degree of hydration; silicon and aluminum Mas NMR, hydration product; modeling.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire qu'il réagit avec l'eau pour former une pâte qui, une fois durcie, s'apparente à une roche artificielle. Ce matériau solide présente les principales propriétés de stabilité et de résistance mécanique et il est couramment utilisé dans l'industrie nucléaire pour le conditionnement des déchets nucléaires. Le matériau de base des ciments actuel est le clinker (mélange d'argile et de calcaire chauffé à plus de 1 450 °C). Le taux de clinker atteint les 98 % dans les ciments Portland (ciment de référence actuellement). Pour des raisons techniques et environnementales, le clinker est de plus en plus remplacé par d'autres composés tels que les laitiers.

L'utilisation de ciment à haute teneur en laitier, tel que le ciment CEM III/C (contenant 15 % de clinker et 85 % de laitier), est envisagée pour le conditionnement de déchets nucléaires. Dans ce cadre, les colis de déchets cimentés sont susceptibles, par radiolyse de l'eau contenue dans les pores du matériau, de produire du dihydrogène gazeux. Ce travail prend place dans un projet dont l'objectif est destiné à prévoir la quantité de dihydrogène relâchée par ces colis. Cette quantité est influencée par :

- le rendement radiolytique qui dépend du débit de dose induit par la présence de déchets nucléaires et de la quantité d'eau se trouvant dans la porosité ;
- le taux de recyclage du dihydrogène. Cette molécule est susceptible d'être consommée par d'autres composés présents dans la solution interstitielle (eau porale). Le taux de recyclage est très fortement dépendant de la composition de l'eau porale ;
- la progression du dihydrogène à travers le réseau poreux du matériau. Sa vitesse est dépendante du mode de transport et du degré de saturation du matériau (taux de remplissage de la porosité par l'eau porale).

Il est donc nécessaire de connaître ces différentes grandeurs pour prédire la quantité de dihydrogène produit par le colis. Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés aux propriétés liées au matériau (quantité et composition de l'eau porale, microstructure et propriétés de transport). Ces dernières évoluent au cours des processus d'hydratation. Ce terme d'hydratation désigne les réactions ayant lieu entre l'eau et le ciment. Il s'agit plus particulièrement de la dissolution des phases anhydres du ciment au contact avec l'eau et de la formation résultante d'hydrates à l'origine de la cohésion du matériau. La nature des hydrates qui précipitent définit la quantité d'eau consommée pour leur formation (eau liée), la contraction chimique associée (différence entre le volume d'hydrates formés et le volume de réactifs (ciment et eau) nécessaires à leur formation) et la modification de la microstructure (comblement de la porosité). Le lien entre ces diverses grandeurs peut être simplement illustré par le modèle de Powers, basé sur un bilan volumique global des réactions d'hydratation (Figure 1).

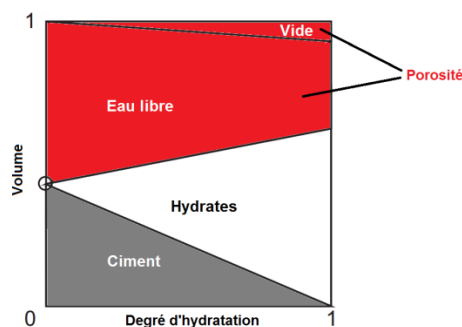


Figure 1 : Exemple de bilan volumique simplifié, réalisé au cours de l'hydratation d'un ciment (représentation selon le modèle de Powers).

Les évolutions structurales et hydriques induites ont, elles-mêmes, une influence sur les propriétés de transport. Ainsi l'acquisition des propriétés de transport et des caractéristiques microstructurales est éminemment couplée au processus d'hydratation. En effet, comme le met en avant la Figure 1, le volume poreux (et donc les propriétés de transport) est directement dépendant du degré d'hydratation des matériaux (pourcentage de matière ayant réagi)

La littérature recèle de nombreuses études traitant des processus d'hydratation et des propriétés de transport dans les ciments Portland. Cependant, l'ajout de laitier provoque une modification de ces propriétés qui sont pour la plupart peu étudiées. L'influence des laitiers est identifiable selon plusieurs aspects :

- la réactivité (degré d'hydratation du matériau). Le laitier a une réactivité beaucoup plus progressive que le clinker. En outre, plusieurs études de la littérature mettent en évidence une dissolution incongruente de la phase vitreuse du laitier (Brunet *et al.*, 2010 ; Dron et Brivot, 1980 ; Regourd, 1986) ;
- les caractéristiques chimiques. La composition du clinker est assez proche de celle du laitier et induit la formation des mêmes principaux hydrates. Néanmoins, la teneur en portlandite (l'hydratation des laitiers est généralement associée à une dissolution de la portlandite) et en hydroxalcite (les laitiers contiennent une plus grande quantité de magnésium) et la stœchiométrie des C-A-S-H (définie par le rapport Ca/Si, Al/Si et H₂O/Si) peuvent varier significativement en fonction de la teneur en laitier. Au même titre que l'assemblage minéralogique, la composition de la solution interstitielle n'évolue pas significativement avec l'ajout de laitier. Seule une diminution du pH et du potentiel redox (lié à la présence de sulfure) est constatée (Glasser *et al.*, 1988 ; Lothenbach *et al.*, 2012) ;
- les caractéristiques physiques. Les vitesses d'hydratation des différentes phases anhydres du ciment ont une très forte influence sur l'évolution de la porosité (celle-ci est progressivement comblée). De plus, l'ajout de laitier entraîne une modification de la microstructure avec l'affinement de la taille des pores et l'augmentation de la porosité totale (Berodier et Scrivener, 2015 ; Canut, 2011).

Dans un premier temps, l'objectif de ce travail est de constituer une base de connaissance sur l'évolution de certaines propriétés (minéralogie, eau porale, microstructure, taux de saturation et propriétés de transport) au cours de l'hydratation des ciments à forte teneur en laitier (très peu étudiés dans la littérature). Ces résultats seront directement utilisables pour calculer la quantité de dihydrogène produit par les colis.

Dans un second temps, l'objectif de ce travail sera de relier l'évolution des processus d'hydratation aux propriétés de transport.

Pour répondre à ces objectifs, l'hydratation des ciments au laitier sera dans un premier temps étudiée sur de courtes (quelques jours) et longues échéances (plusieurs années). Dans un second temps, nous nous intéresserons à l'évolution des propriétés microstructurales et de transport des ciments au laitier et à l'influence qu'a ce dernier sur ces propriétés. Enfin, nous terminerons ce travail en reliant les propriétés microstructurales et de transport aux processus d'hydratation.

Le programme expérimental a été établi pour réaliser ce bilan à différentes échéances (7 jours, 1 mois, 6 mois, 1 an et 2 ans) et pour des ciments commerciaux (provenant de la même cimenterie) ayant différentes teneurs en laitier (0 %, 12 %, 60 % et 80 %).

En conséquence, ce mémoire est organisé ainsi :

Le premier chapitre est dédié, après une brève description des mécanismes d'hydratation d'un ciment Portland ordinaire, à l'état des connaissances actuelles sur les ciments au laitier. Plusieurs aspects sont considérés : la minéralogie, la solution interstitielle et les vitesses de dissolution. Les différentes approches utilisées pour modéliser l'hydratation des ciments sont également présentées. Dans un second temps, les propriétés microstructurales et de transport gazeux des pâtes de ciment sont mises en avant. L'influence du laitier sur ces propriétés est étudiée.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques d'analyse et méthodologies utilisées durant ces trois années de recherche. Les protocoles mis en place pour étudier les cinétiques d'hydratation, la minéralogie, la composition de la solution interstitielle, la microstructure et les propriétés de transport sont détaillés. Les incertitudes des mesures associées à ces différentes méthodologies ont été estimées.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'hydratation des ciments au laitier. Dans un premier temps, l'hydratation des ciments au laitier est considérée de façon globale. Puis dans un second temps, le degré d'hydratation de chaque phase du clinker et des oxydes du laitier est étudié. Pour cela, une approche spécifique, impliquant des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et un logiciel de spéciation chimique, a été développée. Les données obtenues ont été introduites dans un logiciel de spéciation chimique (Phreecq) et les résultats de simulation sont ensuite comparés aux observations expérimentales en termes de quantité d'eau liée, de minéralogie et de composition de la solution interstitielle.

Le dernier chapitre de ce manuscrit traite de l'évolution des propriétés microstructurales et de transport en phase gazeuse (coefficient de diffusion effectif et perméabilité intrinsèque) au cours du temps. Les propriétés de transport déterminées sont ensuite mises en relation avec les caractéristiques microstructurales (porosité totale, porosité capillaire, surface spécifique...). Enfin, les propriétés microstructurales et de transport sont reliées à l'hydratation des pâtes de ciment en réalisant soit des bilans volumiques à l'aide de modèles d'hydratation, soit en comparant ces propriétés avec celles des C-S-H.

CHAPITRE I. ÉTAT DE L'ART

1. BILAN VOLUMIQUE DE L'HYDRATATION : LIEN ENTRE HYDRATATION ET MICROSTRUCTURE

La stratégie de cette étude pour relier les processus d'hydratation à l'évolution de la microstructure (et par la suite aux propriétés de transport) est de réaliser un bilan volumique des réactions d'hydratation. Powers et Brownyard (Powers et Brownyard, 1947) sont probablement les premiers à avoir proposé un modèle permettant de réaliser un bilan volumique des réactions d'hydratation en considérant de manière globale le ciment (Figure 2).

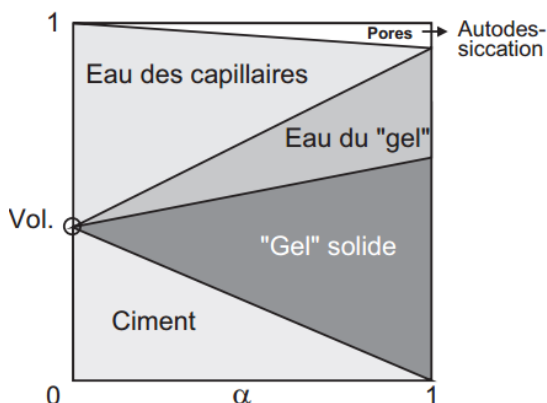


Figure 2 : Bilan volumique de l'hydratation selon le modèle de Powers (Ollivier et Torrenti, 2008). α représente le degré d'hydratation du matériau.

L'eau capillaire et le ciment réagissent pour former des hydrates (appelés « gel solide » sur la figure). L'eau ayant réagi avec le ciment est appelée « eau liée ».

Une autre partie de l'eau capillaire est absorbée à la surface des hydrates (eau du gel). Une certaine confusion peut être notée dans la littérature concernant la frontière entre « eau liée » et « eau adsorbée » dans la mesure où elle est « arbitraire ». Dans la suite de ce manuscrit le terme « eau adsorbée » désignera l'eau présente dans les nanopores. L'ensemble de ces grandeurs est décrit en fonction du degré global d'hydratation, c'est-à-dire du pourcentage de ciment qui a réagi.

Le volume de phase solide (ciment anhydre restant + hydrates formés) augmente au cours de l'hydratation, ce qui explique le comblement progressif de la porosité. Cependant, le volume des réactifs (anhydre + eau) est supérieur à celui des produits des réactions d'hydratation (les hydrates). Ce phénomène, appelé « contraction chimique » (également « contraction Le Chatelier »), provoque une désaturation du réseau capillaire si la cure du matériau s'effectue en milieu insaturé (Boivin, 1999 ; Bouasker *et al.*, 2008 ; Buil, 1979 ; CERILH, 1983 ; Costoya Fernandes, 2008 ; Gagné *et al.*, 1999 ; Justnes *et al.*, 1999 ; Le Chatelier, 1890 ; Maso, 1967 ; Rey, 1950).

Il est à noter que le modèle de Powers suppose que le volume total est constant tout au long de l'hydratation. Cependant, au très jeune âge, lorsque le matériau n'a pas encore de propriété mécanique, la contraction chimique entraîne une diminution de son volume apparent. Il s'agit du retrait endogène. Lorsque la prise a eu lieu, le retrait endogène est très limité. Ce retrait est généralement négligé puisqu'il ne représente que 1 % du volume initial de la pâte de ciment contre 7 % pour la contraction chimique (Boivin, 1999 ; Taylor, 1997).

Pour connaître, à un degré global d'hydratation donné, le volume des différentes parties du matériau, deux options sont envisageables :

1/ La première est celle utilisée par Powers et Brownyard. Elle considère de manière globale l'hydratation du ciment et suppose donc que l'évolution des différentes parties du matériau est linéaire au degré global d'hydratation. Pour appliquer cette approche, il est nécessaire de connaître les conditions initiales [rapport eau sur ciment (e/c)] et l'état final (contraction chimique, eau liée et adsorbée à hydratation complète) du matériau (Brouwers, 2004 et 2005 ; Jensen et Hansen, 2001 ; Powers, 1935 ; Powers et Brownyard, 1947). La difficulté de méthode réside dans la détermination des propriétés finales.

Elles peuvent être estimées via la réalisation de calcul de spéciation chimique à hydratation complète ou de façon expérimentale. La détermination expérimentale de ces paramètres est réalisée à hydratation complète ou est basée sur l'extrapolation à partir de degrés d'hydratation inférieurs.

Ce modèle permet d'estimer rapidement des données opérationnelles telles que la porosité ou l'eau liée (Brouwers, 2004 ; Jensen et Hansen, 2001). Cependant, les matériaux cimentaires sont composés de plusieurs phases dont les vitesses d'hydratation sont différentes, ce qui rend les grandeurs, telles que la porosité, non linéaires au degré global d'hydratation. Ce constat est d'autant plus vrai dans le cas des ciments composés.

2/ La deuxième approche consiste à décrire séparément chacune des phases anhydres et hydratées. L'évolution de la quantité de ces phases peut être obtenue par simulation ou de façon expérimentale. À partir des volumes molaires de chacune des phases considérées, il est possible d'estimer un volume total, le volume poreux (et donc la porosité), la contraction chimique...

Cette dernière approche semble la plus à même de relier les processus d'hydratation à la microstructure des matériaux et aux propriétés de transport. Pour réaliser ce lien, il est donc nécessaire :

- de s'intéresser aux processus d'hydratation des ciments au laitier (paragraphe 2) ;
- de savoir qu'elles sont les différentes grandeurs permettant de caractériser la microstructure et comment les relier au processus d'hydratation (paragraphe 3) ;
- de connaître les différents modes de transport en phase gazeuse et les facteurs microstructuraux influençant ces propriétés (paragraphe 4).

2. HYDRATATION DES CIMENTS

2.1 LES CIMENTS

Le clinker, synthétisé pour la première fois par Louis Vicat en 1818 (Baron et Sauterey, 1993), est aujourd'hui le composant de base des ciments industriels. C'est le cas du ciment Portland (également nommé CEM I - Tableau 3) qui en contient 98 %.

Le clinker est composé de quatre phases cristallines, dont la proportion varie d'un ciment à l'autre (Tableau 1).

Tableau 1 : Principales phases composant le clinker (Richet *et al.*, 2004).

Nom	Formule chimique	Notation cimentière	Proportion
Silicate tricalcique ou alite	Ca_3SiO_5	C_3S	60 % – 65 %
Silicate bicalcique ou bélite	Ca_2SiO_3	C_2S	20 % – 25 %
Aluminate tricalcique ou célite	$3 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	8 % – 12 %
Alumino-ferrite tétracalcique	$4 \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	8 % – 10 %

Une fois fabriqué, le clinker est ensuite broyé afin d'obtenir une poudre. Du sulfate de calcium est également ajouté lors de cette étape. Ce composé appelé « régulateur de prise » a pour fonction d'éviter le raidissement du matériau cimentaire lors de l'hydratation, dû à la forte réactivité des aluminates en absence de sulfate de calcium.

Pour des raisons techniques et environnementales, le clinker est de plus en plus remplacé par d'autres composés tels que le laitier. Le laitier de haut-fourneau (LHF) est un sous-produit de l'industrie sidérurgique. Il est obtenu lors de la fabrication de la fonte pendant l'étape de séparation des oxydes de fer et de la gangue qui est l'élément stérile du minerai (Sidérurgie générale, 1975). À la sortie du haut-fourneau, le laitier est brutalement refroidi, le plus souvent par granulation (pulvérisation de jets d'eau sous pression), pour avoir la plus grande quantité de phase vitrifiée. Le laitier est ensuite broyé en même temps ou séparément du clinker.

Rappelons que, les laitiers de haut-fourneau étant des résidus de l'industrie sidérurgique, leur composition et leur structure dépendent beaucoup de leur provenance (haut-fourneau et minerai utilisé).

Bien que d'origines différentes, les laitiers sont composés par les mêmes oxydes principaux que le clinker (cf. Tableau 2).

Tableau 2 : Comparaison de la composition du clinker et du laitier (Kolani, 2012 ; Taylor, 1997 ; Vanhamme, 2011).

Composé	Laitier de haut-fourneau	Clinker
CaO (% massique)	38 – 44	60 – 70
SiO ₂ (% massique)	32 – 37	19 – 25
Al ₂ O ₃ (% massique)	10 – 16	2 – 9
MgO (% massique)	3 – 8	0 – 3
Autres oxydes (% massique)	< 1	< 1

Ces deux composés sont chimiquement proches. La principale différence provient de la teneur plus importante d'alumine, de silice et de magnésie dans le laitier. À l'inverse, le clinker contient environ deux fois plus de chaux.

Par ailleurs, la structure du laitier est très différente de celle du clinker. En effet, le laitier contient une grande quantité de phases amorphes. Les éléments constitutifs du verre de laitier peuvent être classés selon plusieurs catégories (Warren et Biscoe, 1938) :

- les ions formateurs de réseau tels que le silicium. Les unités SiO₂ constituent la structure du verre ;
- les ions modificateurs de réseau et compensateurs de charges comme le potassium, le sodium, le calcium... Ces composés entraînent des ruptures des chaînes silicatées ou permettent de compenser les charges des ions formateurs de réseau. Les liaisons qu'ils établissent avec les ions oxygène (des silicates) sont essentiellement ioniques ;
- les ions intermédiaires. Il s'agit de l'aluminium et du titane. Suivant leur coordination, ils sont soit formateurs, soit modificateurs de réseau.

Les ions modificateurs (voire intermédiaires) sont susceptibles d'être dissous plus rapidement puisqu'ils ne font pas partie du réseau.

Le verre de laitier est qualifié de « verre inversé », car il est composé de nombreux oxydes modificateurs de réseau qui forment une structure très fragmentée (Van Rompaey, 2006).

Dans la phase cristalline, il est possible d'identifier par diffraction des rayons X la méilélite (solution solide d'akermanite et de gehlénite), la larnite, la monticellite, la rankinite, la pseudowollastonite, l'oldhamite (Hewlett, 2003 ; Van Rompaey, 2006).

La norme EN 197-1 (Norme EN 197-1, 2001) classe les ciments suivant le taux de substitution du clinker. Le Tableau 3 présente une partie de cette classification.

Tableau 3 : Extrait de la classification des ciments à base de clinker et de laitier selon la norme EN 197-1 (Norme EN 197-1, 2001).

Type de ciment	Notation du produit	Composition (% en masse*)													
		Constituants majeurs										Constituants additionnels majeurs			
		Clinker	LHF	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres Volantes		Shale brûlé	Calcaire					
					naturelle	naturellement calcinée	siliceuse	calcaire		L	LL				
K	S	D**	P	Q	V	W	T	L	LL						
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Ciment Portland composite***	CEM II/A-M	80-88	12-20										0-5	
		CEM II/B-M	65-79	21-35										0-5	
CEM III	Ciment de haut-fourneau	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5

* Les valeurs dans le tableau se réfèrent à la somme des constituants et additionnels majeurs.

** La proportion de fumée de silice est limitée à 10%.

*** Dans les ciments Portland composites CEM II/A-M et CEM II/B-M et dans les ciments composites CEM V/A et CEM V/B, les constituants majeurs autres que le clinker devront être déclarés par désignation du ciment.

Dans la suite de ce travail, ces notations seront reprises pour nommer les différents ciments.

2.2 LA THERMODYNAMIQUE DE L'HYDRATATION

Le terme « hydratation » désigne l'ensemble des réactions chimiques qui interviennent lorsque le ciment anhydre est mis en contact avec de l'eau : dissolution des phases anhydres et précipitation d'hydrates. Ces réactions chimiques sont régies par les équilibres de solubilité des différentes phases qu'il est possible de former, comme l'illustre la Figure 3.

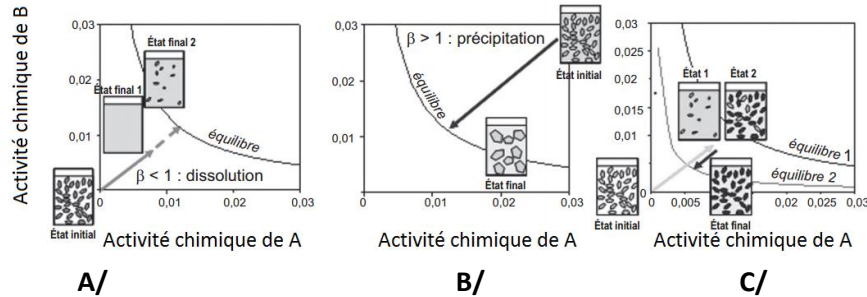


Figure 3: Schématisation du principe (thermodynamique) de dissolution ($AB = A + B$) et de précipitation ($A + B = AB$) d'une phase AB. A/ Dissolution de la phase AB dans de l'eau (solution sous-saturée) ; B/ Précipitation de la phase AB dans une solution sursaturée ; C/ Dissolution/précipitation dans un système à deux composants (Nonat, 2008).

Dans le cas A/, une espèce AB est ajoutée dans une solution sous-saturée par rapport à la solubilité de ce composé, ce qui provoque sa dissolution. Deux cas de figure peuvent alors se présenter :

- il n'y a pas suffisamment de composés AB pour atteindre l'équilibre de solubilité de cette phase. La concentration en solution de A et B correspondra à la quantité de AB ajoutée ;
- la quantité du composé AB est suffisante pour atteindre l'équilibre de solubilité. La concentration en solution de A et de B est imposée par l'équilibre de solubilité de la phase AB :

$$K = (A) \times (B) \quad \text{Équation 1}$$

avec K, la constante de solubilité de la phase AB, et (X_i) , l'activité chimique du composé X_i en solution.

Pour le cas B/, la phase AB est ajoutée dans une solution sursaturée. Dans ce contexte, il n'est pas possible de dissoudre davantage le composé AB. Cependant, pour minimiser l'énergie interfaciale du système, les petits grains auront tendance à se dissoudre au profit de plus gros grains.

Dans la configuration C/, deux phases (AB et AB-H₂O), sont susceptibles d'exister en équilibre avec la même solution. Il peut s'agir par exemple d'un anhydre (décrit par l'équilibre 1) et d'une forme hydratée (décrit par l'équilibre 2). L'ajout de l'anhydre dans de l'eau provoque sa dissolution, ce qui augmente la concentration de l'espèce A et B. Lorsque ces concentrations sont suffisantes pour atteindre l'équilibre 2, la phase hydratée précipite. Sa présence empêche les concentrations de A et B d'atteindre l'équilibre 1. La phase anhydre sera donc entièrement dissoute.

Ces cas simplifiés illustrent les processus de dissolution des phases anhydres et de précipitation des hydrates mis en jeu lors de l'hydratation d'un matériau cimentaire. Il est à noter que ces réactions d'hydratation se produisent à une certaine vitesse, qui dépend notamment de la température, du degré de saturation β (écart entre le système et l'équilibre) et de l'étendue des surfaces réactives...

2.3 HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

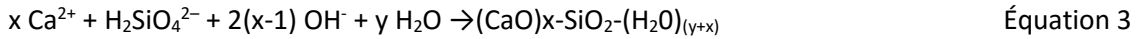
2.3.1 Hydratation des silicates de calcium

2.3.1.1 Description des réactions chimiques

L'alite (Ca_3SiO_5) est le principal composé du clinker et l'une des phases les plus solubles. Sa dissolution produit des ions Ca^{2+} et HO^- en solution, ce qui augmente très rapidement le pH :



Des silicates de calcium hydratés (CaO-SiO₂-H₂O ou C-S-H en notation cimentaire) et de la portlandite [Ca(OH)₂] précipitent lorsque la solution devient sursaturée par rapport à leur solubilité :



L'équation bilan de l'hydratation de l'alite s'écrit en notation cimentaire :



Les C-S-H sont moins solubles que la portlandite, ils se forment dès la mise en contact avec l'eau. Il s'agit du composé majoritaire dans une pâte de ciment Portland. Une description plus approfondie des C-S-H est donnée en paragraphe 2.3.1.2.

La bélite (CaO₂SiO₂) s'hydrate de manière identique au C₃S. Cependant, la quantité de calcium engagée dans les réactions est moins importante. L'équation bilan devient :



2.3.1.2 Les C-S-H

Système CaO-SiO₂-H₂O

La phase liante des matériaux cimentaires est constituée de C-S-H dont la stœchiométrie est définie par le rapport Ca/Si et H₂O/Si. Ces rapports dépendent de plusieurs facteurs, tels que la température (modification des constantes d'équilibre) et la concentration en calcium et silicium en solution, définie par la constante de solubilité (Figure 4).

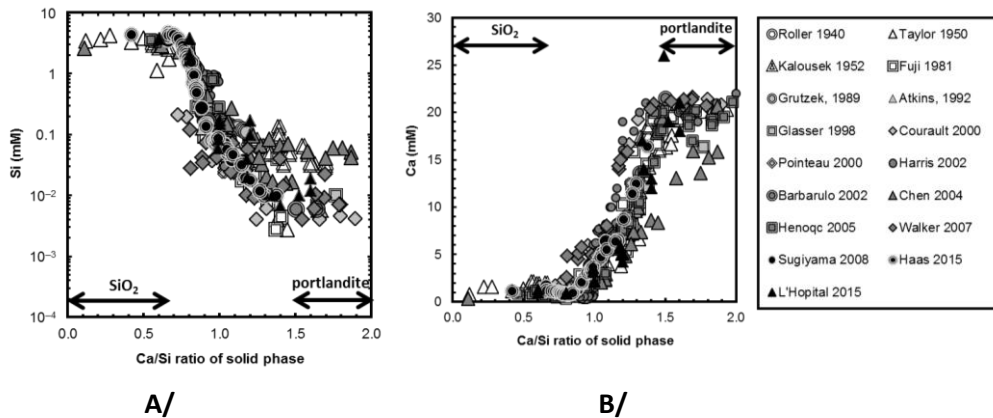


Figure 4 : Évolution du rapport CaO/SiO₂ des C-S-H en fonction de la concentration en calcium et en silicium (Lothenbach et Nonat, 2015).

Plus la concentration en calcium est importante (ou plus celle en silicium est faible), plus le rapport Ca/Si des C-S-H sera conséquent. Ce rapport est compris entre 0,7 et 1,7. Ces deux bornes sont respectivement imposées par la solubilité de la silice amorphe et de la portlandite (Lothenbach et Nonat, 2015). Ces importantes variations du Ca/Si peuvent être décrites, d'une part, par l'existence de trois C-S-H qui ont une solubilité propre [Ca₄H₄Si₅O₁₆, Ca₂H₂Si₂O₇, Ca₆(HSi₂O₇)₂(OH)₂] et, d'autre part, par l'adsorption ou la désorption de calcium et de silicium sur la surface de ces C-S-H. Des analyses par RMN du silicium confortent cette description structurale des C-S-H (Figure 5).

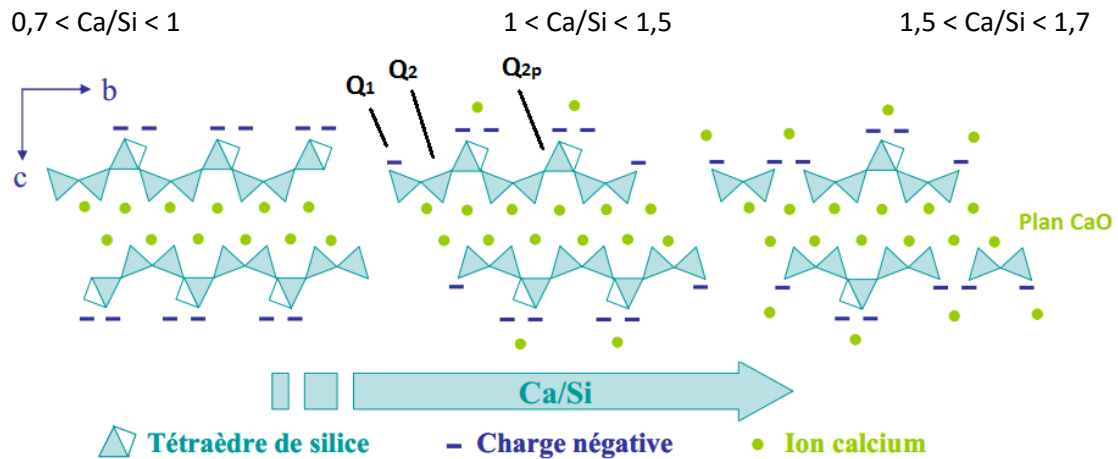


Figure 5 : Évolution de la structure des C-S-H en fonction du rapport CaO/SiO₂ (Haas, 2012).

Les C-S-H sont des chaînes silicates coordonnées autour d'un double plan CaO. L'ensemble forme un feuillet. L'enchaînement de motifs de « dreierketten » (motif de trois tétraèdres de silice dont deux non pontants) constitue les chaînes silicatées. Plusieurs environnements chimiques du silicium peuvent être mis en évidence dans un ciment Portland (Cong et Kirkpatrick, 1996a et 1996b ; Klur, 1996 ; Lecoq, 1993 ; Lothenbach et Nonat, 2015 ; Nonat, 2004 ; Nonat et Lecoq, 1998 ; Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009a et 2009b ; Richardson, 2000 ; Skibsted *et al.*, 1995 ; Taylor, 1997) :

- les tétraèdres non pontants (Q₂, où Q désigne le tétraèdre, et le chiffre, le nombre de connexion) : il s'agit de silicates qui partagent deux atomes d'oxygène avec la couche CaO et deux autres atomes d'oxygène avec d'autres silicates (pour poursuivre la chaîne) ;
- les tétraèdres pontants (Q_{2p} et Q₃) : dans ce cas, un tétraèdre de silicates partage un atome d'oxygène avec deux silicates voisins non pontants. Son troisième atome d'oxygène est un groupement silanol et son quatrième est relié soit à un autre plan CaO (Q_{2p}), soit à un autre tétraèdre pontant (Q₃) ;
- les tétraèdres de bout de chaîne (Q₁) : ces derniers partagent deux de leurs atomes d'oxygène avec la couche CaO et un seul autre tétraèdre de silicium.

Les variations du rapport CaO/SiO₂ ont une influence sur le ratio H₂O/SiO₂ des C-S-H. En effet, le rapport H₂O/Si augmente avec le ratio Ca/Si (Figure 6), mais la quantité d'eau présente par unité de C-S-H reste quant à elle relativement constante.

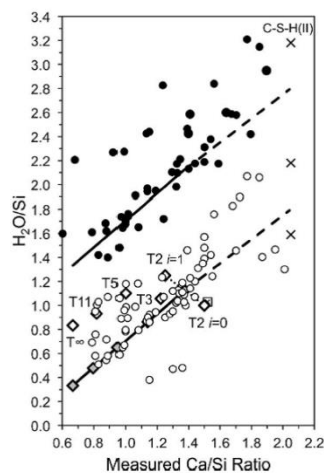


Figure 6 : Évolution du rapport H/S des C-S-H synthétisés en fonction du rapport CaO/SiO₂ et de la méthode de séchage (rond blanc : séchage sous flux d'azote sec ; rond noir : séchage à 110 °C) (Richardson, 2014).

Il est à noter que le rapport H_2O/Si est une donnée complexe à mesurer, car il est difficile de différencier l'eau contenue dans les nanopores (qui ne fait pas partie du H_2O/Si) et l'eau de structure. Le résultat obtenu est donc très fortement dépendant de la méthode de séchage. En effet, pour un C-S-H ayant un rapport CaO/SiO_2 de 1,7, le rapport H_2O/Si peut varier de 1,3 (séchage sous flux d'azote) à 2,6 (séchage à 110 °C) suivant la technique de mesure.

Système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$

L'aluminium présent dans la solution interstitielle peut être incorporé dans les C-S-H. Dans ce cas-là, les C-S-H sont appelés « C-A-S-H ». Comme pour le rapport CaO/SiO_2 , le rapport Al_2O_3/SiO_2 est directement dépendant de la concentration en aluminium dans la solution interstitielle ; le taux d'aluminium dans les C-A-S-H augmente avec la concentration en solution (Lothenbach et Nonat, 2015).

La RMN de l'aluminium met évidence trois environnements chimiques différents pour cet élément (Andersen *et al.*, 2003 et 2006 ; Faucon *et al.*, 1999 ; Lothenbach et Nonat, 2015 ; Renaudin *et al.*, 2009a ; Skibsted *et al.*, 1993) :

- pentaédrique (Al_V) : la nature de la phase incorporant cet élément n'est pas clairement identifiée, mais elle serait présente dans l'interfeuillelet (Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009a) ;
- hexaédrique (Al_{VI}) : l'aluminium hexaédrique est présent dans l'interfeuillelet des C-S-H, dans les phases AFm et dans le « troisième aluminat hydraté » [phase amorphe qui pourrait correspondre à une couche de phase AFm présente dans l'interfeuillelet (Andersen *et al.*, 2006 ; Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009a)].
- tétraédrique (Al_{IV}) : l'aluminium tétraédrique se substitue au silicium des sites Q_2 , Q_{2p} et Q_3 . La substitution en site Q_2 n'est observée que pour des ratios CaO/SiO_2 supérieurs à 0,95 (Pardal *et al.*, 2012). Ce type de remplacement reste cependant faible (environ 3 %), même pour des C-S-H ayant un ratio CaO/SiO_2 de 1,7 (Pardal *et al.*, 2012). Par conséquent, pour des ratios CaO/SiO_2 élevés, la substitution de l'aluminium s'effectue essentiellement dans les sites Q_{2p} ; lorsque le ratio CaO/SiO_2 augmente, la proportion d'aluminium tétraédrique diminue du fait de la dépolymérisation des chaînes silicatées (Figure 7).

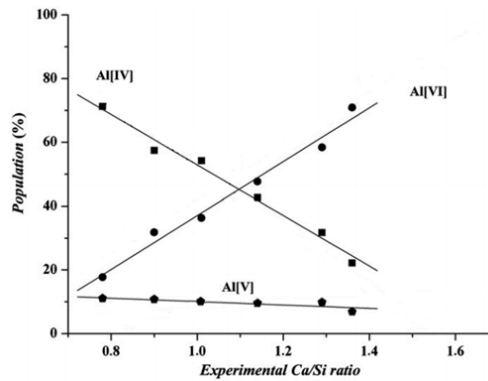


Figure 7 : Évolution de la coordinence de l'aluminium en fonction du rapport CaO/SiO_2 . Population d'aluminium suivie par RMN (Renaudin *et al.*, 2009a).

La quantité d' $Al(V)$ reste relativement constante quel que soit le ratio CaO/SiO_2 du C-S-H. L'aluminium octaédrique évolue de façon inverse à l'aluminium tétraédrique (dans les C-S-H).

Modélisation

La définition de la stœchiométrie des C-S-H est primordiale dans les modèles d'hydratation, dans la mesure où il s'agit de la phase majoritaire. En effet, suivant les rapports H_2O/Si , Ca/Si ou Al/Si considérés dans le modèle, certaines grandeurs telles que l'eau liée ou la quantité de portlandite peuvent être fortement modifiées.

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire l'évolution de la stœchiométrie des C-S-H en fonction de la composition de la solution interstitielle. Ces modèles sont basés sur :

- de simples observations expérimentales (Fujii et Kondo, 1981 ; Glasser *et al.*, 1987) ;
- la définition de plusieurs C-S-H de composition différente (Blanc *et al.*, 2010) ;
- l'existence de plusieurs solutions solides de C-S-H (Kulik, 2011) ;
- la sorption de calcium, silicium et d'autres ions dans les C-S-H (Haas et Nonat, 2015).

Cette dernière approche, basée sur les réactions de surface, sera privilégiée dans ce projet, car la surface développée par les C-S-H est très importante. Trois formes de C-S-H sont prises en compte : $\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}$, $\text{Ca}_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_6(\text{HSi}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_2$. La diminution du rapport Ca/Si est décrite par la formation de silicates pontants, tandis que son augmentation est due à la complexation de calcium à la surface des silanols. L'incorporation d'autres ions tels que l'aluminium peut également être considérée. Une description plus approfondie de ce type de modèle est réalisée dans le Chapitre III.

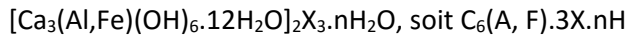
2.3.2 Hydratation des aluminates de calcium

La dissolution du C_3A , C_4AF et du sulfate de calcium (régulateur de prise) entraîne une augmentation de la concentration en aluminium, en sulfate et en fer dans la solution interstitielle.

Comme pour les phases silicatées, la nature des hydrates qui précipitent dépend de leur solubilité. Il faut cependant noter que, pendant leur hydratation, les matériaux cimentaires ne sont pas des systèmes à l'équilibre. Il peut donc y avoir un décalage entre les phases qui devraient théoriquement précipiter et celles qui sont observées (Lothenbach *et al.*, 2012). La nature des phases formées est également dépendante des cinétiques de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates.

Dans un système « ciment Portland », les principales phases aluminates qui sont observées peuvent être classées selon trois principales familles :

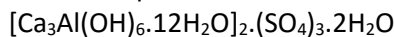
1/ Les phases AFt (pour Al_2O_3 - Fe_2O_3 - trisubstitués). Une espèce chimique fait partie des AFt si elle correspond à cette formule :



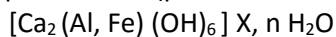
avec X désignant un anion monovalent ou un demi-anion divalent.

L'hydrate le plus abondant répondant à ce critère est l'ettringite. Elle est facilement reconnaissable par sa structure aciculaire à base hexagonale (en forme d'aiguille).

Sa formule chimique est :



2/ Les phases AFm (pour Al_2O_3 - Fe_2O_3 - monosubstitués) dont la formule chimique peut s'écrire :



où X désigne un anion monovalent ou un demi-anion divalent.

La structure des phases AFm est similaire à celle de la portlandite. Des ions aluminium substituent le calcium. L'excès de charge peut être compensé par des ions hydroxyles (dans le cas d'un mélange binaire, de type $\text{C}_3\text{A-H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_4\text{AF-H}_2\text{O}$) ou par d'autres contre-ions comme les sulfates provenant notamment du régulateur de prise (cf. Tableau 4).

Tableau 4 : Composition des différentes phases AFm (Nonat, 2008 ; Bach, 2010).

Composition chimique	Composition des feuilletts	Composition de l'interfeuillet
$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_{13}\text{H}_{16}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{Al}(\text{HO})_4^-, \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{Al}(\text{HO})_4^-, \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{26}\text{H}_{38}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{HO}^-, 4 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_{20}\text{H}_{26}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{HO}^-, \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SO}_{22}\text{H}_{12}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$0,5 \text{ SO}_4^{2-}, \text{H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{N}_2\text{O}_{22}\text{H}_{10}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	NO_3^-
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_{16}\text{H}_{10}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	Cl^-
$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{CO}_{20}\text{H}_{11}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$0,5 \text{ CO}_3^{2-}, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$
$\text{Ca}_{3,5}\text{Al}_2\text{C}_{0,5}\text{O}_{19,5}\text{H}_{11}$	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$0,5 \text{ CO}_3^{2-}, 0,5 \text{ H}_2\text{O}$
C_2ASH_8	$[2 \text{ Ca}, \text{Al}(\text{HO})_6, 2 \text{ H}_2\text{O}]^+$	$\text{AlSiO}_3(\text{OH})_2^-, 2 \text{ H}_2\text{O}$

3/ Les hydrogrenats $[Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}]$. La valeur de « x » dépend de la concentration en silicium dans la solution interstitielle. On parle d'hydrogrossulat ($x = 0$), d'hibschite ($0 < x < 1,5$) et de katoïte ($1,5 < x < 3$).

Le fer (Fe^{3+}) présent en solution substitue généralement l'aluminium qui se trouve dans les phases AFt et AFm. Le fer non incorporé précipite sous forme d'hydroxyde de fer (Nonat, 2008).

2.4 HYDRATATION DES CIMENTS AU LAITIER

Le laitier ayant une composition chimique proche du clinker, les mêmes principaux hydrates sont susceptibles de se former : C-S-H, phases AFm (monosulfoaluminate de calcium, mono/hémicarboaluminate de calcium) et ettringite (Darquennes, 2009 ; Luke et Lachowski, 2008 ; Taylor *et al.*, 2007 et 2010 ; Vanhamme, 2011 ; Whittaker *et al.*, 2014).

Malgré cette proximité chimique, l'hydratation de laitier seul ne peut pas conduire à la formation de portlandite et de C-S-H ayant un rapport CaO/SiO₂ de 1,7 (C-S-H les moins solubles). En effet, le laitier ne contient pas suffisamment de calcium (Taylor, 1997). Lorsqu'il est mélangé avec du clinker, l'hydratation du laitier provoque la dissolution de la portlandite (produite au cours de l'hydratation du clinker) pour apporter le calcium manquant au C-S-H et pour qu'il ait un rapport CaO/SiO₂ égale à 1,7. Plusieurs études mettent en évidence une persistance de la portlandite, même après une importante durée d'hydratation [20 ans (Luke et Lachowski, 2008 ; Taylor *et al.*, 2010)]. En effet, Luke *et al.* (Luke et Lachowski, 2008) mesurent une teneur en portlandite de 18 % pour une pâte de ciment contenant 30 % de laitier (contre 30 % pour le ciment Portland), ce qui est normal puisque le ratio CaO/SiO₂ du ciment de départ est de 2,4. Taylor *et al.* (Taylor *et al.*, 2010) mesurent également de la portlandite après 20 ans d'hydratation pour des teneurs en laitier allant jusqu'à 90 % (rapport CaO/SiO₂ du ciment = 1,2).

Lorsque la portlandite est totalement consommée, le ratio CaO/SiO₂ des C-S-H est susceptible de diminuer, ce qui facilite l'incorporation d'aluminium dans les C-S-H (Lothenbach et Nonat, 2015). Richardson et Groves. (Richardson et Groves, 1992) ont déterminé les rapports CaO/SiO₂ et Al/SiO₂ en fonction de la teneur en laitier hydraté de différents ciments hydratés pendant 14 mois (Tableau 5).

Tableau 5 : Évolution du rapport CaO/SiO₂ et Al/SiO₂ des C-S-H en fonction du taux de substitution d'un laitier (Richardson et Groves, 1992).

% de laitier dans le liant	C/S	A/S
0	1,76	0,027
10	1,89	0,020
25	1,78	0,032
50	1,55	0,050
66,7	1,43	0,065
75	1,37	0,065
83,3	1,38	0,075
90	1,28	0,075
100	1,14	0,095

Cette incorporation est facilitée par une teneur en aluminium, plus grande dans les laitiers que dans le clinker.

D'autres phases telles que de l'hydrotalcite (Bernal *et al.*, 2014 ; Collier et Milestone, 2010 ; Harrisson *et al.*, 1987 ; Lothenbach *et al.*, 2011 ; Wang et Scrivener, 1995) et de la strätlingite (Chen, 2006) peuvent également être observées.

2.5 COMPOSITION DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE

La solution interstitielle correspond à l'eau évaporable d'une pâte de ciment. Sa composition dépend des éléments dissous et précipités. Dans la mesure où le clinker et le laitier ont une composition chimique proche, il y a peu de différence entre un ciment Portland et un ciment au laitier. Les principales espèces ioniques présentes en solution sont les alcalins, les sulfates, les ions hydroxydes et le calcium. La concentration de ces espèces est contrôlée, à l'exception notable des alcalins, par les phases les plus solubles contenant ces éléments ; généralement, les concentrations en Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} et Ca^{2+} sont respectivement imposées par l'hydrotalcite, le monocarboaluminate, l'ettringite et la portlandite (Atkins *et al.*, 1992 ; Lothenbach *et al.*, 2008).

Dans un ciment Portland, le pH mesuré est généralement compris entre 13 et 13,5 (Andersson *et al.*, 1989 ; Angus et Glasser, 1985 ; Taylor, 1997) du fait de la présence des alcalins (dont la charge est compensée par des ions hydroxydes). Le pH de la solution interstitielle dans les ciments au laitier est généralement plus faible que dans le cas d'un ciment Portland. Plusieurs raisons peuvent être avancées pour expliquer cette différence :

- la teneur en alcalin dans le laitier est plus faible que dans le clinker ;
- la quantité d'eau capillaire, à une échéance donnée, est généralement plus importante dans les ciments au laitier (du fait d'une plus faible réactivité) ce qui diminue la concentration en alcalins ;
- une partie des alcalins sont adsorbée à la surface des C-S-H. Cette adsorption est favorisée par la diminution du rapport Ca/Si de ces hydrates.

Les alcalins (sodium, potassium) sont rapidement dissous et ne sont pas en équilibre avec une phase minérale (car leur concentration n'est pas suffisante), ce qui explique que leur concentration est maximale dès 1 jour d'hydratation et qu'elle évolue peu dans le temps (Gruskovnjak *et al.*, 2006 ; Lothenbach *et al.*, 2012).

Notons que, en présence de portlandite, une augmentation du pH, se traduit par une diminution de la concentration en calcium comme le met en évidence l'équation de solubilité de cet hydrate :

$$K_{\text{portlandite}} = a(Ca^{2+}) a(OH^-)^2 \quad \text{Équation 7}$$

avec $K_{\text{portlandite}}$, la constante d'équilibre de la portlandite et $a(X)$, l'activité de l'espèce X.

La principale différence entre la composition de la solution interstitielle d'un ciment Portland et celle d'un ciment au laitier provient de son potentiel d'oxydoréduction, qui est réducteur en présence de laitier. Glasser *et al.* (Glasser *et al.*, 1988) relie cette diminution du potentiel à la présence de sulfure dans la solution interstitielle (Tableau 6).

Tableau 6 : Variation du taux de sulfure, mesuré par une électrode sélective Ag/AgCl, en fonction du taux de laitier (Angus et Glasser, 1985).

CEM I (%)	Laitier (%)	Potentiel redox (mV – Électrode au calomel)	Concentration en sulfure (mg/l)
100	0	82	0
75	25	79	-
50	50	68	12
25	75	35	6
15	85	- 240	120
10	90	- 269	110
5	95*	- 330	1 000
2,5	97,5*	- 259	1 100

*0,5 % de $Ca(OH)_2$ a été ajouté.

Les auteurs montrent que plus le taux de laitier est important, plus le potentiel d'oxydoréduction est faible. Ce potentiel atteint une valeur de - 330 mV/calomel (- 345 mV Ag/AgCl) pour un ciment contenant 95 % de laitier (Tableau 6). D'autres auteurs (Andersson *et al.*, 1989 ; Glasser *et al.*, 1988 ; Gruskovnjak *et al.*, 2008 ; Lothenbach *et al.*, 2012) obtiennent des potentiels compris entre - 227 mV et - 600 mV (électrode de référence Ag/AgCl). Le potentiel d'une pâte de ciment Portland est généralement positif (Glasser *et al.*, 1988) mais il peut être légèrement négatif dans le cas d'une pollution ou si du sulfate de fer a été ajouté dans le ciment.

Ce potentiel fortement réducteur est caractérisé par une spéciation du soufre (cf. Figure 8).

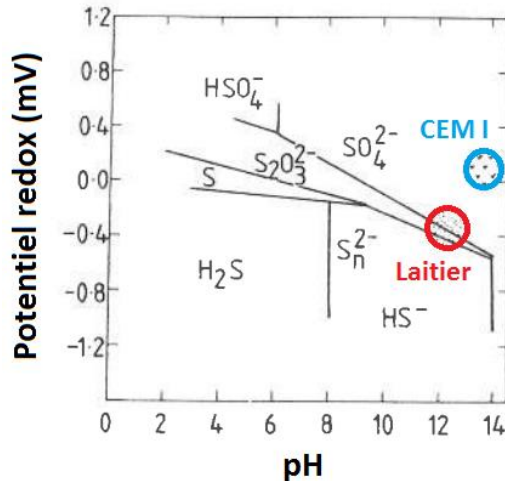


Figure 8 : Représentation du diagramme de Pourbaix du soufre représentant les espèces majoritaires en fonction du pH et du potentiel redox (Pourbaix et Pourbaix, 1992).

Ainsi, il est possible d'identifier plusieurs espèces de soufre réduit allant du thiosulfate (+IV) au sulfure (- II).

Les travaux de Lothenbach *et al.* (Lothenbach *et al.*, 2012) illustrent cette spéciation au cours du temps pour un ciment CEM III/B (34 % de laitier) mélangé avec 10 % de nanosilice (cf. Figure 9).

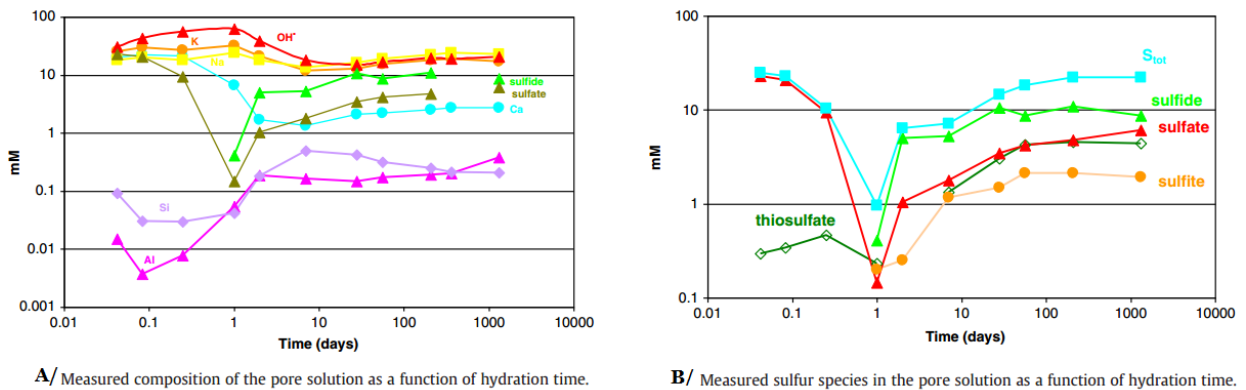


Figure 9 : Évolution de la solution interstitielle d'un matériau composé d'un ciment de type CEM III/B (90 %) et de nanosilice (10 %) (Lothenbach *et al.*, 2012).

Les principales espèces de soufre mises en évidence sont les sulfates, les thiosulfates, les sulfites et les sulfures. Nous pouvons également constater que la concentration totale en soufre chute au bout de 1 jour d'hydratation (disparition du gypse), puis augmente à nouveau jusqu'à une valeur stable, ce qui est dû à la diminution du pH (Figure 9). Le système n'évolue pratiquement plus à partir de 100 jours d'hydratation. Il est à noter que ce système (ciment CEM III/B + nanosilice) n'est cependant pas directement comparable aux matériaux étudiés dans cette thèse. En effet, la nanosilice est beaucoup plus réactive que le laitier ce qui entraîne une modification de la minéralogie et donc de la composition de la solution interstitielle.

Dans la littérature, la concentration en sulfure varie de 3 à 10 mmol/l pour des teneurs en laitier allant de 70 % à 90 % (Angus et Glasser, 1985 ; Glasser *et al.*, 1988 ; Tuutti, 1982 ; Vernet, 1981). Des concentrations plus élevées en sulfure peuvent être atteintes lorsque la teneur en laitier dépasse 95 % (Tableau 6) ou dans le cas de laitier activé. Gruskovnjak *et al.* mesurent une concentration en sulfure de 350 mmol/l pour des ciments activés par du Na_2SiO_3 .

Il n'existe pas de consensus sur le mécanisme pilotant la concentration en sulfure qui est imposée par :

- la vitesse de dissolution de cet élément ;
- la précipitation d'un hydrate contenant cet élément. Vernet (Vernet, 1981) a étudié la capacité de l'ion sulfure à être incorporé par plusieurs hydrates. Il en a conclu que l'hydrocalumite sulfurée serait la phase susceptible d'en incorporer. Cela dit, aucune étude n'a permis de relier la présence de cette phase à la concentration en sulfure.

À l'heure actuelle, il n'est pas possible de répondre à cette question à cause de la difficulté pour quantifier cet ion. En effet, mis à part les problèmes d'oxydation de la solution, les méthodes d'analyse utilisées (chromatographie ionique, électrode sélective et spectrométrie UV-visible) ne sont pas toujours suffisamment sélectives.

2.6 CINÉTIQUE D'HYDRATATION

Suivant les composés de départ (clinker, laitier, régulateur de prise), la vitesse globale d'hydratation des ciments peut varier. Kocaba (Kocaba, 2009) a utilisé la calorimétrie isotherme pour étudier la réactivité des ciments au laitier au jeune âge (Figure 10). La quantité de chaleur générée est directement liée aux vitesses d'hydratation des différentes phases anhydres (de Schutter et Taerwe, 1995 ; Kocaba, 2009). La Figure 10 présente les courbes calorimétriques de ciments au laitier et d'un ciment Portland, mélangé ou non avec du quartz, pour reproduire l'effet filler des laitiers (Berodier et Scrivener, 2014 ; Bouasker *et al.*, 2008 ; Lothenbach *et al.*, 2011 ; Taylor, 1997).

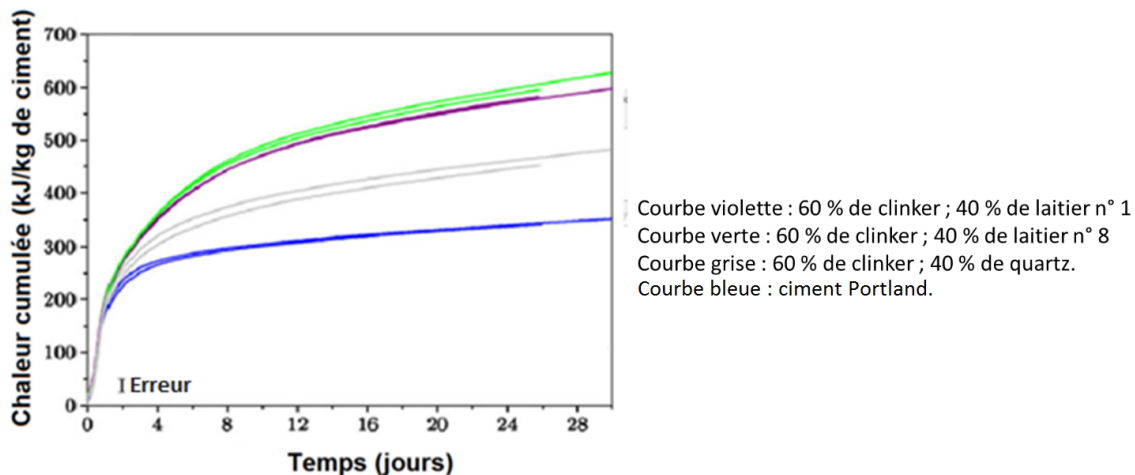


Figure 10 : Évolution du flux de chaleur cumulé obtenu par calorimétrie isotherme pour différents types de ciment (Kocaba, 2009)

On constate un important dégagement de chaleur en début d'hydratation, qui est de moins en moins important au cours du temps. Ce ralentissement est principalement dû à la réduction des surfaces réactives (Scrivener et Nonat, 2011).

De plus, le flux de chaleur généré par l'hydratation (et donc la vitesse d'hydratation) est plus important pour les ciments au laitier. Ce flux de chaleur plus important est dû :

- à une plus forte réactivité du clinker à cause de l'effet filler du laitier ;
- à l'hydratation du laitier, qui représente 15 % du flux de chaleur cumulé selon l'étude.

La contribution du laitier est donc faible, comparée à celle du clinker, car celui-ci est nettement moins réactif (Brunet *et al.*, 2004 ; Escalante-García et Sharp, 1998 ; Haha *et al.*, 2011 et 2012 ; Le Saoût *et al.*, 2011 ; Le Saout *et al.*, 2008 ; Lumley *et al.*, 1996 ; Pietersen, 1993 ; Taylor *et al.*, 2010 ; Whittaker *et al.*, 2014).

D'autres techniques d'analyse telles que la RMN, l'analyse Rietveld ou l'image MEB peuvent être utilisées pour étudier spécifiquement chaque phase (Brunet *et al.*, 2010 ; Hewlett, 2003 ; Le Saoût, Ben Haha, *et al.*, 2011 ; Le Saout *et al.*, 2008 ; Le Saoût *et al.*, 2011 ; Snellings *et al.*, 2014 ; Taylor, 1997 ; Wang *et al.*, 2010). La nature des hydrates formés est dépendante des éléments qui sont dissous et donc des vitesses d'hydratation des différentes phases anhydres (Lothenbach *et al.*, 2012). La Figure 11 illustre la diminution de la quantité des principales phases d'un ciment au laitier et l'augmentation de la quantité d'hydrates.

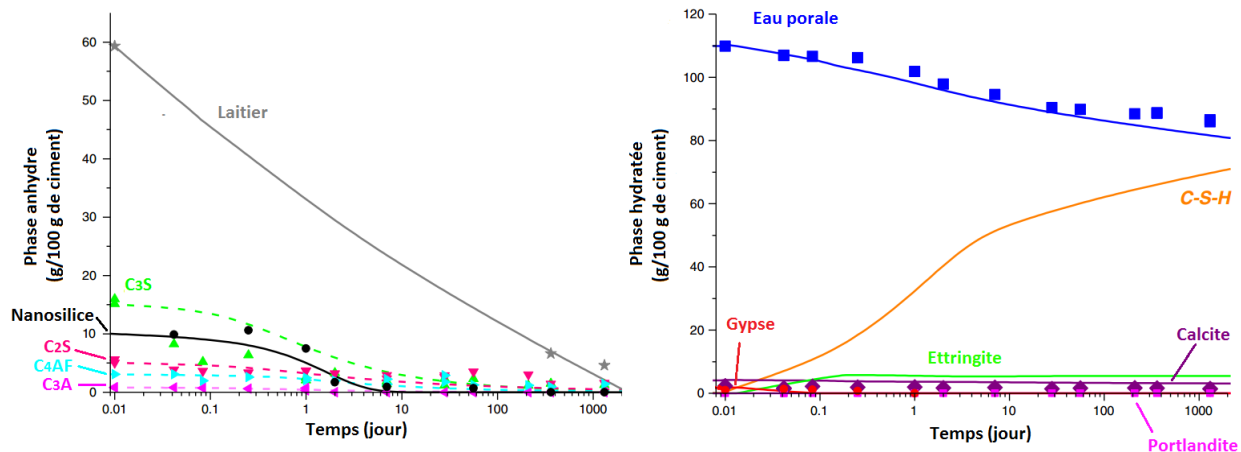


Figure 11 : Évolution au cours du temps de la quantité d'anhydres et des principales phases hydratées pour un ciment contenant 60 % de nanosilice. Les phases sont quantifiées par analyse Rietveld (Lothenbach *et al.*, 2012).

Ces vitesses d'hydratation sont dépendantes de nombreux facteurs :

1/ La surface de contact avec l'eau

Au fur et à mesure de la dissolution des particules de ciment, leur surface (et donc les surfaces réactives) diminue ce qui ralentit les réactions d'hydratation, comme le met en évidence la calorimétrie isotherme (Scrivener et Nonat, 2011).

Les facteurs influençant la surface des anhydres sont principalement : la granulométrie de départ du ciment, le nombre de sites de nucléation et la quantité d'hydrates.

2/ La composition de la solution interstitielle

Le degré de sous-saturation des hydrates joue un rôle sur la réactivité des phases anhydres. En effet, plus le degré de sous-saturation est important, plus les réactions de dissolution sont thermodynamiquement favorisées (Scrivener et Nonat, 2011).

À l'inverse, si la solution est sursaturée par rapport à la solubilité de certaines phases, ces dernières ne pourront potentiellement pas se dissoudre. C'est, par exemple, le cas du C_3S qui sursature la solution par rapport à la solubilité du C_2S (Figure 12).

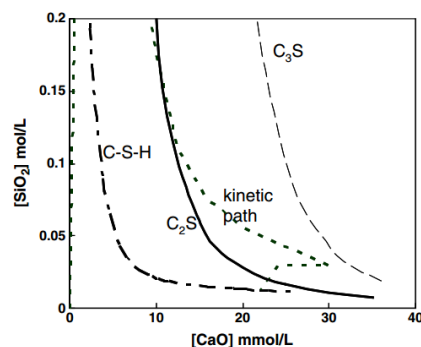


Figure 12 : Représentation de l'équilibre de solubilité des C-S-H, C_3S et C_2S (Scrivener et Nonat, 2011).

Le « kinetic path » représente l'évolution de la concentration en calcium et silicium dans la solution interstitielle d'après Barret et Berlandie (Barret et Berlandie, 1986). Selon ce chemin cinétique, la solution est systématiquement sursaturée par rapport à la solubilité du C_2S , ce qui est dû à la dissolution du C_3S . La bélite commence donc à réagir lorsqu'une grande partie du C_3S est dissoute (Scrivener et Nonat, 2011).

Le même mécanisme pourrait avoir lieu pour le laitier (la dissolution du clinker pourrait sursaturer la solution interstitielle par rapport à la solubilité du laitier). Aucune étude ne permet cependant de confirmer cette hypothèse.

Le pH de la solution interstitielle a également une grande influence sur la réactivité des laitiers. Plus la concentration en alcalin est importante, plus les laitiers se dissolvent rapidement (Haha *et al.*, 2012 ; Pietersen, 1993 ; Wang *et al.*, 2010).

3/ la structure et la composition des laitiers

La composition et la structure des laitiers peuvent avoir une forte influence sur leur réactivité.

La partie vitreuse des laitiers est la plus réactive. C'est pourquoi, lors du procédé de fabrication, il est fait en sorte d'avoir un taux de cristallinité bas. Il est cependant préférable de maintenir ce taux entre 1 % et 5 %, car la présence de phases cristallines rend plus réactif le verre (Escalante *et al.*, 2001 ; Van Rompaey, 2006). En effet, des minéraux comme la merwinite enrichissent le milieu vitreux adjacent en alumine, ce qui le rend plus réactif.

La composition du verre modifie également la réactivité du laitier (Haha *et al.*, 2011 et 2012 ; Vanhamme, 2011 ; Wolter *et al.*, 2003). Haha *et al.* ont par exemple mis en évidence qu'une augmentation de la teneur en MgO et en Al_2O_3 se traduisait respectivement par une augmentation et une diminution de la réactivité au jeune âge.

Plusieurs indices (basés sur la composition du laitier) sont proposés dans la littérature pour rendre compte de la réactivité des laitiers, mais ils sont peu fiables (Kocaba, 2009). En effet, les mécanismes d'hydratation des laitiers sont encore mal connus. Les principaux travaux de recherche sur l'hydratation du laitier étudient ce ciment de manière globale. Or plusieurs études mettent en avant une dissolution incongruente de la phase vitreuse du laitier (Chao, 2007 ; Dron et Brivot, 1980 ; Dyson *et al.*, 2007 ; Mendes *et al.*, 2011 ; Regourd *et al.*, 1983). Par exemple, la RMN de l'aluminium a mis en évidence une vitesse de dissolution plus importante de l'aluminium (ion intermédiaire) que celle du silicium (formateur de réseau). Il est cependant à noter que, lorsque le laitier se dissout sans occasionner de précipitation d'hydrate (le laitier se dissout par exemple dans un grand volume d'eau), sa dissolution serait congruente (Snellings *et al.*, 2014). Cette observation semble indiquer que la dissolution incongruente de la phase vitreuse des laitiers serait due à la sursaturation de la solution interstitielle.

D'autres facteurs tels que la température ou l'ajout d'activateur (Na_2O_3Si , sulfate...) peuvent également modifier la réactivité des ciments.

2.7 MODÈLE D'HYDRATATION

De nombreux modèles ont été développés pour décrire l'assemblage minéralogique des matériaux cimentaires. Deux approches peuvent être identifiées :

- la première consiste à réaliser des bilans réactionnels en présupposant les phases qui se forment (sur la base d'observations ou de la littérature). Des bilans réactionnels (la dissolution de tel anhydre formera tel hydrate) sont alors définis ;
- la deuxième utilise un logiciel de spéciation chimique couplé avec une base de données thermodynamiques qui permet de calculer un assemblage minéralogique en considérant la quantité dissoute de chaque phase anhydre.

La démarche de ces deux modèles est donc inverse, puisque l'un suppose une minéralogie pour définir des bilans réactionnels, tandis que l'autre calcule un assemblage minéralogique à partir de ce qui est dissous.

2.7.1 Description de la dissolution de chaque phase anhydre et de la précipitation de chaque hydrate selon des équations bilan

De nombreux modèles ont été développés pour décrire l'hydratation des ciments au laitier (Buffo-Lacarrière *et al.*, 2007 ; Chen et Brouwers, 2006b ; Chen, 2006 ; de Schutter et Taerwe, 1955 ; Kolani, 2012 ; Merzouki *et al.*, 2013 ; Pane et Will, 2005 ; Wang *et al.*, 2010). L'une des principales difficultés pour modéliser l'hydratation de ces ciments est d'évaluer l'interaction entre le clinker et le laitier. C'est pourquoi la plupart des modèles décrivent dans un premier temps, l'hydratation du clinker et du laitier de façon séparée. Puis, dans un second temps, ils prennent en compte leur interaction. Ce dernier point est repris par la suite.

Concernant le clinker, les équations suivantes sont un exemple des bilans réactionnels qui sont généralement utilisés (Tennis et Jennings, 2000) :



Selon les auteurs, la stœchiométrie des hydrates (ratio Ca/Si et H₂O/Si des C-S-H, quantité d'eau dans l'ettringite...) et les équations bilans sont susceptibles d'être modifiées. Par exemple, Merzouki *et al.* remplacent l'Équation 13 par :



Dans cette dernière équation, l'hydratation du C₄AF produit de la portlandite, contrairement au modèle de Tennis *et al.* Cette différence est due au choix des phases AFm. Il n'est pas possible de dire laquelle des équations bilan est la plus représentative des phénomènes qui ont lieu dans le matériau cimentaire. En effet, Tennis *et al.*, n'ont pas comparé les résultats de leur modèle à des mesures expérimentales de la quantité de portlandite.

Pour décrire l'hydratation du laitier et l'interaction de ce composé avec le clinker, Chen (Chen et Brouwers, 2006a, 2006b et 2011 ; Chen, 2006) considère que :

- tout le magnésium des laitiers participe à la formation d'hydrotalcite ;
- tous les sulfates sont responsables de la formation d'ettringite.

La quantité de portlandite est déterminée en soustrayant celle produite par le clinker de la quantité consommée pour former des C-S-H ayant un rapport CaO/SiO₂ moyen de 1,7. Si la portlandite est totalement dissoute, le rapport CaO/SiO₂ moyen des C-S-H décroît. Le ratio Al/Si des C-S-H est déduit de l'équation de Richardson (Richardson, 2000) :



L'aluminium restant est utilisé pour former du C₄AH₁₃. Comme pour le clinker, les bilans réactionnels sont susceptibles de changer d'un auteur à l'autre (Kolani *et al.*, 2012 ; Merzouki *et al.*, 2013).

Pour décrire l'évolution minéralogique des matériaux cimentaires en fonction du temps, des lois cinétiques d'hydratation sont ajoutées dans les modèles. Les lois cinétiques utilisées varient d'un auteur à l'autre. Tennis *et al.* (Tennis et Jennings, 2000) utilisent une loi d'Avrami, tandis que Merzouki *et al.* (Merzouki *et al.*, 2013) décrivent la dissolution des anhydres (loi linéaire), la croissance des hydrates (loi d'Avrami) et le transport d'ions à travers la couche d'hydrates (diffusion ionique). Selon Biernacki et Richardson (Biernacki et Richardson, 2004), la loi de Knudsen (Knudsen, 1984) serait plus adaptée que l'équation d'Avrami (Avrami, 1939) ou de Jander (Jander, 1927), car elle permet de mieux décrire la grandeur considérée, à la fois au jeune âge et sur de plus longues périodes. Dans tous les cas, aucune de ces lois ne permet de prédire précisément les vitesses d'hydratation. Ces lois doivent donc être adaptées au système étudié.

La Figure 13 illustre deux exemples de résultats obtenus par Chen et Merzouki :

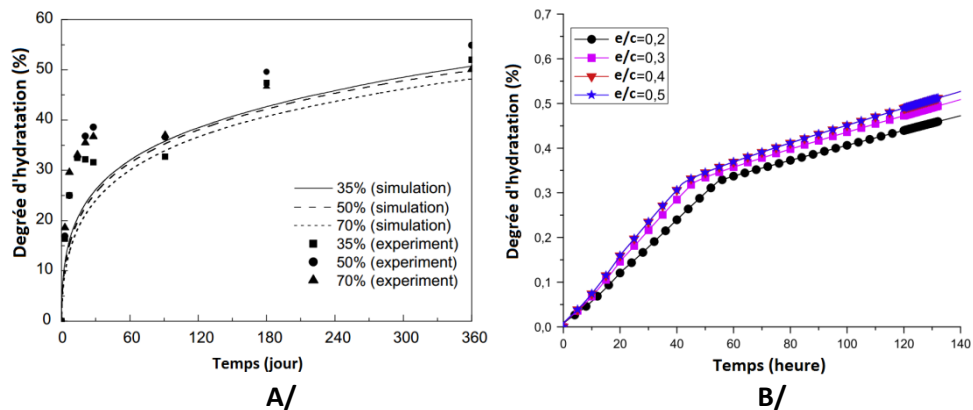


Figure 13 : Simulation et comparaison expérimentale de l'évolution du degré d'hydratation pour différents teneurs en laitier avec le modèle de Chen (Chen, 2006) (A/) et pour un ciment contenant 50 % de laitier dont le rapport e/c varie avec le modèle de Merzouki (Merzouki *et al.*, 2013) (B/).

De manière générale, il existe une bonne adéquation entre le modèle et les mesures. Il est cependant à noter que les différentes lois cinétiques utilisées par les auteurs sont ajustées sur des essais expérimentaux, ce qui explique cette bonne adéquation.

2.7.2 Description de l'hydratation des matériaux cimentaires via un logiciel de spéciation chimique, couplé avec une base de données thermodynamiques

Les logiciels de spéciation (comme Chess, Phreeqc, GEMS), associés à une base de données thermodynamiques, permettent de déterminer l'état d'équilibre du système considéré, soit en minimisant l'énergie de Gibbs (GEMS), soit en résolvant les lois d'action des masses. Ce type d'approche permet de décrire les équilibres qui s'établissent entre la solution et les hydrates les plus solubles. Il est souvent nécessaire d'exclure certaines phases thermodynamiquement plus stables, mais dont la formation est cinétiquement limitée. C'est par exemple le cas des hydrogrenats (Lothenbach *et al.*, 2012). Comme pour les approches précédentes, la composition des matériaux cimentaires peut être décrite au cours du temps en ajoutant des lois cinétiques pour la dissolution de chaque phase anhydre (Lothenbach et Winnefeld, 2006).

La principale différence entre les auteurs provient du choix :

- des cinétiques d'hydratation de chaque phase anhydre (cf. paragraphe 2.6 et 2.7.1) ;
- de la base de données thermodynamiques ;
- de la description des C-S-H (cf. paragraphe 2.3.1.2) ;

Lothenbach *et al.* (Gruskovnjak *et al.*, 2008 ; Lothenbach *et al.*, 2008, 2011) utilisent la base de données CEMDATA07, associée au logiciel GEMS (Hummel *et al.*, 2002 ; Kulik, 2009 ; Thoenen et Kulik, 2003), pour simuler l'hydratation de ciment au laitier. Des restrictions doivent être apportées à la base de données. Par exemple, les auteurs considèrent que l'hydrogrenat ne peut pas se former à température ambiante dans un ciment au laitier, car sa formation est cinétiquement limitée (Lothenbach *et al.*, 2012, 2011).

Le modèle de Guillon *et al.* (Guillon *et al.*, 2011) est composé d'un module cinétique et d'un module thermodynamique. À partir des quantités d'éléments dissous, déterminées par le module cinétique, le deuxième module calcule l'assemblage minéralogique. Le module thermodynamique utilise le logiciel Chess, associé à la même base de données que celle de Lothenbach *et al.* Les C-S-H sont considérés dans ce modèle comme une série d'hydrates ayant des rapports CaO/SiO_2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ différents. L'auteur utilise la mesure de la contraction chimique pour calibrer son modèle. La Figure 14 représente l'évolution minéralogique obtenue pour un ciment contenant 60 % de laitier.

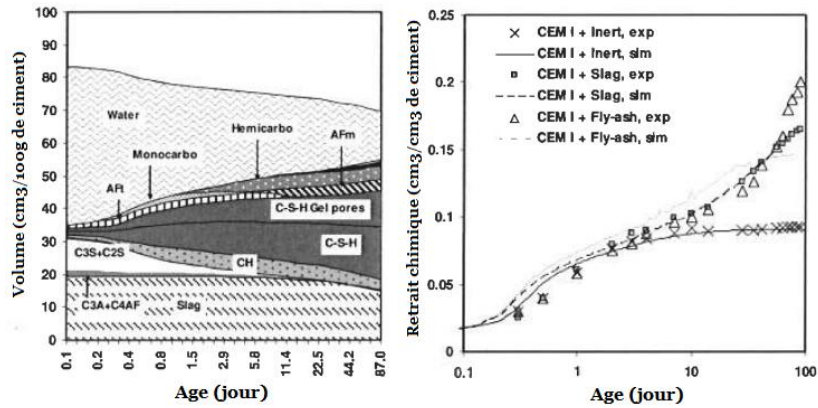


Figure 14 : Simulation de la contraction chimique d'une pâte de ciment contenant 60 % de laitier à partir des composés de départ (Guillon *et al.*, 2011).

L'assemblage minéralogique déterminé par le modèle permet de reproduire l'évolution de la contraction chimique. L'auteur indique également que la quantité de portlandite déduite de la simulation est cohérente avec les mesures expérimentales.

Ce dernier type de modèles semble le plus adapté pour décrire les processus d'hydratation, car :

- ils sont basés sur des phénomènes chimiques (constante d'équilibre), alors que les modèles utilisant des bilans réactionnels reposent uniquement sur des observations ;
- ils ne présupposent pas une minéralogie ;
- ils permettraient de prendre en compte simplement la dissolution incongruente des laitiers.

Un ciment au laitier est un mélange de clinker (composé de quatre phases cristallines), de régulateur de prise et de laitier. La teneur de ce dernier peut varier de 6 % à 95 %.

Le laitier est proche chimiquement du clinker, mais sa structure est principalement vitreuse. Cette proximité chimique explique pourquoi les mêmes principaux hydrates que ceux d'un ciment Portland sont observés : C-S-H, portlandite, phases AFt et phases AFm. Il est cependant possible de noter que les laitiers sont généralement plus riches en aluminium, silicium et magnésium, et plus pauvres en calcium. Cette différence de composition induit une plus grande quantité d'hydroalcalites et de C-S-H ayant un rapport Ca/Si plus faible et un rapport Al/Si plus fort, ainsi qu'une potentielle dissolution de la portlandite.

La vitesse de dissolution de chaque phase anhydre est différente, ce qui impacte la quantité et la nature des hydrates qui se forment. En outre, la dissolution de la phase vitreuse du laitier s'avère incongruente, puisque la partie silicium du laitier s'hydrate plus lentement que la partie aluminium. Il est donc important de pouvoir connaître ces vitesses pour relier les processus d'hydratation à la microstructure. Or, la vitesse de dissolution des différents oxydes du laitier est très peu étudiée dans la littérature.

Plusieurs types de modèles d'hydratation peuvent être identifiés dans la littérature. Les premiers sont basés sur des bilans réactionnels en présupposant les hydrates qui se forment. Les seconds utilisent des logiciels géochimiques, associés à une base de données thermodynamiques, pour calculer un assemblage minéralogique induit par l'hydratation des ciments.

Cette dernière approche sera privilégiée dans la suite de ce projet, car il n'est pas nécessaire, en théorie, de faire des hypothèses sur la nature des phases qui précipitent.

3. MICROSTRUCTURE DES MATÉRIAUX CIMENTAIRES

Lors du gâchage, le ciment est mélangé avec une certaine quantité d'eau. Les grains anhydres sont empilés de façon aléatoire. L'espace entre les grains est à l'origine de la porosité. Cette dernière est définie selon :

$$P_{\%} = \frac{\text{Volume de vide}}{\text{Volume de vide} + \text{Volume de solide}} \times 100 \quad \text{Équation 16}$$

Dès que le ciment est en contact avec de l'eau, une couche d'hydrates se forme à la surface des anhydres, induisant une cohésion entre les grains de ciment. Au fur et à mesure de l'hydratation, la couche d'hydrates s'épaissit, ce qui comble progressivement la porosité. Entre sept jours et trois mois d'hydratation, Day *et al.* observent une diminution de la porosité accessible à l'eau (déterminée en séchant l'échantillon à 105 °C) de 5 % (Day et Marsh, 1988). Kocaba (Kocaba, 2009) calcule, en présupposant les phases formées, une porosité allant de 56 % (porosité initiale) à 43 % pour une pâte de ciment CEM I.

La diminution de la porosité dépend des vitesses d'hydratation et de la nature des phases qui se forment.

3.1 LA STRUCTURE POREUSE

La microstructure d'un matériau cimentaire peut se définir selon plusieurs grandeurs : la porosité totale (cf. paragraphe précédent), la distribution de tailles de pores et le degré de connectivité. Ces points sont décrits dans la suite de ce document.

La taille des pores d'un matériau cimentaire varie de quelques millimètres à quelques nanomètres. Selon les auteurs, les termes utilisés pour définir les différentes classes de pore sont susceptibles de varier (Figure 15).

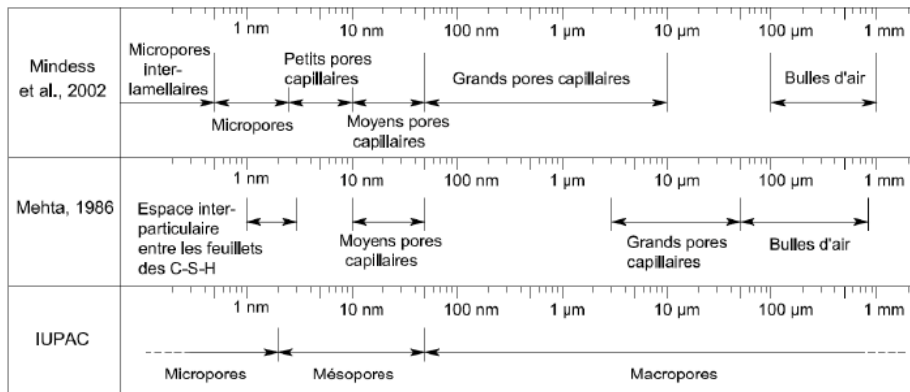


Figure 15 : Définition des différentes classes de pores (Richet *et al.*, 2004).

La nanoporosité est généralement associée à la précipitation des C-S-H. En effet, ces hydrates sont organisés sous forme de lamelles (superposition de quatre feuillets) dispersées de façon aléatoire, ce qui les rend très poreux (Feldman, 1972 ; Garrault-Gauffinet et Nonat, 1999 ; Richardson, 1999 ; Sierra, 1974) comme l'illustre la Figure 16.

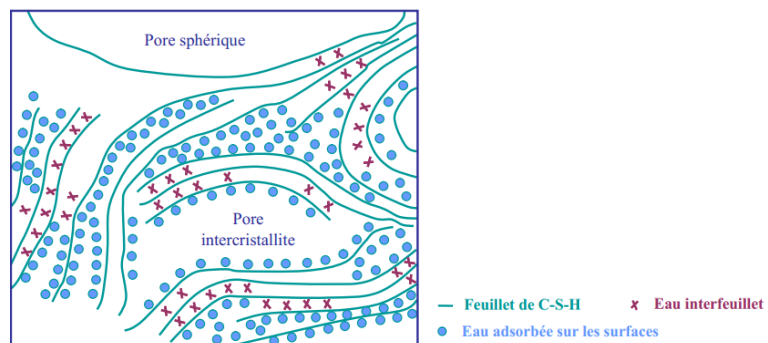


Figure 16 : Schéma de la structure lamellaire de la tobermorite selon le modèle de Feldman et Sereda (Sierra, 1974).

Dans ce projet il sera considéré que la porosité entre les particules de C-S-H est comprise entre 0,3 nm et 13 nm. La formation de cet hydrate entraîne une augmentation de la nanoporosité et un comblement progressif de la porosité totale et capillaire (Boivin, 1999 ; Chao, 2007). Dans la littérature, le volume poreux induit par ces hydrates représente entre 10 % (Tennis et Jennings, 2000) et 40 % (Guillon *et al.*, 2011) du volume apparent des C-S-H (volume C-S-H + pore C-S-H). Cette porosité dépend de leur morphologie et de leur masse volumique (Diamond, 2004 ; Muller *et al.*, 2013). Plusieurs auteurs (Jennings *et al.*, 1981 ; Richardson, 1999 ; Tennis et Jennings, 2000) parlent de C-S-H internes (C-S-H qui précipitent entre le grain anhydre et la couche d'hydrates déjà présente) et externes (C-S-H qui se forment dans la porosité capillaire, ce qui explique leur plus faible densité).

La porosité capillaire est comprise entre 13 nm et 1 mm. Cette porosité est dépendante du ratio e/c et de la quantité d'hydrate qui a précipité (Boivin, 1999 ; Richet *et al.*, 2004). En effet, la formation des hydrates dans la porosité initiale diminue de façon globale la taille des pores (Figure 17).

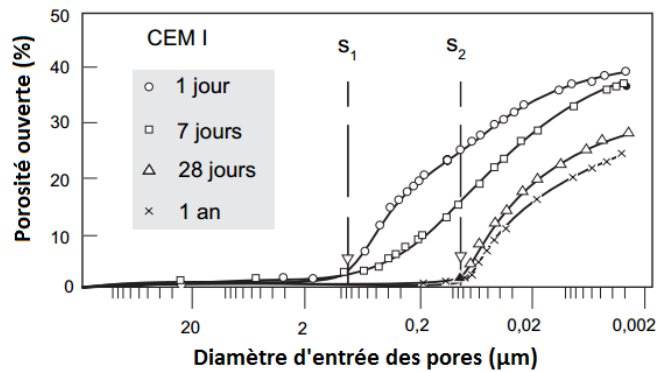


Figure 17 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée des pores au cours de l'hydratation pour une pâte de ciment CEM I ayant un e/c de 0,4.

Au cours de l'hydratation, il est possible de constater une diminution du volume poreux et un affinement des pores accessibles au mercure. La nanoporosité n'est pas représentée sur cette figure car la porosimétrie à intrusion de mercure ne permet pas de caractériser des pores aussi fins ($< 3\text{nm}$).

La diminution globale de la taille des pores traduit une fermeture de ces derniers. Le degré de connectivité des pores capillaires décroît donc avec l'augmentation du degré d'hydratation (Figure 18).

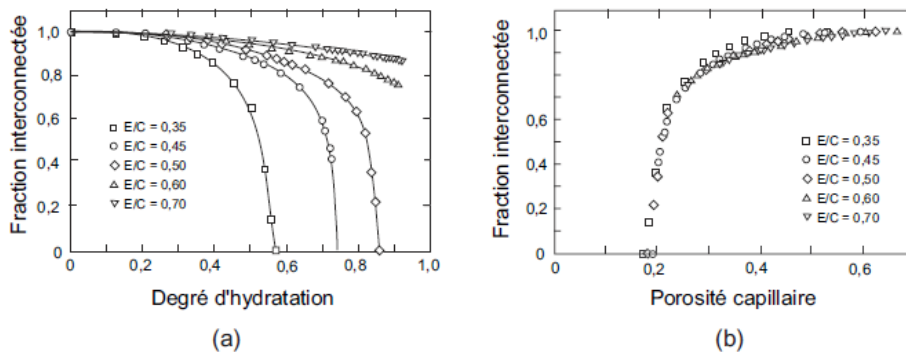


Figure 18 : Simulation de l'évolution du degré de connectivité des pores capillaires en fonction du degré d'hydratation et de la porosité capillaire pour différents ratios e/c (Bentz, 1997). Le degré de connectivité est défini ici comme la fraction volumique des pores capillaires permettant de traverser l'échantillon. Ces résultats ont été corrélés par des essais de porosimétrie à intrusion de mercure.

L'augmentation du rapport e/c permet d'accroître le volume poreux, ce qui laisse plus de place pour former les hydrates. Lorsque l' e/c est inférieur à 0,6, les extrémités de l'échantillon ne sont plus connectées par les pores capillaires pour des degrés d'hydratation inférieurs à 1. Une fois tous les pores isolés avant l'hydratation complète, la porosité capillaire est de 20 % quel que soit le rapport e/c .

3.2 INFLUENCE DE L'AJOUT DE LAITIER

L'ajout de laitier dans un ciment Portland provoque une augmentation globale de la porosité à un âge donné (Kocaba, 2009 ; Kolani, 2012 ; Vanhamme, 2011). Ainsi, un CEM I hydraté pendant 14 jours avec un rapport e/c de 0,5 a une porosité de 41 %. Avec une substitution de 40 % du clinker par du laitier, cette porosité atteint 44 %. Cette augmentation est principalement associée à la lente hydratation des ciments au laitier. Pour un même degré d'hydratation la porosité totale serait comparable. La Figure 19 représente l'évolution de la distribution de tailles d'entrée des pores pour un ciment au laitier contenant 70 % de laitier (Feldman, 1983).

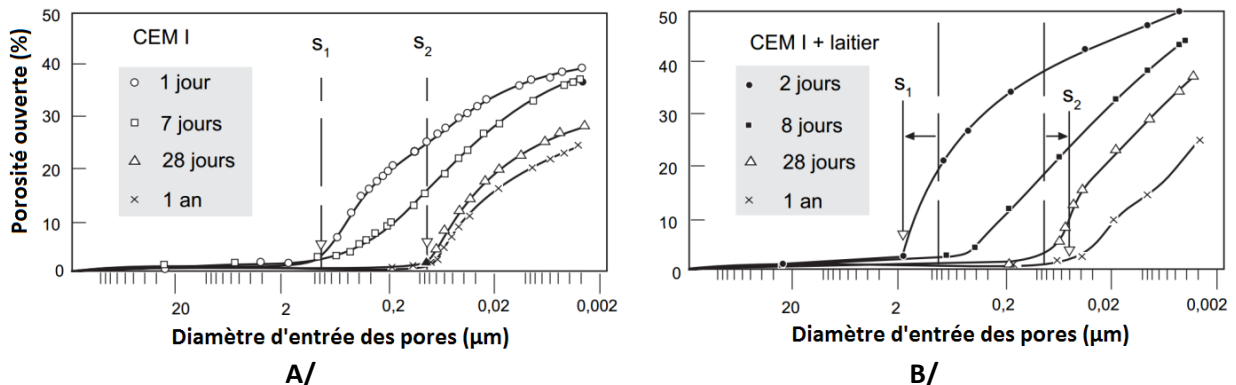


Figure 19 : Évolution de la distribution porale au cours de l'hydratation pour une pâte de ciment Portland (A/) et une pâte de ciment contenant 70 % de laitier (B/) (Feldman, 1983).

Il est possible de remarquer que la taille d'entrée des pores capillaires est plus faible pour le ciment au laitier que pour le ciment CEM I. Ce constat est confirmé par plusieurs autres études (Darquennes, 2009 ; Häkkinen, 1993 ; Canut, 2011). Ce phénomène peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- la granulométrie des ciments au laitier est en général plus fine, du fait du surbroyage du clinker lors de la fabrication du ciment ;
- pour un même rapport e/c, le rapport volume d'eau sur volume de ciment est généralement plus faible pour les ciments au laitier (du fait d'une densité plus faible) ;
- le volume apparent des C-S-H. De nombreuses études mettent en avant évidence l'existence de plusieurs morphologies dont la masse volumique peut varier (Jennings *et al.*, 1981 ; Richardson, 1999 ; Taylor *et al.*, 2010). Dans leur modèle, Tennis et Jennings définissent ainsi des C-S-H de basse ($1,4 \text{ g/cm}^3$) et haute ($1,8 \text{ g/cm}^3$) masse volumique.

L'affinement de la porosité a pour conséquence une diminution du degré de connectivité et une augmentation de la surface spécifique (Auroy, 2014 ; Wong *et al.*, 2007).

La microstructure d'un matériau cimentaire se caractérise selon plusieurs grandeurs : la porosité totale, la porosité capillaire, la nanoporosité, la distribution de tailles de pores et le degré de connectivité. La substitution du clinker par du laitier a un effet important sur la microstructure :

- 1/ La porosité totale est plus importante à une échéance donnée, car la vitesse d'hydratation du laitier est nettement plus faible que celle du clinker. Pour un même degré d'hydratation, la porosité serait comparable, voire plus importante pour les ciments au laitier.
- 2/ La taille des pores capillaires est généralement plus faible et le volume nanoporeux plus important pour les ciments au laitier. Cette évolution induit une augmentation de la surface spécifique et une diminution du degré de connectivité. Cette variation semble pouvoir être directement reliée à la teneur et à la microstructure des C-S-H.

4. PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT EN PHASE GAZEUSE

Les deux principaux modes de transport de gaz dans un milieu poreux tels que les matériaux cimentaires sont la diffusion (transfert de matière sous un gradient de concentration) et l'advection (transfert de matière sous un gradient de pression).

Cette partie a pour but de définir ces différentes notions et de présenter les facteurs influençant les propriétés de transport.

4.1 THÉORIE

4.1.1 Diffusion : la loi de Fick

La diffusion est définie comme étant le processus par lequel la matière est transportée d'une partie d'un système à une autre, en raison de mouvements moléculaires aléatoires (mouvements browniens) (Bejaoui, 2003). Lorsqu'un gradient de concentration est créé, le système tend à s'homogénéiser par l'intermédiaire de l'agitation thermique.

La Figure 20 illustre l'existence de plusieurs modes de diffusion.

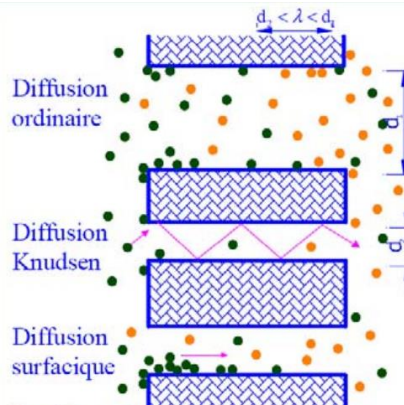


Figure 20 : Représentation des différents modes de transport par diffusion (Vu, 2009).

La diffusion ordinaire correspond au transfert de matière dans le cas où il n'y a pas de contrainte. Le temps de parcours des particules est principalement dépendant des collisions entre elles (et donc de la température et de la pression du milieu).

Si la porosité est très fine ou si la pression est faible, les collisions entre les particules deviennent négligeables par rapport à celles des pores contre les parois. C'est la diffusion de Knudsen.

Enfin, dans le cas où le gaz diffusant interagit (interaction chimique ou physique) avec la phase solide, une partie de ce gaz est adsorbée/désorbée à la surface du solide, ce qui ralentit le transport de matière.

Dans cette étude, seule la diffusion ordinaire sera considérée. En effet, les gaz étudiés (azote, hélium) sont qualifiés de gaz inertes. De plus, la diffusion dans les petits pores est négligeable par rapport à celle dans les mésopores et macropores.

Le transport par diffusion ordinaire est régi par les deux lois de Fick (Fick, 1799 ; cité par Fick, 1995) :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{div}} [c] \quad \text{Équation 17}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \overrightarrow{\text{div}} [j] \quad \text{Équation 18}$$

avec j , le flux de matière, D , le coefficient de diffusion, C , la concentration de l'espèce considérée et t , le temps.

À une dimension, ces équations deviennent :

$$\vec{j} = -D \overrightarrow{\text{grad}} [c] \quad \text{Équation 19}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \overrightarrow{\text{grad}} [j] \quad \text{Équation 20}$$

La première équation énonce que la direction du flux de matière est inverse au gradient de concentration. La deuxième relie, quant à elle, la variation de concentration au flux de matière.

Dans le cas d'un milieu poreux à une dimension où la porosité et le coefficient de diffusion sont supposés constants dans l'espace et le temps, l'Équation 20 devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{\theta} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Équation 21}$$

avec θ , la porosité totale, et x , l'axe considéré.

4.1.2 Perméabilité : la loi de Darcy

La perméabilité d'un matériau correspond à son aptitude à se laisser traverser par un fluide de référence sous l'effet d'un gradient de pression (Chen, 2011). Elle se détermine expérimentalement à l'aide de la loi de Darcy :

$$V = -\frac{K}{\mu} \text{grad } P \quad \text{Équation 22}$$

avec V , la vitesse de déplacement du fluide, K , la perméabilité intrinsèque du matériau, μ , la viscosité du fluide, et P , la pression exercée par le fluide.

Dans le cas d'un fluide qui se déplace de manière unidirectionnelle, l'Équation 22 devient :

$$Q = -\frac{K A}{\mu} \frac{\Delta P}{L} \quad \text{Équation 23}$$

avec Q , le débit volumique, L , la longueur du matériau, et A , l'aire de la section de déplacement.

L'équation de Darcy suppose que l'écoulement suit la loi de Poiseuille (écoulement laminaire et vitesse nulle sur les parois du capillaire). Cependant, lorsque le fluide qui circule est compressible (comme un gaz), l'équation de Darcy doit être corrigée car la vitesse du fluide sur les parois n'est plus nulle (écoulement par glissement). Dans ce cas-là, le débit volumique est relié au gradient de pression par la perméabilité apparente et non plus par la perméabilité intrinsèque. La perméabilité apparente est spécifique au matériau et au fluide étudiés, et suivant les conditions expérimentales.

La méthode de Klinkenberg et de Carman (Berryman et Blair, 1987 ; Carman, 1956) permet de corriger les résultats obtenus en reliant la perméabilité intrinsèque à la perméabilité apparente selon :

$$K_{\text{apparente}} = K_{\text{intrinsèque}} \left(1 + \frac{\beta}{P_m} \right) \quad \text{Équation 24}$$

avec β , le coefficient de Klinkenberg (caractéristique de la microstructure du matériau et du gaz étudiés) et P_m , la pression moyenne dans le matériau.

β peut être déterminé en mesurant la perméabilité apparente pour différentes pressions moyennes.

4.2 TRANSFERT GAZEUX DANS UNE PÂTE DE CIMENT CEM I

4.2.1 La diffusion gazeuse dans une matrice cimentaire à base de ciment CEM I

La diffusion dans un matériau cimentaire dépend de nombreux paramètres, dont les principaux sont le degré de saturation du matériau et sa microstructure (porosité totale, distribution porale, degré de connectivité...).

Vu (Vu, 2009) a étudié l'évolution du coefficient de diffusion effectif du dihydrogène en fonction de la porosité pour une pâte de ciment CEM I séchée avec du gel de silice (Figure 21).

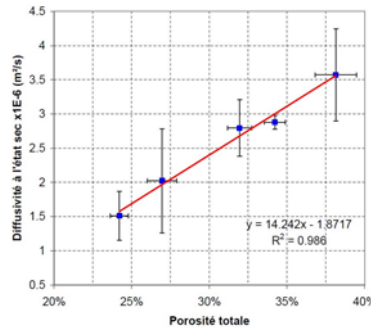


Figure 21 : Évolution du coefficient de diffusion gazeux effectif du dihydrogène en fonction de la porosité totale d'une pâte de ciment séchée sous humidité relative à 3 % (gel de silice) (Vu, 2009).

Plus la porosité augmente, plus le coefficient de diffusion effectif est important. Cette observation est conforme à la loi de Fick (Équation 21). Lorsque la porosité augmente de 25 % à 40 %, le coefficient de diffusion effectif croît de $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ à $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Au cours de l'hydratation, le coefficient devrait diminuer, puisque la porosité du matériau décroît.

Vu (Vu, 2009) a également étudié l'influence du degré de saturation sur les mesures du coefficient de diffusion effectif du dihydrogène (Figure 22).

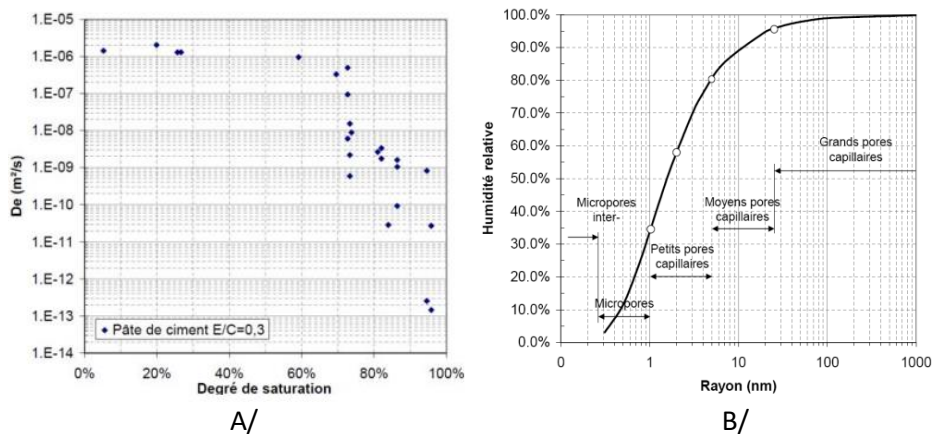


Figure 22 : Évolution du coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse du dihydrogène en fonction du degré de saturation du matériau (A/). La modification du degré de saturation est obtenue en changeant l'humidité relative par la méthode des solutions salines. Lien entre l'humidité relative et la condensation capillaire selon l'équation de Kelvin-Laplace (Mindess *et al.*, 2002 ; Vu, 2009) (B/).

Il est possible de remarquer que le coefficient de diffusion effectif ($1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) n'est pas impacté par le degré de saturation lorsque ce dernier est inférieur à 60 %. Ceci est dû au fait que l'eau a condensé uniquement dans les petits pores. Pour une humidité relative de 60 %, seule une partie des pores capillaires à petit diamètre est remplie d'eau (Figure 22). Or le transfert de porosité s'effectue essentiellement dans la macroporosité (Vu, 2009 ; Wong *et al.*, 2006 et 2007)

Au-dessus de 60 %, l'eau condense dans tous les pores, ce qui explique la chute du coefficient de diffusion effectif. Pour un degré de saturation de 98 %, le coefficient de diffusion effectif est de $1 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$.

Halamickova et al. (Halamickova *et al.*, 1955) ont étudié l'influence de la microstructure sur le coefficient de diffusion en phase liquide. Pour cela, ils ont défini la notion de diamètre critique qui correspond au diamètre de pore à partir duquel il se forme un chemin continu. Il peut être déterminé par des essais de porosimétrie à intrusion de mercure. Le diamètre critique correspond au point d'inflexion de la courbe de volume de mercure cumulé, injecté en fonction du diamètre de pore investi. Une diminution du diamètre critique suppose un affinement de la taille des pores et donc une diminution du coefficient de diffusion (Figure 23).

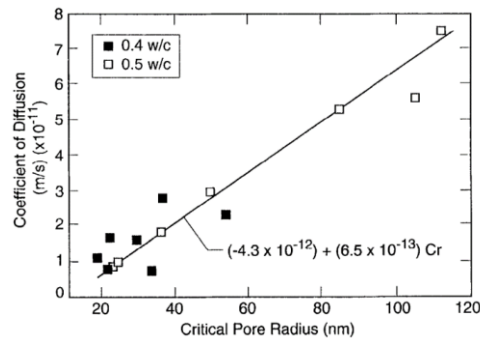


Figure 23 : Évolution du coefficient de diffusion du chlore en fonction du diamètre critique des pores déterminé par porosimétrie à intrusion de mercure de pâte de ciment Portland et de mortier (Halamickova *et al.*, 1955).

Un lien fort semble exister entre le diamètre de pore critique et le coefficient de diffusion en phase liquide. Il est cependant à noter que Larbi (Larbi, 2013) n'a pas obtenu de corrélation entre le coefficient de diffusion liquide de l'eau tritiée et le rayon de pore critique pour des mortiers à base de ciment CEM I. La transposition de ces résultats au coefficient de diffusion en phase gazeuse est délicate. Cependant, Hu et Stroeven (Hu et Stroeven, 2003) ont utilisé cette grandeur pour estimer la perméabilité, ce qui laisse penser que le diamètre critique a également une forte influence sur les propriétés de transport en phase gazeuse.

4.2.2 La perméabilité dans une matrice cimentaire à base de CEM I

Comme pour le coefficient de diffusion, la perméabilité du matériau est fonction du milieu, du fluide utilisé et du degré de saturation. La Figure 24 représente l'évolution de la perméabilité apparente à l'argon d'un béton à base de ciment CEM I en fonction du degré de saturation.

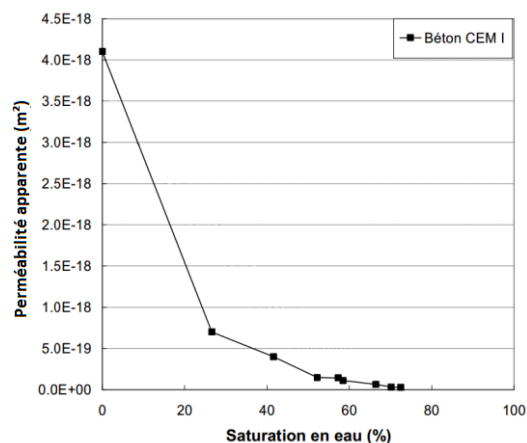


Figure 24 : Évolution de la perméabilité apparente à l'argon en fonction du degré de saturation (obtenu par la méthode des solutions salines) d'un béton à base de ciment CEM I (Chen, 2011).

La perméabilité du matériau diminue fortement avec le degré de saturation. En effet, la perméabilité est de 4.10^{-18} m^2 pour un béton sec et se trouve quasiment nulle pour une saturation en eau de 70 %. Cette diminution de la perméabilité peut être expliquée, comme pour le coefficient de diffusion, par la condensation d'eau dans les pores.

Hassan *et al.* (Hassan *et al.*, 2000) se sont intéressés à l'effet de la porosité sur les valeurs de perméabilité à l'oxygène pour un béton à base de ciment CEM I séché à 105 °C (Figure 25).

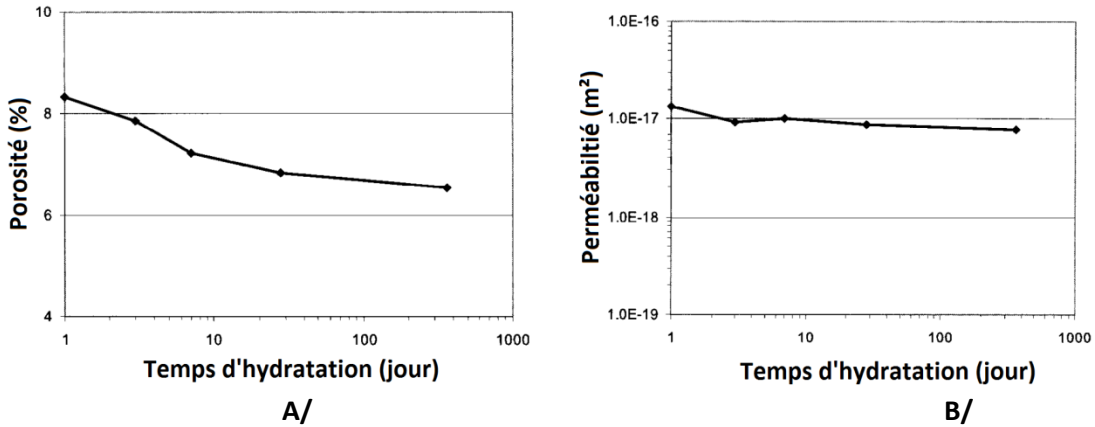


Figure 25 : Évolution de la porosité (A/) et de la perméabilité à l'oxygène (B/) pour un béton à base de ciment CEM I séché à 105 °C au cours de l'hydratation (Hassan *et al.*, 2000).

Au cours de l'hydratation, la porosité diminue, ce qui fait décroître la perméabilité apparente. Une diminution de la porosité de 8,3 % à 6,5 % entraîne une variation de 25 % de la perméabilité.

4.3 INFLUENCE DES LAITIERS SUR LES PROPRIÉTÉS DE STRUCTURE ET DE TRANSPORT

L'effet du laitier a une importante influence sur la microstructure et la quantité d'eau capillaire (et donc le taux de remplissage des pores) présente dans le matériau. Les propriétés de transport devraient par conséquent être impactées par ces modifications. Tuutti *et al.* (Tuutti, 1982) ont étudié l'évolution du coefficient de diffusion de l'oxygène en fonction de l'humidité relative pour des pâtes de ciment ayant une teneur en laitier variable, et avec différents rapports e/c (Figure 26).

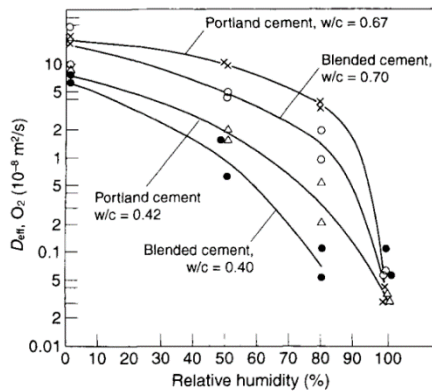


Figure 26 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'oxygène en fonction de l'humidité relative pour un ciment Portland (35 %), auquel on a ajouté 65 % de laitier, hydraté entre 6 et 12 mois, pour différents rapports e/c (Tuutti, 1982).

Quel que soit le ciment, le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène décroît avec l'humidité relative, en accord avec la condensation d'eau dans les pores. Pour une humidité relative et un temps d'hydratation donné, l'ajout de laitier a pour conséquence de faire diminuer le coefficient de diffusion effectif. Cette diminution ne peut pas être expliquée par la porosité totale des matériaux car elle est similaire pour une humidité relative et un rapport e/c donné. L'affinement de la porosité est donc sans doute à l'origine de cet écart.

Wong *et al.* (Wong *et al.*, 2012) ont étudié l'influence de l'ajout de laitier en simulant et mesurant la perméabilité apparente de l'oxygène, pour des pâtes de ciment séchées sous vide à différentes échéances et différents rapports e/c (Figure 27).

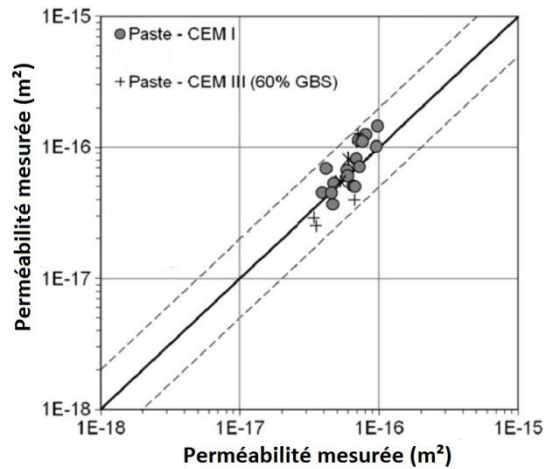


Figure 27 : Comparaison de la perméabilité apparente de l'oxygène, mesurée et simulée pour des pâtes de ciment composées de ciment CEM I et CEM I + 60 % de laitier séché sous vide, ayant différents rapports e/c et échéances (Wong *et al.*, 2012).

Les différentes configurations testées par Wong *et al.* ont permis de mettre en évidence une diminution de la perméabilité avec l'ajout de laitier (diminution d'un facteur 2). Cette diminution est due, comme pour la diffusion, à l'affinement de la porosité.

La plupart des études réalisées jusqu'à présent concernant les propriétés de transport dans les ciments au laitier ont été effectuées sur des matériaux à des temps d'hydratation fixe. Peu d'études traitent de l'évolution de ces propriétés de transport au cours de l'hydratation (le degré d'hydratation est rarement mesuré). De plus, la teneur en laitier n'excède généralement pas 60 %.

Les principaux modes de transport en phase gazeuse sont la diffusion et la perméabilité. Les propriétés de transport sont très fortement dépendantes du degré de saturation du matériau et de sa microstructure. Celle-ci peut se définir selon les notions de porosité totale, de distribution de tailles de pores et de leur degré de connectivité. Il est donc indispensable de connaître ces différentes grandeurs pour étudier les propriétés de transport dans un matériau.

L'affinement de la taille des pores provoque une diminution des propriétés de transport (coefficient de diffusion effectif et perméabilité au gaz) dans les ciments contenant du laitier. Actuellement, aucune étude ne s'est consacrée à l'évolution des propriétés de transport en phase gazeuse au cours de l'hydratation de ciment au laitier.

CHAPITRE II. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

1. MATÉRIAUX ETUDIÉS

1.1 CIMENTS ÉTUDIÉS

Pour cette étude, quatre ciments de la société Calcia, ayant des teneurs en laitier différentes, sont utilisés. La composition et les propriétés de ces ciments sont indiquées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Composition et propriétés des quatre ciments utilisés dans cette étude.

		CEM I	CEM II/A	CEM III/A	CEM III/C
<i>Composition en oxyde [%massique]</i>	SiO ₂	19,5	21,9	29,2	32
	Al ₂ O ₃	5,2	6,1	9	10,3
	Fe ₂ O ₃	2,3	2,2	1,3	0,8
	TiO ₂	0,3	0,3	0,5	0,5
	MnO	0	0,1	0,3	0,4
	CaO	64,2	61,7	50	45,1
	MgO	0,9	1,9	4,8	6,1
	SO ₃	3,5	3,1	2,6	2,9
	K ₂ O	1,07	1,03	0,68	0,55
	Na ₂ O	0,07	0,07	0,38	0,18
	P ₂ O ₅	0,2	0,2	0,1	0,1
	S ⁻	0,02	0,09	0,57	0,77
	Cl ⁻	0,01	0,03	0,31	0,04
<i>Teneur des principaux constituants [%massique]</i>	Clinker	92,24	76,83	34,54	14,22
	Laitier	-	14,23	61,41	80,56
	Calcite	1,88	3,79	0,00	0,00
	Gypse	5,65	1,42	3,84	-
	Anhydrite	-	3,32	-	5,21
	Autres (agent de mouture, sulfate de fer)	0,23	0,41	0,21	0,02
<i>Propriétés des ciments</i>	Masse volumique [g/cm ³] (Fiche produit)	3,09	3,06	2,97	2,91
	Masse volumique [g/cm ³] (mesurée*)	3,06	3,07	2,96	2,91
	Surface de Blaine [cm ² /g]	4 000	3 400	4 600	4 800

* Masse volumique mesurée avec un pycnomètre à hélium au Laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Le clinker des différents ciments a été fabriqué par la même usine (Couvrot) durant quelques jours (il peut donc être considéré de même composition pour tous les ciments).

Le laitier utilisé dans le ciment CEM II/A, CEM III/A et CEM III/C est un mélange de trois laitiers provenant de plusieurs usines. Le ratio entre ces laitiers est le même pour chaque ciment. Ils ont été cobroyés avec le clinker dans l'usine de Rombas.

Le Tableau 8 renseigne sur la composition, en oxyde, du clinker et du laitier utilisé.

Tableau 8 : Composition, en oxyde, du clinker et du laitier utilisés dans cette étude

		Clinker	Laitier
<i>Composition en oxyde</i> [% <i>massique</i>]	SiO ₂	19,50	36,25
	Al ₂ O ₃	5,20	11,36
	Fe ₂ O ₃	2,30	0,70
	TiO ₂	0,30	0,69
	MnO	-	0,58
	CaO	61,31	40,71
	MgO	0,90	6,94
	SO ₃	0,87	0,57
	K ₂ O	1,07	0,50
	Na ₂ O	0,07	0,19
	P ₂ O ₅	0,20	0,02
	S ⁻	0,02	0,90
	Cl ⁻	0,01	0,00
	C/S	3,14	1,12

1.2 PRÉPARATION ET CURE DES ÉCHANTILLONS DE PÂTE DE CIMENT

Les pâtes de ciment sont gâchées selon la norme EN 196-3 (Norme EN 196-3, 2009), puis coulées dans des cylindres en plastique. Pour les échantillons destinés à l'analyse de la solution interstitielle, les gâchées sont réalisées dans une boîte à gants sous flux continu d'azote. Cette précaution permet de limiter les réactions de carbonatation et d'oxydation des échantillons.

Le rapport (en volume) eau sur ciment des matériaux étudiés a été fixé à 1,25 pour que les pâtes de ciment aient la même porosité initiale [selon la description de Powers (Powers, 1935)]. Ce ratio correspond à un rapport (en masse) eau sur ciment de 0,41, 0,41, 0,42 et 0,43, respectivement pour les ciments CEM I, CEM II/A, CEM III/A et CEM III/C. Il est cependant à noter que, la demande en eau des quatre ciments n'étant pas identique pour un même e/c, des viscosités différentes sont observées lors du gâchage. Un fort ressuage a par exemple été constaté pour les pâtes de ciment CEM II/A. Il est donc probable que les quatre ciments n'aient pas tout à fait la même porosité initiale.

Après 48 heures d'hydratation :

- les échantillons non utilisés pour analyser la solution interstitielle sont démoulés et curés dans une eau proche chimiquement de la solution interstitielle. La composition a été évaluée préalablement par extraction de la solution interstitielle pour chaque ciment hydraté pendant 1,5 mois (cf. paragraphe 5). Il a été fait en sorte qu'un minimum de solution de cure recouvre l'échantillon. Cette méthode permet un approvisionnement en eau continu pour ne pas limiter l'hydratation. La minéralogie (cf. paragraphe 4) et la microstructure (cf. paragraphe 6) de ces matériaux ont été caractérisées ;
- les matériaux employés pour analyser la solution interstitielle sont directement conservés dans des sacs étanches remplis avec du diazote. Cette conservation présente l'avantage de ne pas lixivier et introduire d'éléments extérieurs dans l'échantillon. Néanmoins, l'azote ne contient pas d'eau, ce qui engendre un léger séchage du matériau.

Pour réaliser un point de comparaison entre ces deux méthodes de cure, la quantité d'eau liée et la porosité (cf. paragraphe 6) ont été mesurées.

1.3 ARRÊT DE L'HYDRATATION : CHOIX DE LA MÉTHODE DE SÉCHAGE

Dans la mesure du possible, les échantillons sont analysés directement après leur période de cure. Cependant, pour des raisons techniques et de temps, il est nécessaire d'arrêter l'hydratation pour certaines caractérisations. Plusieurs méthodes sont utilisées et décrites dans la littérature (Diamond, 2003 ; Gallé, 2001 ; Korpa et Trettin, 2006 ; Taylor, 1997 ; Zhang et Scherer, 2011). Parmi les plus répandues, sont mentionnés : l'arrêt en température (dans un four), sous vide, par échange de solvant (substitution de l'eau par un solvant tel que l'éthanol ou l'isopropanol) et le séchage par lyophilisation (congélation de l'eau avec de l'azote liquide, puis sublimation de l'eau solide sous vide).

À partir d'une étude bibliographique, Zhang a établi un classement des meilleures méthodes de séchage, suivant le type d'analyse à effectuer (Zhang et Scherer, 2011) :

- pour préserver la structure : échange de solvant > séchage sous vide > lyophilisation > séchage en température ;
- pour préserver la composition : lyophilisation > séchage en température > échange de solvant ;
- en termes de rapidité : séchage au four > lyophilisation > échange de solvant.

Il est cependant à noter que plusieurs études mettent en avant une déstabilisation de certains hydrates comme l'ettringite quelle que soit la méthode de séchage utilisée (Knapen *et al.*, 2009 ; Renaudin *et al.*, 2010 ; Zeng *et al.*, 2013 ; Zhang et Glasser, 2000 ; Zhou et Glasser, 2001). Les échantillons utilisés dans les travaux de Zhang et Scherer étaient déjà séchés à 105 °C, ce qui explique qu'ils n'ont pas observé la déstabilisation de ces phases.

Sur la base de ce travail, il a été choisi d'utiliser :

- l'échange de solvant pour caractériser la distribution de tailles de pores des échantillons.
- le séchage en température (à 60 °C et 105 °C) pour la mesure de porosité totale à l'eau car il s'agit de l'une des méthodes les plus employées dans la littérature (cf. paragraphe 6.1) ;
- le séchage à 3 % d'humidité relative (contrôlée par du gel de silice) est utilisé pour les échantillons destinés à la caractérisation des propriétés de transport ;
- la lyophilisation pour les analyses RMN. Les appareils de mesure n'étant pas forcément disponibles à l'échéance, il est nécessaire d'arrêter les hydratations pour analyser les échantillons à une échéance donnée.

1.4 RÉCAPITULATIF

Le Tableau 9 récapitule les différents types d'échantillons qui ont été fabriqués et les procédures de préparation.

Tableau 9 : Récapitulatif des méthodes utilisées pour la préparation des échantillons.

Grandeur recherchée	Technique associée	Type d'échantillon	Cure	Méthode de séchage	Préparation de l'échantillon
Identification des phases cristallisées	DRX	Massif	Sous eau	Aucune	Découpe d'un disque + Polissage superficiel à l'éthanol
Quantification de l'eau liée, de la portlandite, des carbonates	ATG	Massif	Sous eau Sous sac	Aucune	Broyage
Degré d'hydratation	RMN du silicium et de l'aluminium	Massif	Sous eau	Lyophilisation *	Broyage (< 100 µm)
Analyse de la solution interstitielle	ICP, CI, spectrométrie UV-visible	Massif	Sous sac	Aucune	Extraction par pressage, puis filtration
Porosité	Porosité accessible à l'eau	Massif	Sous eau Sous sac	Température (65 °C et 105 °C) *	Découpe d'un disque
Distribution porale	Porosité par intrusion de mercure	Massif	Sous eau Sous sac	Isopropanol + sous-vide *	Découpe d'un disque
	Balance de sorption	Massif	Sous sac	Aucune	Broyage
Coefficient de diffusion	Chromatographie en phase gazeuse	Massif	Sous eau	Humidité relative à 3 % *	Découpe de disque de 5 mm
Perméabilité	Mesure de pression	Massif	Sous eau	Humidité relative à 3 % à 65 °C *	Découpe de disque de 5 mm

DRX : diffraction des rayons X ; ATG : analyse thermogravimétrique ; RMN : résonance magnétique nucléaire ; ICP : inductive coupled plasma ; CI : chromatographie ionique.

* Les échantillons ont été séchés jusqu'à masse constante (variation de masse inférieure à 0,05 % pendant 24 heures). Le temps moyen constaté pour atteindre ce degré de séchage est de 3 mois.

2. ÉTUDE DES CINÉTIQUES D'HYDRATATION

2.1 CALORIMÉTRIE

L'appareil utilisé pour ces analyses est un « Tam Air Isothermal Calorimeter » à huit cellules (Figure 28 A/). Il permet de réaliser des essais entre 5 °C et 90 °C à +/- 0,02 °C. La précision de la mesure est de +/- 20 µW. Chaque cellule est indépendante et composée de deux emplacements : l'un pour l'échantillon et l'autre pour la référence (Figure 28 B/). Cette dernière est utilisée pour réduire le ratio signal sur bruit et corriger les dérives liées aux éventuelles variations de température.

Le principe de la calorimétrie isotherme est de mesurer le flux de chaleur entre un échantillon (qui émet de la chaleur) et une référence qui a la même capacité calorifique que l'échantillon. La référence et l'échantillon sont maintenus à une température constante à l'aide d'un thermostat (qui permet d'évacuer la chaleur). L'intérêt de cette méthode, comparée à la calorimétrie semi-adiabatique ou adiabatique, est qu'il n'y a pas d'accumulation de chaleur qui pourrait modifier les vitesses d'hydratation.

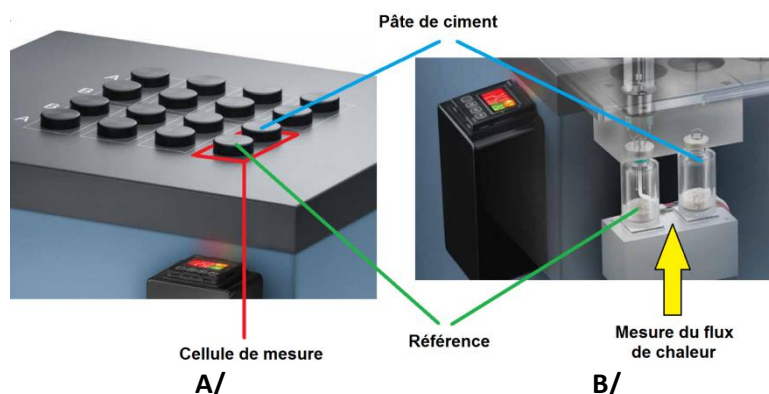


Figure 28 : Représentation du calorimètre isotherme (Tam Air, 2013) utilisé dans cette étude (A/) et de l'une des cellules de mesure (B/).

La masse de ciment utilisé est d'environ 7 g pour chaque configuration. La quantité d'eau à introduire est calculée à partir du rapport e/c respectif de chacun des ciments.

Les références sont composées d'eau dont la quantité introduite a été calculée de sorte qu'elles aient la même capacité calorifique que les pâtes de ciment. La capacité thermique massique de l'eau est de $4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Brown et Marco, 1958) et celle du ciment est considérée être de $0,75 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (Todd, 1951). La chaleur spécifique des pâtes de ciment testées varie de $1,71 \text{ J/(g.K)}$ pour le CEM I à $1,75 \text{ J/(g.K)}$ pour le CEM III/C, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus par Kocaba (Kocaba, 2009).

Le calorimètre isotherme a été programmé pour maintenir une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ dans les cellules. Deux références sont tout d'abord introduites dans chaque cellule pour mesurer la ligne de base. Puis, au bout de quelques heures (lorsqu'il n'y a plus de variation de température), les pâtes de ciment sont préparées en mélangeant l'eau et le ciment pendant deux minutes avec un Dremel (équipé d'une spatule). L'une des références est alors substituée par l'échantillon préparé. Les mesures commencent après quatre minutes (temps nécessaire pour fabriquer et mettre en place les échantillons).

Le flux de chaleur mesuré est ensuite normalisé par rapport à la masse de ciment qui a été introduite pour pouvoir comparer la réactivité des ciments.

La calorimétrie isotherme ne permet que de caractériser de façon globale l'hydratation du ciment. En effet, il n'est pas possible de séparer la contribution des différentes phases anhydres sur la chaleur dégagée.

2.2 CONTRACTION CHIMIQUE

Le phénomène de contraction chimique, présenté dans le Chapitre I, paragraphe 1, permet d'obtenir des informations sur la cinétique globale d'hydratation du matériau sur de longues périodes. Il existe deux méthodes permettant de mesurer cette grandeur :

- la méthode dilatométrique. Il s'agit de la technique historiquement utilisée par Le Chatelier (Le Chatelier, 1890). Elle consiste à introduire le matériau cimentaire dans un récipient et à le recouvrir avec de l'eau. L'abaissement du niveau d'eau surnageante est directement relié au volume de contraction de la pâte de ciment (Justnes *et al.*, 1994 ; Le Chatelier, 1890) ;
- la méthode volumétrique. Ce type de mesure est basé sur la poussée d'Archimède. Un échantillon de pâte de ciment, relié à une balance, est immergé dans un récipient rempli d'eau (Rey, 1950). L'augmentation de la masse de l'échantillon au cours de l'hydratation est ensuite suivie par le biais de la balance.

Une étude bibliographique (Boivin, 1999 ; Buil, 1979 ; Costoya Fernandes, 2008 ; Justnes *et al.*, 1994 ; Le Chatelier, 1890 ; Maso, 1967 ; Powers, 1935) a permis de mettre en évidence ce qui influait sur les mesures de contraction :

- l'épaisseur de la pâte. En effet, plus l'épaisseur de l'échantillon est importante, plus l'eau surnageante met du temps à imprégner toute la pâte. Boivin (Boivin, 1999) définit ainsi la notion d'épaisseur critique : épaisseur à partir de laquelle la mesure est biaisée. Dans sa thèse, cette épaisseur est d'environ 1 cm. Il est à noter que le rapport e/c et le degré d'hydratation de la pâte ont un impact sur la microstructure et donc un effet sur la mesure de contraction. C'est ce que met en évidence la Figure 29. Dans l'étude présentée sur la figure, la pâte de ciment est concassée, ce qui a pour conséquence d'ouvrir la porosité. Il est alors possible d'observer une augmentation de l'évolution de la contraction chimique ;

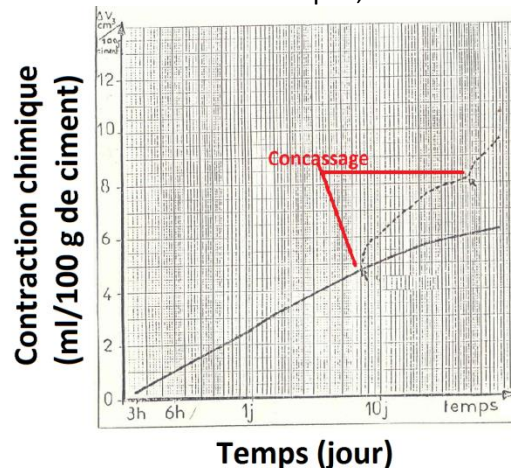


Figure 29 : Effet du comblement de la porosité sur la mesure de contraction chimique (CERILH, 1983).

- la quantité d'eau surnageante. Plusieurs auteurs ont mis en évidence une augmentation du volume de contraction chimique lorsque le volume d'eau surnageante croît (Boivin, 1999 ; Costoya Fernandes, 2008 ; Justnes *et al.*, 1994). Les raisons de cette surestimation des valeurs ne sont pas clairement établies.

La méthode dilatométrique a été privilégiée dans la présente étude pour la détermination de la contraction chimique, car elle permet de réaliser les mesures sur un grand nombre d'échantillons simultanément.

Les échantillons sont préparés suivant le protocole suivant :

- le ciment est tout d'abord mélangé avec de l'eau selon le rapport e/c appliqué à chaque ciment (cf. paragraphe 1.2). ;
- la pâte de ciment est introduite dans un flacon à l'aide d'un entonnoir et d'une table vibrante ;
- de l'eau désaérée (pendant deux heures sous vide) est ensuite ajoutée au goutte-à-goutte, le long de la paroi du flacon.
- lorsque le flacon est rempli d'eau, une pipette est fixée avec un joint torique et un bouchon ;
- un joint silicone est appliqué autour du bouchon et l'ensemble du montage est placé dans un bain thermostaté à 25 °C.

En parallèle, des références (dispositif sans ciment) ont également été fabriquées. La masse de chaque montage est régulièrement relevée pour vérifier l'absence de fuite.

Dans un premier temps, plusieurs essais ont été effectués pour définir les conditions expérimentales à appliquer. Les dispositifs testés sont présentés en Figure 30. Le Tableau 10 récapitule les conditions expérimentales pour chaque montage.

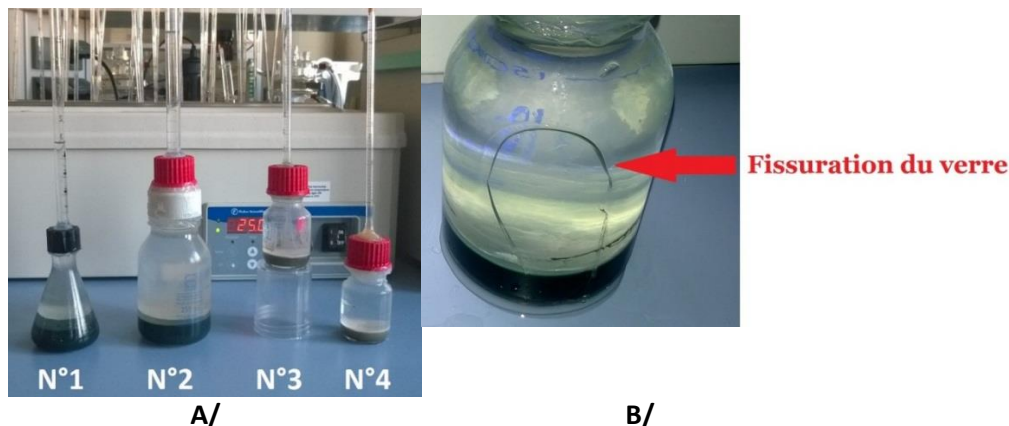


Figure 30 : Photo de l'ensemble des dispositifs testés (A/) et exemple de fissuration du dispositif n° 2 (B/).

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions expérimentales utilisées pour la mesure de la contraction chimique de chaque dispositif.

Dispositif	N °1	N °2	N °3	N °4
Géométrie	Conique	Cylindrique		
Surface d'échange (cm ²)	110	120	40	40
Épaisseur de pâte (cm)	1	1	1	Variable (Figure 31 B/)
Volume de fluide (eau + paraffine*) surnageant pour un flacon rempli avec 1 cm de pâte de ciment	70	230	50	50
Volume de pâte de ciment (ml)	50	50	10	10

* Pour certains dispositifs, une partie de l'eau surnageante a été remplacée par de la paraffine pour étudier l'influence de ce facteur sur les résultats (Figure 31 A/).

Dans le premier dispositif, le flacon utilisé est un erlenmeyer. Ce type de flacon permet de limiter la surface d'échange entre la pâte de ciment et l'eau surnageante, tout en maximisant la quantité de pâte. Cependant, la plupart de ces montages ont fissuré au bout d'une dizaine de jours à cause du gonflement de la pâte. Le Chatelier avait déjà fait ce constat dans sa thèse (Le Chatelier, 1890). Aucune explication satisfaisante ne permet d'expliquer ce phénomène (Boivin, 1999 ; Costoya Fernandes, 2008). Il pourrait cependant s'agir d'un gonflement osmotique dû au gradient de concentration présent entre la solution interstitielle et surnageante.

Pour éviter la fissuration, des flacons en verre épais cylindrique ont été utilisés pour le deuxième dispositif. Malgré cette précaution, certains ont tout de même fissuré (Figure 30 B/).

Dans le troisième dispositif, des flacons plus petits et une quantité de ciment moins importante ont été employés. Aucun des flacons n'a fissuré. Pour améliorer la précision de la mesure, une pipette de 2 ml a été adoptée dans le dernier dispositif (n° 4).

Les résultats de ces tests sont présentés en Figure 31 en mm^3 d'eau déplacée par rapport à la masse de ciment introduite en gramme.

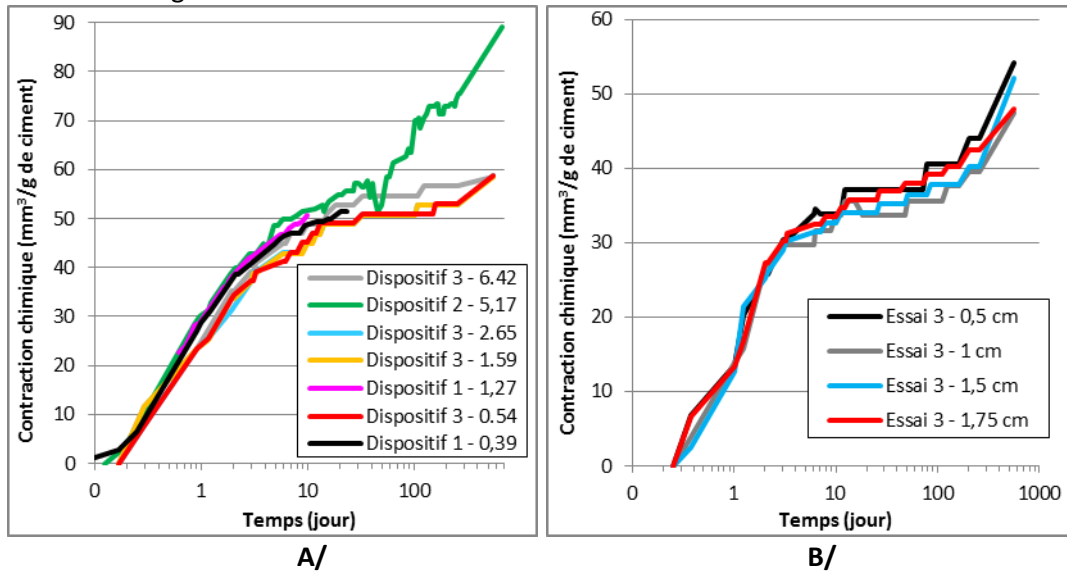


Figure 31 : Évolution du volume de contraction chimique pour une pâte de ciment CEM I ayant différents rapports eau surnageante sur ciment (A/) et pour une pâte de ciment CEM III/C ayant différentes épaisseurs (B/).

Il semble que le rapport volume d'eau sur volume de pâte de ciment n'ait pas d'effet (Figure 31 A/). La variation entre les différentes configurations est d'environ 10 %, mais aucune tendance ne peut être mise en évidence.

Cependant, il est possible de noter une importante différence entre le dispositif n° 2 et les autres montages. Ce constat a également été fait pour d'autres ciments. Cette différence peut être attribuée soit à la géométrie du flacon (conique pour le dispositif n° 1 et cylindrique pour le dispositif n° 2 et n° 3), soit à un effet d'échelle lié au volume de pâte de ciment (le dispositif n° 3 a une quantité de ciment nettement inférieure à celle des autres). Cette dernière hypothèse paraît plus probable, dans la mesure où il n'y a pas de différence significative entre le dispositif n° 1 et n° 3.

Le dispositif n° 3 a également permis d'étudier l'influence de l'épaisseur de la pâte sur les mesures de contraction chimique (Figure 31 B/). Quelle qu'elle soit, l'épaisseur utilisée ne semble pas avoir d'influence sur les mesures.

À partir des résultats obtenus, des conditions expérimentales peuvent être définies pour le dispositif n° 4 dont les résultats feront office de référence dans ce rapport (les résultats sont présentés dans le Chapitre III, paragraphe 1.2.1). Dans cet essai, il a été choisi :

- d'utiliser le même dispositif que dans l'essai n 3. Une pipette plus précise (2 ml) est cependant employée ;
- de prendre la même masse de ciment que dans le dispositif n° 3, afin de minimiser les effets d'échelle et d'être proche des protocoles utilisés dans la littérature (Boivin, 1999 ; Costoya Fernandes, 2008 ; Justnes *et al.*, 1994) ;
- de limiter l'épaisseur de la pâte de ciment à 1 cm. Cette hauteur permet de maximiser les variations de contraction chimique, tout en minimisant les effets d'échelle.

Ce dernier dispositif permet de réaliser les mesures de contraction chimique à $\pm 0,01$ ml, ce qui représente 0,5 % du volume mesuré. La variation observée entre les différents échantillons est de 3 %.

3. LE DEGRÉ D'HYDRATATION

3.1 DÉFINITION

Le degré d'hydratation permet de rendre compte de l'avancement des réactions d'hydratation d'un composant anhydre (degré d'hydratation spécifique) ou du ciment (degré global d'hydratation). Le degré d'hydratation d'une phase anhydre se définit selon l'équation suivante :

$$\alpha_i = \frac{n_{\text{anhydre}(t=0)} - n_{\text{anhydre}(t)}}{n_{\text{anhydre}(t=0)}} \quad \text{Équation 25}$$

avec α_i , le degré d'hydratation spécifique, et n , la quantité (mol) de la phase considérée à l'état initial et à l'un instant t ($t = 0$).

L'évolution d'une propriété du matériau, telles la contraction chimique, la quantité d'eau liée et la chaleur dégagée, est largement employée pour déterminer un degré global d'hydratation (Boivin, 1999 ; Darquennes *et al.*, 2013 ; Kocaba *et al.*, 2012). Dans ce cas, le degré d'hydratation se définit de la façon suivante :

$$\alpha(t) = \frac{X(t)}{X(t=\infty)} \quad \text{Équation 26}$$

avec X , la grandeur considérée à un instant donné et à hydratation complète ($t = \infty$).

La difficulté dans l'utilisation de ces méthodes provient de la détermination de $X(t=\infty)$. De plus, elles ne considèrent pas l'hétérogénéité du matériau et la différence de réactivité de chaque composant.

D'autres méthodes permettent de déterminer un degré spécifique d'hydratation pour chacune des phases anhydres [l'analyse d'image MEB (Kocaba, 2009 ; Scrivener, 2004), l'analyse Rietveld de diffractogrammes (Le Saout *et al.*, 2008 ; Scrivener *et al.*, Füllmann *et al.*, 2004) et la décomposition de spectre RMN du silicium et de l'aluminium (Brunet *et al.*, 2010 ; Skibsted *et al.*, 1995)]. Ces méthodes sont en général complexes, chronophages [classement des méthodes selon le temps consacré à leur réalisation (par ordre croissant) : Rietveld < RMN < MEB)].

Un degré global d'hydratation peut être déduit de ces mesures en considérant la proportion de chaque phase (x_i) ainsi que leur degré d'hydratation (α_i) respectif :

$$\alpha_g = \frac{\sum_i^n \alpha_i \times x_i}{\sum_i^n x_i} \quad \text{Équation 27}$$

Dans ce travail, les deux méthodes de références considérées sont :

- la mesure de la quantité d'eau liée. Il s'agit d'une grandeur dont l'évolution peut être suivie tout au long de l'hydratation. Elle est largement utilisée dans la littérature (Darquennes *et al.*, 2013 ; Kocaba *et al.*, 2012 ; Mounanga *et al.*, 2004 ; Mouret *et al.*, 1997) ;
- la décomposition de spectre RMN. L'avantage de cette technique est qu'elle permet de quantifier toutes les phases anhydres. En effet, avec la méthode Rietveld, il est difficile de quantifier les phases amorphes telles que le laitier ou les C-S-H. L'analyse d'image MEB, quant à elle, permet de quantifier le clinker et le laitier résiduel. Il est nécessaire de coupler les essais avec des cartographies X pour étudier séparément chacune des phases du clinker, ce qui est très chronophage. De plus, des essais préliminaires ont mis en évidence une grande difficulté pour obtenir des échantillons plans, sans relief et sans fissure [condition nécessaire pour ce type d'analyse (Diamond et Kjellsen, 2008 ; Kocaba *et al.*, 2012 ; Scrivener, 2004 ; Wong et Buenfeld, 2006)].

3.2 MÉTHODE BASÉE SUR LA MESURE DE L'EAU LIÉE

Comme indiqué dans la partie 3.1, pour déterminer un degré d'hydratation à partir de la quantité d'eau liée présente dans une pâte de ciment, il est nécessaire de connaître cette grandeur à un instant donné et à hydratation complète.

3.2.1 Estimation de l'eau liée à $t=\infty$

3.2.1.1 Par calcul

L'une des méthodes pour déterminer la quantité d'eau liée est d'utiliser un modèle d'hydratation utilisant un logiciel de géochimie associé à une base de données thermodynamiques (Chapitre I, paragraphe 2.7.2). À partir de la composition du ciment, le modèle calcule un assemblage minéralogique. En connaissant la quantité de chaque phase et sa stœchiométrie (c'est-à-dire le nombre de molécules d'eau par mol du composé considéré), qui est définie par la base de données thermodynamiques, une quantité d'eau liée à hydratation complète peut être déterminée suivant :

$$E_{\text{liée totale}} = \sum N_e^i \times n^i \quad \text{Équation 28}$$

avec $E_{\text{liée totale}}$, la quantité d'eau liée totale présente dans la pâte de ciment, N_e^i , le nombre de molécules d'eau dans la phase « i », et n^i , la quantité de la phase « i ».

Le modèle d'hydratation choisi est présenté dans le Chapitre III, paragraphe 2.4.

3.2.1.2 Via une expérience d'hydratation accélérée

L'un des moyens pour vérifier la quantité d'eau liée à hydratation complète est de mesurer cette dernière expérimentalement. Les laitiers étant très peu réactifs, leur hydratation doit être activée pour pouvoir déterminer cette grandeur. Dans ce projet, l'hydratation du laitier a été activée à l'aide d'ultrasons, produits par un sonificateur. Les essais ont été réalisés sur le ciment CEM III/C car il s'agit du matériau qui contient le plus de laitier.

Le principe de cette méthode est de limiter la précipitation d'hydrates à la surface des grains anhydres (ralentissant l'hydratation) en créant des microbulles d'air servant de site de nucléation.

En pratique, 5 g de ciment sont ajoutés à 250 ml d'eau (dont la concentration en calcium, potassium et sodium est identique à la solution interstitielle d'une pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 mois) et maintenus en suspension via un agitateur magnétique (Figure 32). Durant tout l'essai, la température de la solution est régulée à 15 °C par un réfrigérant à eau. Cette basse température ralentit la vitesse de dissolution dans un premier temps, mais permet d'atteindre par la suite des degrés d'hydratation plus importants. En effet, lorsque les vitesses de dissolution/précipitation sont faibles, les hydrates sont moins denses, ce qui permet une hydratation plus importante (Jennings *et al.*, 1981) La puissance délivrée par l'appareil est, en permanence au cours de l'essai, de 270 W pendant 0,8 s, toutes les secondes.

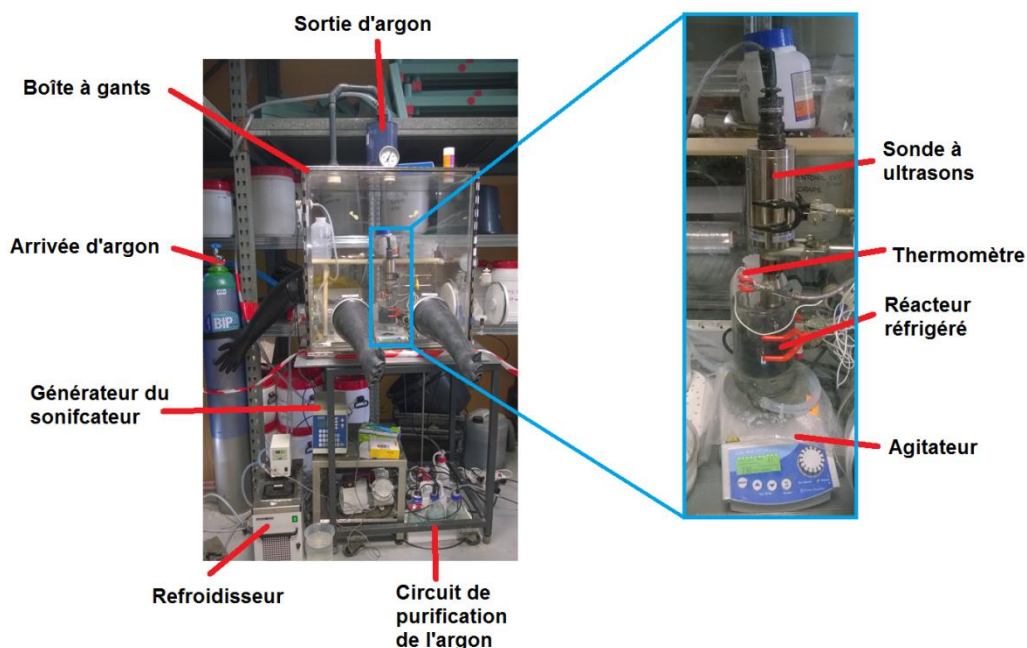


Figure 32 : Photo du dispositif d'hydratation accélérée.

Pour éviter les phénomènes de carbonatation, l'essai d'hydratation accélérée est réalisé dans une boîte à gants sous flux constant d'argon. De plus, pour s'assurer de la pureté de l'argon (pureté 4.6), ce dernier est passé au travers d'un fritté de chaux sodée et, par la suite, dans une solution de chaux. Ces deux étapes permettent d'enlever les éventuelles molécules de dioxyde de carbone et de maintenir une humidité relative élevée dans la boîte à gants (pour éviter l'évaporation de la solution).

À la fin de l'essai, les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation. La solution est analysée selon les mêmes protocoles que dans le paragraphe 5.

La phase solide est quant à elle rincée dans une solution d'eau et d'éthanol (50/50) sous atmosphère inerte. Une fois l'échantillon récupéré, il est analysé par ATG (mesure de la teneur en eau liée – paragraphe 3.2.3), DRX (identification des phases cristallisées – paragraphe 4.1) et RMN (détermination du degré d'hydratation – paragraphe 3.3).

3.2.2 Détermination du degré d'hydratation via une mesure par perte au feu

L'essai de perte au feu consiste (Hornain, 2007 ; LCPC, 2002 ; Mouret *et al.*, 1997) à chauffer l'échantillon directement à 105 °C jusqu'à atteindre une masse constante (variation de masse < 0,05 % dans un intervalle de 24 heures). La pâte de ciment est ensuite placée à 550 °C, également jusqu'à l'atteinte d'une masse constante.

La perte de masse entre 105 °C et 550 °C est attribuée à l'évaporation de l'eau liée aux hydrates. Pour obtenir une teneur en eau liée, cette perte de masse est ramenée à la masse de ciment anhydre (la masse de ciment anhydre étant considérée égale à celle mesurée à 550 °C) :

$$\%_{\text{Eau liée}} = \frac{m_{105\text{ °C}} - m_{550\text{ °C}}}{m_{550\text{ °C}}} \quad \text{Équation 29}$$

avec $m_{105\text{ °C}}$ et $m_{550\text{ °C}}$, la masse à 105 °C et 550 °C.

Il est probable que les mesures d'eau liée réalisées avec ce protocole seront sous-estimées du fait de la déstabilisation de l'ettringite et d'une partie des C-S-H en dessous de 105 °C (Dalas, 2014 ; Zhou et Glasser, 2001).

Il est à noter que, durant l'essai, les fours n'étaient pas isolés de l'atmosphère. Un phénomène de carbonatation était donc possible. Par conséquent, les pâtes de ciment ont également été chauffées à 1 000 °C afin de mesurer la teneur en carbonate de calcium. En connaissant la teneur de cette phase dans le ciment anhydre, il a été possible :

- de déterminer la quantité de carbonate formé lors de l'essai ;
- d'estimer la quantité de portlandite qui a été dissoute par la carbonatation ;
- de déduire la quantité d'eau liée à la portlandite dissoute.

La teneur en eau liée corrigée a été calculée suivant :

$$\%_{\text{Eau liée corrigée}} = \frac{(m_{105\text{ °C}} - m_{550\text{ °C}}) + m_{\text{eau liée perdue par la carbonatation}}}{m_{550\text{ °C}} - m_{\text{carbonate}}} \quad \text{Équation 30}$$

avec $m_{\text{carbonate}}$, la masse de carbonate formée lors de l'essai.

La précision de la balance utilisée est de 0,1 mg, ce qui représente 0,005 % de la masse moyenne des échantillons analysés. En ce qui concerne la répétabilité des essais, la teneur en eau liée varie de 3 %.

3.2.3 Détermination du degré d'hydratation via une mesure par analyse thermogravimétrique

Les mesures d'eau liée sont également réalisées par ATG (analyse thermogravimétrique). L'appareil utilisé pour les essais est une thermobalance de la société Netzsch (modèle STA 409 PC LUXX). Comme pour les essais de perte au feu, l'échantillon a subi un traitement thermique. Le protocole utilisé dans ce rapport a consisté à imposer à l'échantillon broyé une rampe de température allant de 30 °C à 1 250 °C, avec une montée de 10 °C/min. Les variations de température modifient la poussée d'Archimède, ce qui perturbe les mesures. C'est pourquoi, une ligne de base a été réalisée régulièrement, en analysant 120 mg d'alumine (inerte).

Pour que la détermination soit cohérente avec les mesures de perte au feu, la même plage de température que dans le paragraphe 3.2.2 a été utilisée (à savoir entre 105 °C et 550 °C). Les mesures d'eau liée devraient donc être également sous-estimées à cause de la déstabilisation de l'ettringite et des C-S-H. Il est cependant à noter que, contrairement aux essais par perte au feu, l'équilibre massique n'est pas atteint pour chaque palier ce qui devrait, en principe, limiter la déstabilisation de l'ettringite et des C-S-H. Comme pour les essais par perte au feu, la plage de température correspondant à la perte d'eau liée varie d'un auteur à l'autre (Drouet, 2010 ; Hornain, 2007 ; Kocaba, 2009 ; Kolani, 2012 ; Pane et Will, 2005 ; Bach, 2010). Darquennes *et al.* considèrent par exemple la perte de masse entre 145 °C – 600 °C et 800 °C – 1 000 °C. Cette gamme de températures occasionne une augmentation de 10 % de la valeur d'eau liée, comparée à celle choisie dans ce rapport (perte de masse entre 105 °C et 550 °C).

Le broyage de l'échantillon et le traitement thermique ayant été réalisés sous atmosphère inerte (azote), la quantité d'eau liée déterminée avec l'Équation 29 n'a pas été corrigée.

La précision de la balance (0,01 mg) est identique à celle utilisée pour les essais par perte au feu (0,08 % des masses analysées). La variabilité entre les échantillons est cependant plus importante, puisqu'elle atteint 10 %. Cette plus grande dispersion est due au fait que les masses analysées sont plus faibles, ce qui rend probablement les résultats moins représentatifs du matériau en entier. De plus, les variations de masse dues à une fluctuation de la poussée d'Archimède augmentent la variabilité des mesures, malgré la détermination de la ligne de base.

3.3 MÉTHODE BASÉE SUR LA QUANTIFICATION DES ANHYDRES RESTANTS PAR RMN

La résonance magnétique nucléaire du silicium-29 et de l'aluminium-27 est une technique employée dans cette étude pour suivre l'hydratation des différentes phases constituant le ciment au laitier. Cette méthode analytique permet de caractériser l'environnement local des atomes en sondant le moment magnétique de certains noyaux (silicium-29 et aluminium-27 dans le cas de cette étude) sous l'action d'un champ magnétique soit externe (provenant d'un appareil), soit interne (dû aux noyaux environnement et aux charges électroniques).

En effet, les différents environnements électroniques des noyaux Al et Si se traduisent par des raies de résonance apparaissant à différentes fréquences (ou déplacements chimiques). Si on peut les attribuer aux différentes phases et quantifier les populations de chaque raie, il est possible alors de suivre l'évolution de la quantité d'anhydres (C_2S , C_3S , C_3A , C_4AF et laitier) et d'hydrates (C-S-H, C-A-S-H, ettringite, phase AFm, hydrotalcite et TAH). Cependant, en particulier dans le cas de la RMN du silicium, pour lequel la gamme de déplacement chimique est restreinte, les raies correspondant aux différentes phases se superposent partiellement. La difficulté est de décomposer de la façon la plus fiable possible les signaux RMN pour en déterminer le pourcentage de chaque phase et ainsi le degré d'hydratation. Dans la mesure où la procédure de décomposition des spectres est dépendante des résultats obtenus, il a été choisi de la présenter dans le Chapitre III. Une synthèse de la procédure de décomposition est également présentée dans l'Annexe 5.

Pour réaliser les mesures, les échantillons sont tout d'abord lyophilisés (pour arrêter l'hydratation jusqu'à l'analyse) avant d'être broyés. La poudre obtenue est passée au tamis de 100 μm .

L'appareil utilisé pour acquérir les spectres RMN du silicium est un Bruker Avance 300 WB (champ magnétique 7,05 T), fonctionnant à une fréquence de 59,59 MHz. Un porte-échantillons Bruker CPMAS de 4 mm est utilisé avec une fréquence de rotation de l'échantillon (à l'angle magique) de 12,5 kHz. Les spectres du ^{29}Si sont acquis avec un temps de répétition de 2 secondes (temps de relaxation des spins nucléaires). Des temps de relaxation plus importants ont également été testés (Figure 33), mais ils n'ont pas permis d'améliorer la qualité des spectres.

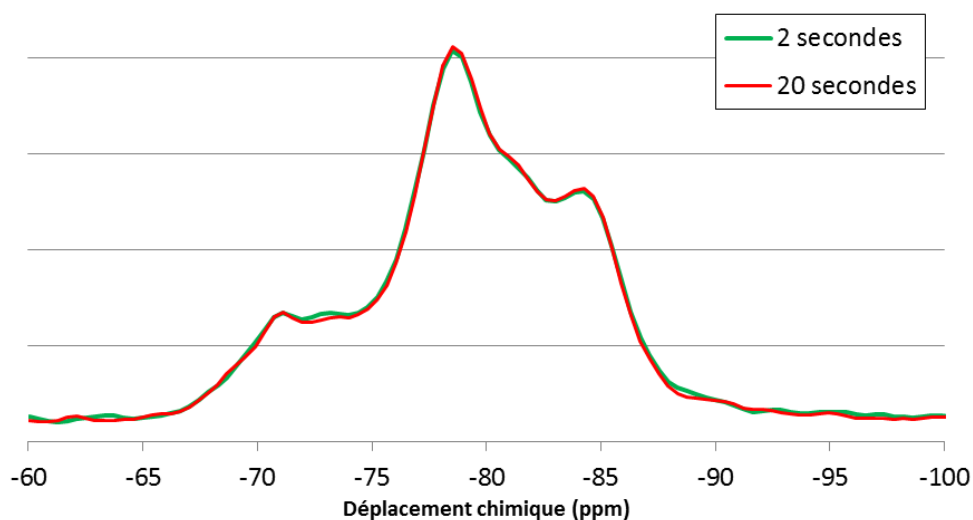


Figure 33 : Influence du temps de répétition sur le spectre ^{29}Si d'une pâte de ciment CEM I hydratée 6 mois, justifiant l'utilisation d'un temps de répétition court (2 s) dans nos expériences.

En effet, aucune variation du spectre n'est observée entre un temps de répétition de 2 secondes et de 20 secondes. Le temps le plus court possible a été choisi dans le but d'accumuler un maximum de scans. Entre 8 000 et 32 000 cycles de mesure ont été réalisés pour chaque échantillon. Il est à noter que les mêmes essais ont été faits pour le ciment CEM III/C.

Le spectromètre utilisé pour la RMN de l'aluminium est un Bruker Avance 500 WB (champ magnétique de 11,72 T). Les échantillons analysés (pâte de ciment et porte-échantillons CPMAS) sont les mêmes qu'en RMN du silicium.

Pour s'assurer que les mesures sont quantitatives, les spectres ont été acquis en utilisant une unique et courte impulsion non sélective ($\pi/12$), afin de s'affranchir des effets de l'interaction quadripolaires de l'aluminium pendant l'impulsion. De plus, un temps de répétition de 1 seconde a été fixé (suite à plusieurs essais), ce qui a assuré la relaxation de toutes les espèces observées.

La fréquence de rotation de l'échantillon de 14 kHz. Un essai à très haut champ (800 MHz) a également été réalisé (Figure 34).

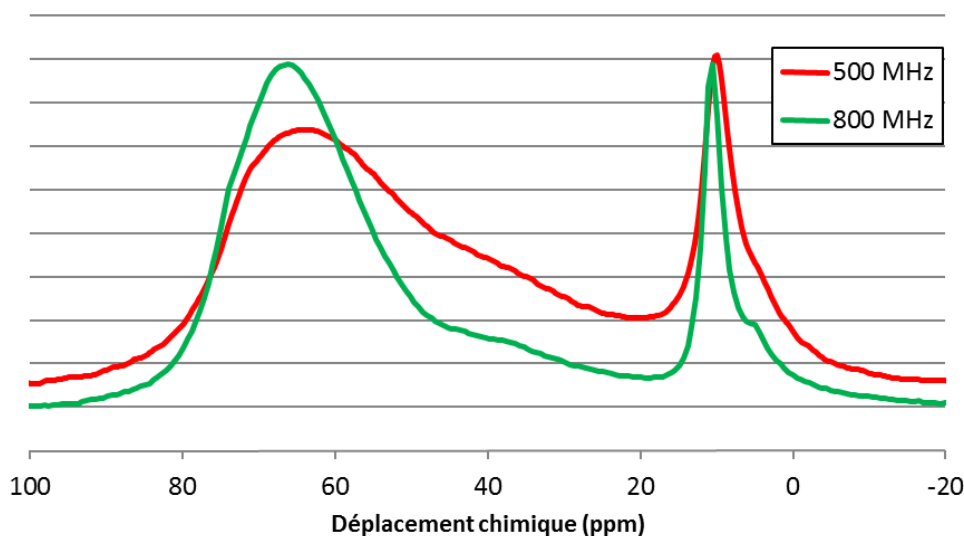


Figure 34 : Influence de la puissance du champ sur le spectre ^{27}Al obtenu d'une pâte de ciment CEM III/C hydratée 3 jours.

Cet essai modifie la forme des raies de résonance, mais il n'améliore cependant notablement pas leur séparation. Dans la mesure où ce type d'équipement est très utilisé, il a été préférable dans cette étude de travailler à 500 MHz.

Le fer présent dans les échantillons (principalement le C_4AF et la phase vitreuse du laitier) peut induire des problèmes de quantitatité. En effet, c'est un élément paramagnétique qui entraîne la relaxation rapide des noyaux voisins. Ce phénomène provoque un élargissement des raies et peut, dans certains cas, occulter une partie du signal. Cependant, Brunet *et al.* (Brunet *et al.*, 2010) n'ont pas observé ce phénomène lorsqu'ils ont étudié le signal RMN du C_4AF et du laitier seuls. On peut donc considérer que l'ensemble des espèces contenant de l'aluminium sont visibles.

Pour quantifier l'évolution des différentes phases, les spectres sont décomposés à l'aide d'un logiciel développé par T. Charpentier (Brunet *et al.*, 2010 ; Charpentier, 1998). Les raies des phases cristallines sont définies pour la RMN de l'aluminium (les interactions quadripolaires étant faibles, elles sont négligées) et du silicium par plusieurs paramètres :

- le déplacement chimique (valeur pour laquelle le sommet de la raie est atteint) ;
- la largeur à mi-hauteur ;
- le ratio Gaussien/Lorentzien.

Concernant les phases mal cristallisées (C-A-S-H, laitier), il est nécessaire, en RMN de l'aluminium, de considérer les interactions quadripolaires définies par une constante de couplage quadripolaire et un déplacement chimique isotrope (ppm) sous la forme de distribution, tel que décrit dans (d'Espinose de Lacaillerie *et al.*, 2008) et (Brunet *et al.*, 2010 ; Charpentier, 1998). Nous ne reportons dans la suite que les valeurs moyennes de ces distributions.

À partir des essais RMN, un degré d'hydratation spécifique aux phases contenant du silicium et/ou de l'aluminium des ciments peut être déterminé à partir de l'Équation 27. Il est également possible de déduire un degré d'hydratation des parties magnésium et sulfate en quantifiant les hydrates contenant ces oxydes et de l'aluminium (hydrotalcite pour le magnésium et sulfate pour l'ettringite). Seule la dissolution de la partie calcium du laitier ne peut pas être déduite de ces essais. Une procédure sera proposée dans le Chapitre III pour étudier l'hydratation de cette partie.

Il est à noter que les autres oxydes TiO_2 , MnO , P_2O_5 , SrO , S^{2-} et Cl^- seront négligés (ce qui représente moins de 3 % molaire du laitier).

Il est difficile d'estimer une incertitude sur la mesure d'un degré d'hydratation. Compte tenu de la précision de la mesure (5 %) et de la complexité à décomposer les spectres, plusieurs auteurs ont estimé une erreur de 10 % (Brunet *et al.*, 2010 ; Pardal *et al.*, 2012). Cette valeur correspond à la variabilité observée entre deux échantillons du même ciment hydraté 6 mois.

4. CARACTÉRISATION DU SOLIDE

4.1 IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLINES (DRX)

Les phases cristallines sont identifiées par diffraction des rayons X. Les diagrammes de DRX ont été acquis à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert PRO MPD, équipé d'un détecteur X'Celerator. Les conditions de fonctionnement du tube à anode de cuivre utilisé ont été une haute tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les diffractogrammes ont été obtenus en exposant directement la surface de l'échantillon massif, préalablement découpée et polie à l'éthanol, sous le faisceau de rayons X (radiation $K_{\alpha Cu} = 0,154$ nm). Le goniomètre a couvert en 20 minutes un domaine angulaire allant de 5 à 70°, exprimé en 2θ . La base de données JPCDS 2012 est utilisée pour identifier la nature des différentes phases présentes.

4.2 QUANTIFICATION DES CARBONATES ET DE LA PORTLANDITE PAR ATG

Les essais par analyse thermogravimétrique réalisés pour mesurer la teneur en eau liée (cf. paragraphe 3.2.3) peuvent également être utilisés pour caractériser la minéralogie des matériaux cimentaires. Suivant la température, différentes phases, comme les C-S-H, l'ettringite, les phases AFm, peuvent être identifiées (Figure 35) :

- 25-550 °C : déshydroxylation des C-S-H (Taylor, 1997 ; Villain *et al.*, 2007) ;
- 50-130 °C : décomposition de l'ettringite (Klemm, 1998 ; Ramachandran *et al.*, 2002 ; Zhou et Glasser, 2001) ;
- 140-170 °C : décomposition du gypse (Ramachandran *et al.*, 2002) ;
- 80-200 °C : décomposition des phases AFm (Berger, 2009 ; Meller *et al.*, 2009 ; Ramachandran *et al.*, 2002 ; Zhou et Glasser, 2001) ;
- 150 °C, 300 °C et 420 °C (ce dernier taux étant uniquement appliqué pour l'hémicarboaluminate de calcium) pour le monocarboaluminate et l'hémicarboaluminate de calcium (Chowaniec, 2012) ;
- 100-400 °C : décomposition de l'hydrotalcite (Collier et Milestone, 2010 ; Haha *et al.*, 2011 ; Kanazaki, 1998 ; Kloprogge *et al.*, 2001 ; Theiss *et al.*, 2012) ;
- 350-450 °C : décomposition de la brucite (Collier et Milestone, 2010) ;
- 300-450 °C : déshydroxylation de la katoïte, un hydrogrenat riche en silice (Rivas-Mercury *et al.*, 2008 ; Passaglia, 1984) ;
- 400-600 °C : déshydroxylation de la portlandite (Ramachandran *et al.*, 2002 ; Thiery, 2005 ; Villain *et al.*, 2007) ;
- 600-900 °C : décomposition des carbonates de calcium (Ramachandran *et al.*, 2002 ; Thiery, 2005 ; Villain *et al.*, 2007) ;
- 750-1 000 °C : décomposition de la dolomite (Fazeli et Tareen, 1991 ; Kök et Smykatz-Kloss, 2001 ; Maitra *et al.*, 2005).

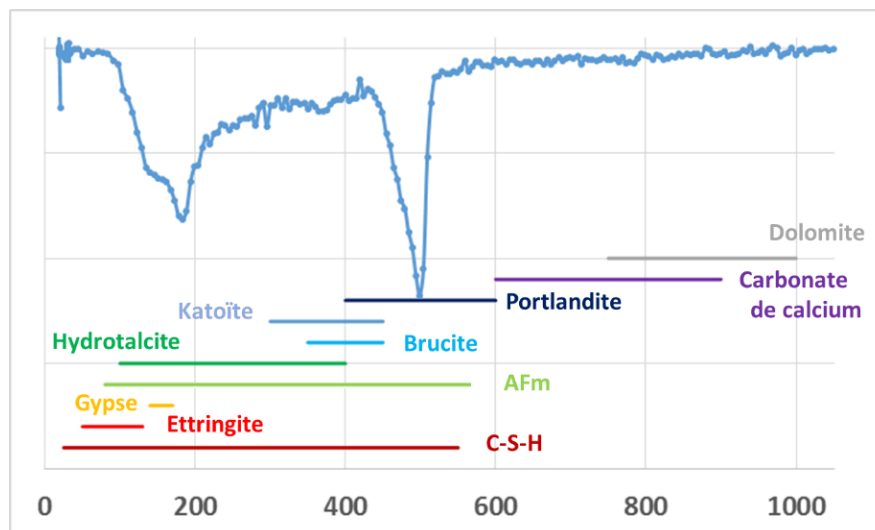


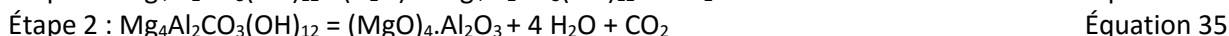
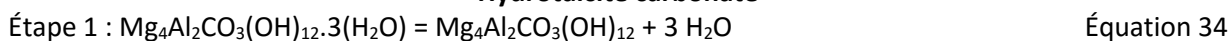
Figure 35 : Plage de décomposition des principales phases composant un matériau cimentaire représentée sur le thermogramme d'un ciment CEM I (Berger, 2009 ; Collier et Milestone, 2010 ; Fazeli et Tareen, 1991 ; Haha *et al.*, 2011 ; Kanazaki, 1998 ; Klemm, 1998 ; Kök et Smykatz-Kloss, 2001 ; Maitra *et al.*, 2005 ; Meller *et al.*, 2009 ; Passaglia, 1984 ; Ramachandran *et al.*, 2002 ; Thiery, 2005 ; Villain *et al.*, 2007 ; Zhou et Glasser, 2001).

La portlandite, l'hydrotalcite, la brucite et les carbonates sont généralement identifiables, car il y a peu d'autres phases qui se décomposent dans les mêmes gammes de température : 420 °C à 550 °C pour la portlandite (Villain *et al.*, 2007), 310 °C à 420 °C pour l'hydrotalcite (Collier et Milestone, 2010 ; Haha *et al.*, 2011 ; Kanazaki, 1998) et 600 °C à 950 °C pour les carbonates (Ramachandran *et al.*, 2002 ; Thiery, 2005 ; Villain *et al.*, 2007). C'est pourquoi, il est possible de quantifier ces phases en se basant sur leur réaction de décomposition :

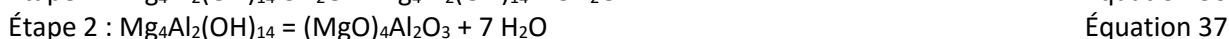
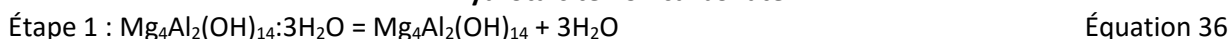


Concernant l'hydrotalcite, plusieurs réactions de décomposition ont lieu suivant la température et la stœchiométrie de cet hydrate :

Hydrotalcite carbonaté



Hydrotalcite non carbonaté



Il est à noter de l'hydrotalcite sous la forme $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ peut également être observée. Cette dernière n'a cependant pas été considérée dans la suite de ce travail (cf. Chapitre III, paragraphe 2.3.1.4). La stœchiométrie de l'hydrotalcite dépendra de la composition de la solution interstitielle avec laquelle cette phase est en équilibre (Kloprogge *et al.*, 2001).

La teneur de chacune de ces phases (ramenée à la quantité de ciment anhydre : masse à 550 °C) peut alors être déduite selon :

$$\%_{\text{Ca(OH)}_2} = \frac{(m_{420\text{ °C}} - m_{550\text{ °C}})}{m_{550\text{ °C}}} \times \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Équation 38}$$

$$\%_{\text{CaCO}_3} = \frac{(m_{600\text{ °C}} - m_{950\text{ °C}})}{m_{550\text{ °C}}} \times \frac{M_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CO}_2}} \quad \text{Équation 39}$$

$$\%_{\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(m_{310\text{ °C}} - m_{420\text{ °C}})}{m_{550\text{ °C}}} \times \frac{M_{\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{12} \cdot 3(\text{H}_2\text{O})}}{12 M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CO}_2}} \quad \text{Équation 40}$$

$$\%_{\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}} = \frac{(m_{310\text{ °C}} - m_{420\text{ °C}})}{m_{550\text{ °C}}} \times \frac{M_{\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}{10 M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Équation 41}$$

avec m_T , la masse de l'échantillon à la température « T », M_i la masse molaire de la phase « i ».

Il est à noter que les résultats obtenus par cette méthode seront probablement surestimés (Kim et Olek, 2012).

4.3 TENEUR EN C-S-H

4.3.1 La RMN du silicium

La RMN du silicium peut également être utilisée pour déterminer la quantité de C-S-H. En effet, cette technique permet d'estimer le pourcentage molaire de silicium présent dans les C-S-H. En connaissant la teneur en silice du ciment, il est possible d'estimer la quantité de C-S-H.

Pour déduire de ces essais une masse (ou un volume) de C-S-H, il est nécessaire de faire des hypothèses sur le ratio CaO/SiO_2 et $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ pour en mesurer une masse molaire (ou un volume molaire). Cet aspect sera discuté dans le Chapitre III.

Il est à noter que le signal des C-S-H et des phases anhydres est relativement distinct, ce qui rend la quantification de cette phase plus précise.

4.3.2 La méthode d'Olson et Jennings

La méthode d'Olson et Jennings permet de quantifier la quantité de C-S-H présente dans une pâte de ciment (Olson et Jennings, 2001). Cette méthode consiste à mesurer la quantité d'eau adsorbée par la surface des C-S-H. L'essai consiste tout d'abord à sécher l'échantillon, puis, à le placer dans une enceinte où l'humidité relative est maintenue à 20 %. En connaissant la masse d'eau adsorbée par 1 g de C-S-H, il est possible de déduire la teneur de ce dernier. Les auteurs ont déterminé que 100 mg d'eau étaient adsorbés sur une surface de 1 g de $\text{C}_{3,4}\text{S}_2\text{H}_3$. Il est à noter que la quantité d'eau adsorbée à la surface des autres hydrates est considérée comme négligeable face à celle des C-S-H.

Pour appliquer cette méthode à des ciments composés, les auteurs supposent que la stœchiométrie des C-S-H a une influence négligeable sur les résultats.

Dans le cadre de cette étude, les isothermes de sorption (cf. paragraphe 6.2.1.2) sont utilisées pour sécher l'échantillon (en imposant une humidité relative proche de 0 %) et le resaturer ensuite (avec une humidité relative de 20 %).

4.3.3 L'ATG

La perte de masse d'un échantillon, associée à la déshydratation des C-S-H, peut être utilisée pour quantifier cette phase (cf. 3.2.3). Selon la Figure 35, cette déshydratation s'effectuerait principalement entre 70 °C et 310 °C. Il a été considéré précédemment que l'évaporation de l'eau liée commencerait à partir de 105 °C (cf. 3.2.3). Les températures de décomposition utilisées dans ce rapport sont donc 105 °C et 310 °C. Le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ des C-S-H considéré est de 3,2 (valeur maximale), car les échantillons sont curés sous eau (Brouwers, 2004). La formule utilisée est :

$$\%_{\text{CSH}_{3,22}} = \frac{(m_{420\text{ °C}} - m_{550\text{ °C}})}{3,2 \times m_{550\text{ °C}}} \times \frac{M_{\text{CSH}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{Équation 42}$$

avec m_T , la masse de l'échantillon à la température « T », M_i , la masse molaire de la phase « i ».

Il est à noter qu'un grand nombre de phases (l'ettringite, le régulateur de prise et les phases AFm) contenant beaucoup de molécules d'eau (l'ettringite contient 32 molécules d'eau et les phases AFm en détiennent entre 8 et 12) se décomposent dans les mêmes gammes de température. Les résultats obtenus ne seront donc utilisés que de manière complémentaire aux deux précédentes méthodes. L'intérêt de cette technique est qu'une analyse thermogravimétrique a été effectuée pour tous les échantillons. En effet, pour rappel, la RMN n'est réalisée que sur les échantillons curés sous eau et le protocole d'Olson et Jennings n'est utilisé que pour quelques échéances.

5. ANALYSE DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE

5.1 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON POUR L'ANALYSE EN SOLUTION

5.1.1 Échantillon massif : extraction de la solution interstitielle

La solution interstitielle des échantillons massifs est extraite par compression progressive à l'aide d'une presse hydraulique. Lors du pressage, la pression augmente de 100 bars toutes les trois minutes, jusqu'à 400 bars. Un palier de 450 bars et de 500 bars est ensuite appliqué pendant respectivement quatre et cinq minutes. Selon Chappex *et al.* (Chappex et Scrivener, 2012), cette pression n'est pas suffisante pour modifier la composition de la solution interstitielle.

Une fois la solution récupérée, celle-ci est immédiatement placée dans une tente à gants sous flux d'azote, puis filtrée (membrane Millipore LCR d'ouverture 0,22 μm). L'électrode de pH (électrode pH alcalin U402 S7 A120) est calibrée avec une solution tampon de 7 et 12,45. L'électrode redox (électrode redox HI3131B) est quant à elle contrôlée avec une solution du commerce à - 220 mV (électrode ESH).

La solution est répartie de la façon suivante (Gruskovnjak *et al.*, 2006) :

- 1 ml de la solution est diluée dans une fiole de 100 ml avec de l'acide nitrique 2 % pour les analyses ICP ;
- 1 ml de la solution est diluée dans une fiole de 100 ml avec de l'eau contenant du formaldéhyde 0,37 % pour les analyses en chromatographie anionique. Par la suite, le pH de la solution du ciment CEM III/A et CEM III/C est augmenté avec de l'hydroxyde potassium pour être le même (à +/- 0,1) que celui du CEM I et CEM II/A. En effet, la rétention des espèces anioniques et la conductivité de la solution sont influencées par le pH ;
- le reste de la solution est stabilisé avec de l'acétate de zinc à 2,2 % pour analyser le soufre réduit et les sulfures.

5.2 DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE

Un spectromètre à émission atomique (ICP-optique) est utilisé pour déterminer la composition élémentaire de la solution interstitielle (mesure de la concentration des éléments Al, Si, S, Mg, Fe, Ca, K et Na). Le principe de la méthode est d'injecter la solution à l'aide d'un nébuliseur dans un plasma d'argon à environ 8 000 °K afin d'ioniser toutes les espèces (Montaser et Fassel, 1976 ; Wendt et Fassel, 1965 et 1966). Quand les atomes excités retournent à l'état fondamental, ils émettent des photons dont la longueur d'onde leur est caractéristique. Un mono ou polychromateur est utilisé pour séparer la lumière émise suivant leur longueur d'onde et mesurer son intensité (Bienvenu *et al.*, 2012 ; Granier *et al.*, 2007). À partir d'une droite d'étalonnage préalablement établie avant la mesure, l'intensité est reliée à une concentration.

L'appareil utilisé est un modèle Activa de la société Horiba, équipé d'un nébuliseur à flux concentrique et d'une chambre de nébulisation de type cyclonique. La détection des longueurs d'onde se fait avec deux réseaux (contenant 4 343 et 2 400 traits par mm) et un capteur CCD de résolution 1 024 x 256, où chaque pixel mesure 26 x 26 μm . Cet appareil peut analyser des longueurs d'onde allant de 160 à 800 nm.

La complexité de la méthode provient du fait qu'il peut y avoir des effets de matrice (Bienvenu *et al.*, 2012 ; Granier *et al.*, 2007 ; Hou et Jones, 2000)., c'est-à-dire qu'un élément peut interférer avec un autre, ou même avec lui-même (absorption du rayonnement émis par un autre élément ou superposition de pics). C'est pourquoi il convient toujours d'analyser plusieurs raies pour chaque élément. Les raies utilisées lors des analyses sont récapitulées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Longueurs d'onde analysées pour déterminer la composition élémentaire de la solution interstitielle par ICP-optique.

Élément	Longueur d'onde utilisée (nm)
Ca	317,933* / 393,366
Al	167,02* / 226,909
Na	588,995 / 589,592*
K	766,45* / 769,45
Fe	238,204 / 259,837*
Mg	279,079 / 280,27*
Si	212,412 / 251,617*
S	180,676* / 181,978 / 182,569

*Longueurs d'onde utilisées pour déterminer la concentration des différents éléments (il s'agit des longueurs d'onde les plus intenses).

Pour s'assurer qu'il n'y a pas d'effet matrice sur les longueurs d'onde choisies :

- des solutions étalons multiélémentaires sont utilisées pour faire les droites de calibration ;
- la méthode des ajouts dosés a été utilisée sur un échantillon.

Aucune interférence n'a pu être mise en évidence lors de ces essais.

5.3 DÉTERMINATION DE LA SPÉCIATION DU SOUFRE

5.3.1 Teneur en sulfure

Le principe de la méthode est de faire réagir les sulfures avec du diméthyl-p-phénylènediamine et du fer (III) pour former du bleu de méthylène. La concentration de ce dernier, qui est donc directement proportionnelle à la quantité de sulfure (Figure 36 et Figure 37), est déterminée avec un spectromètre-UV (Perkin Elmer UV/VIS). Une gamme d'étalonnages permet de quantifier les sulfures à partir de l'absorbance mesurée. La longueur d'onde pour faire les essais est de 665 nm (longueur d'onde où l'absorbance est maximale). La coloration des échantillons n'étant pas stable dans le temps, la durée entre l'ajout du dernier réactif du kit sulfure Merck et la mesure au spectromètre UV est la même pour toutes les mesures (étalons et échantillons). De plus, pour chaque échantillon, la mesure est répétée trois fois.

Pour fabriquer les étalons, une solution mère de sulfure de sodium est préparée en boîte à gants. Pour connaître précisément la concentration en sulfure dans les étalons, la quantité de sulfure dans la solution mère est dosée avant et après préparation des étalons par iodométrie (cf. paragraphe 5.3.2).

1 ml de chaque étalon est prélevé et mélangé avec de l'acétate de zinc dans des tubes pour précipiter du sulfure de zinc (il s'agit du même traitement que les échantillons). Un kit de dosage Merck (référence : 1144160001) est utilisé pour former le bleu de méthylène. Le même kit est utilisé pour les échantillons.

Le domaine de validité de la méthode a été vérifié en mesurant l'absorbance pour différentes concentrations en sulfure (Figure 36).

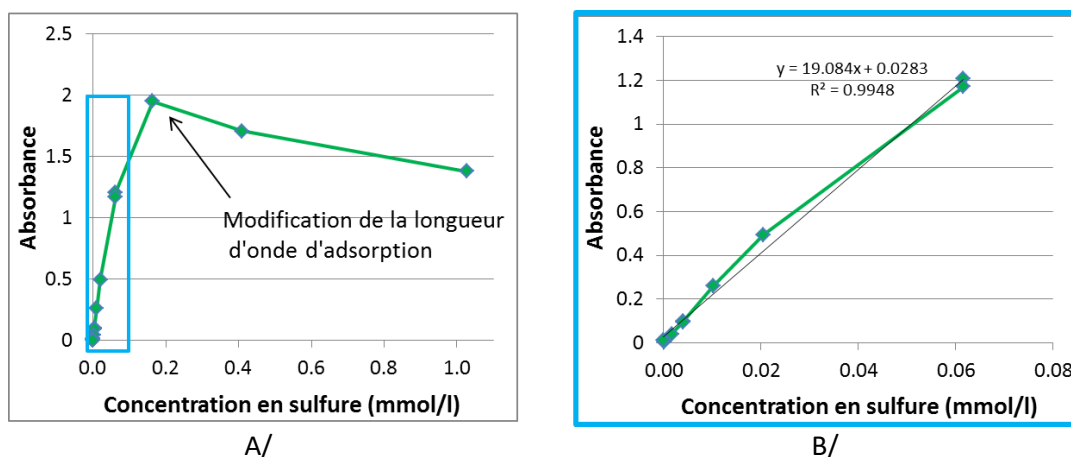


Figure 36 : Variation de l'absorbance en fonction de la quantité de sulfure (A/). Domaine de linéarité entre l'absorbance et la concentration en sulfure (B/).

Il est possible d'observer que, de 0 mmol/l à 0,06 mmol/l, l'évolution de l'absorbance est quasiment linéaire. À partir de 0,06 mmol/l, la pente de la courbe est modifiée et l'absorbance diminue lorsque la concentration en sulfure dépasse 0,2 mmol/l. En effet, pour les fortes concentrations, il est possible de constater un changement de la teinte des solutions. Les longueurs d'onde pour lesquelles il y a absorbance ne sont donc pas les mêmes (Figure 37).

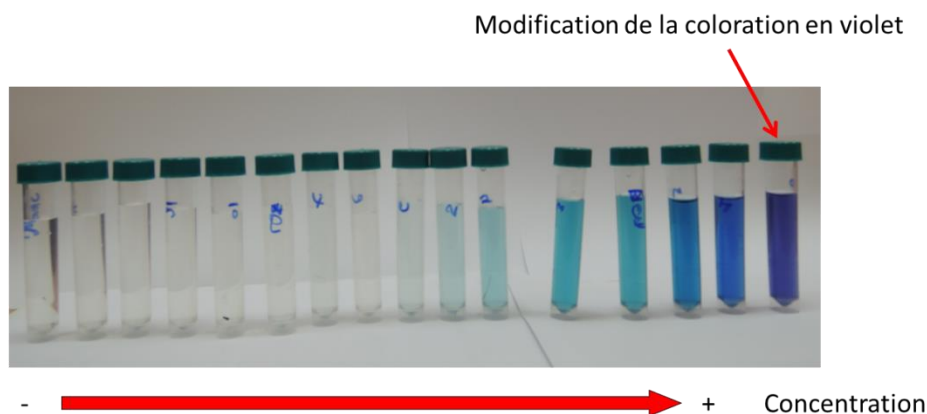


Figure 37 : Évolution de la coloration en fonction de la concentration en sulfure. Il s'agit des mêmes échantillons que la Figure 36.

Sur la base de ces résultats obtenus à la Figure 36, il a été choisi d'utiliser six étalons dont la concentration varie de 0,003 mmol/l à 0,03 mmol/l.

La sensibilité de la méthode au sulfite et thiosulfate a été testée pour des concentrations allant jusqu'à 0,1 mol/l. Aucune coloration n'a été observée pour ces espèces.

Il est à noter que, du fait de la forte instabilité des sulfures, toute la préparation des échantillons ou des étalons est réalisée en boîte à gants remplie d'azote. Les échantillons sont sortis juste avant la mesure au spectromètre UV.

En superposant toutes les courbes de calibration obtenues lors de ce projet, il a été observé une variation d'environ 30 %.

5.3.2 Dosage du sulfate, sulfite et thiosulfate

La concentration en sulfate, sulfite et thiosulfate est mesurée par chromatographie anionique. Cette technique sépare ces différentes espèces chimiques en faisant passer la solution interstitielle à travers une colonne cationique. À chaque composé est associé un temps de rétention dans la colonne. À la sortie de la colonne, la conductivité de la solution est mesurée, ce qui permet de quantifier chaque espèce grâce à une droite de calibration.

L'appareil utilisé est un Dionex ICS-1600 couplé avec une colonne Dionex IonPac™ AS25. L'éluant employé est une solution d'hydroxyde de potassium à 36 mmol/l. Pour que l'éluant ne contienne pas de carbonates, qui ont une forte influence sur les résultats, celui-ci est préparé dans une boîte à gants remplie d'azote avec une solution d'hydroxyde de potassium à 1 mol/l et de l'eau dans laquelle de l'azote a été bullé.

Les étalons sont fabriqués à partir d'une solution standard de sulfate du commerce à 1 000 ppm. Pour les sulfites et thiosulfates, des solutions mères ont été préparées à partir, respectivement, d'une solution de thiosulfate et d'une autre de sulfite de sodium. Les solutions mères sont calibrées par iodométrie (cf. paragraphe 5.3.3). Les gammes d'étalonnage varient de 0,06 mmol/l à 0,6 mmol/l pour les sulfates, de 0,06 mmol/l à 3,8 mmol/l pour les sulfites et de 0,01 mmol/l à 0,9 mmol/l pour les thiosulfates. Chaque gamme d'étalons est analysée avant et après la réalisation des échantillons de façon séparée (pour ne pas modifier le potentiel redox des solutions). De plus, le pH des étalons est corrigé en ajoutant de l'hydroxyde de potassium, pour qu'ils aient la même valeur (à +/- 0,1) que le ciment CEM I et CEM II/A (environ 11,7).

Un exemple de chromatogramme obtenu pour un ciment CEM III/A hydraté 1 an est illustré à la Figure 38.

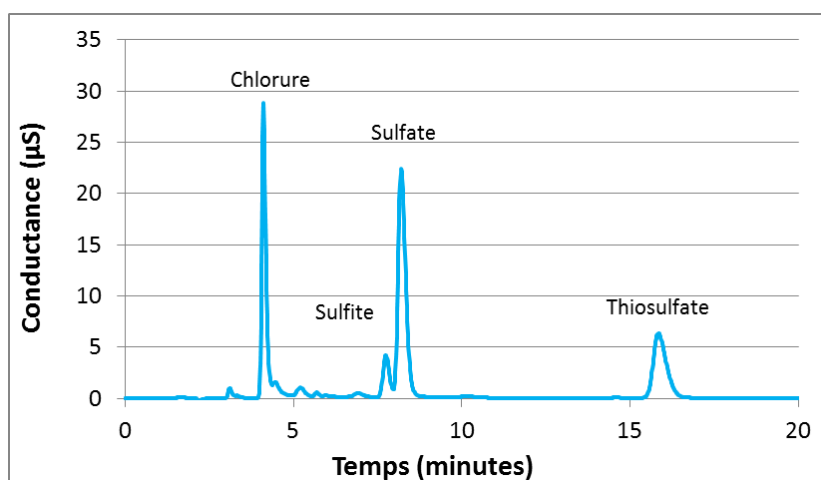


Figure 38 : Exemple de chromatogramme obtenu pour la solution d'une pâte de ciment CEM III/A hydraté 1 an.

Il est possible d'identifier le pic :

- des chlorures à 4,1 minutes ;
- des sulfates à 8,1 minutes ;
- des sulfites à 7,7 minutes ;
- des thiosulfates à 15,8 minutes.

Les temps de rétention des sulfites et sulfates sont très proches, ce qui les rend parfois très difficiles à différencier. Dans le cas d'une superposition de ces deux composés, un trait vertical est tiré entre les deux pics pour différencier la contribution respective du sulfate et du sulfite. Le logiciel ne permet pas des décompositions plus complexes.

5.3.3 Le dosage par iodométrie

Le dosage par iodométrie est utilisé pour :

- étalonner les solutions mères de sulfure (5.3.1), sulfite et thiosulfate (5.3.2) servant à préparer les étalons,
- mesurer la quantité totale de soufre réduit dans la solution interstitielle.

Cet essai consiste à ajouter du diiode en excès, en boîte à gants, pour faire réagir tout le soufre réduit (sulfite, thiosulfate et sulfure) selon les réactions suivantes :



L'excès de diiode est ensuite dosé en retour par du thiosulfate. De l'empois d'amidon est utilisé pour détecter l'équivalence.

Les solutions de thiosulfate et de diiode sont considérées comme instables dans le temps (Pellerin *et al.*, 1991). C'est pour cette raison que, avant chaque mesure, un essai à blanc (essai sans solution à doser) est réalisé. L'objectif est de vérifier si, à partir des concentrations théoriques de thiosulfate et de diiode, il est possible de retrouver le volume équivalent. Si ce n'est pas le cas, d'autres solutions sont utilisées.

Il est à noter qu'il n'est pas possible, à partir de cette méthode, de déterminer une concentration en soufre réduit, car les coefficients stœchiométriques intervenant dans les réactions d'oxydoréduction ne sont pas les mêmes. Cependant, cette mesure permet de vérifier la cohérence des résultats obtenus par le dosage des sulfures et la chromatographie ionique.

5.4 RÉCAPITULATIF DES MÉTHODES UTILISÉES

Le Tableau 12 récapitule les différentes méthodes utilisées.

Tableau 12 : Résumé des techniques utilisées pour analyser la solution interstitielle.

Méthode	Éléments analysables
Électrodes	pH et redox
ICP	Li, Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca et Fe
Chromatographie anionique	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
UV Visible	S^{2-}
Iodométrie	Soufre réduit

6. CARACTÉRISATION DE LA MICROSTRUCTURE

6.1 POROSITÉ TOTALE A L'EAU

Le protocole utilisé pour déterminer la porosité accessible à l'eau est celui recommandé par l'AFPC-AFREM (AFPC-AFREM, 1997). Le principe de cette méthode se base sur la poussée d'Archimède. Un échantillon saturé en eau est pesé à l'air (M_{air}) et immergé dans de l'eau (M_{eau}). La pâte est ensuite séchée, jusqu'à l'atteinte de la masse sèche (variation de masse inférieure à 0,05 % en 24 heures), puis à nouveau pesée à l'air (M_{sec}). La formule suivante permet de calculer la porosité totale du matériau (Hornain, 2007) :

$$P = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} \times 100 \quad \text{Équation 46}$$

Dans le cas des échantillons curés en sac étanche, les pâtes de ciment ne sont pas saturées. Pour les resaturer, les échantillons sont placés dans un dessiccateur maintenu sous vide avec une pompe à membrane. Lorsque la pression est de quelques millibars, de l'eau est ajoutée dans le dessiccateur, de sorte que les échantillons soient recouverts. Le vide est ensuite cassé et les échantillons sont laissés dans l'eau pendant une journée.

Comme pour la mesure de l'eau liée, les résultats dépendent de la méthode de séchage utilisée (Knapen *et al.*, 2009 ; LCPC, 2002). Les températures employées sont de 65°C (afin de préserver l'ettringite) et de 105 °C [températures recommandées par la norme NF P18-459 (Norme NF P18-459, 2010)].

Cette méthode ne permet pas de rendre compte de la distribution porale. C'est pourquoi des mesures de porosimétrie au mercure y sont également associées.

Pour réaliser ces mesures, des disques d'environ 4 mm d'épaisseur sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse. Pour chaque configuration, six disques sont analysés à différents endroits de l'échantillon de pâte de ciment.

6.2 CARACTÉRISATION DE LA STRUCTURE POREUSE

6.2.1 Distribution porale

6.2.1.1 Porosimétrie à intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de caractériser la structure du matériau, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique. Cette technique consiste à injecter sous pression du mercure dans un échantillon. La loi de Washburn permet d'associer à chaque palier de pression le diamètre de pore minimal dans lequel le mercure peut pénétrer. :

$$d = \frac{-4 \times g \times \cos\theta}{P} \quad \text{Équation 47}$$

où d est le diamètre des pores, g , la tension de surface du mercure, θ , l'angle de contact, et P , la pression exercée sur le mercure.

L'appareil utilisé est un porosimètre AutoPore IV 9500 de la société Micromeritics. Il peut atteindre des pressions de 4 500 bars, ce qui permet d'analyser des pores dont le diamètre d'entrée est de 3 nm.

Pour permettre une meilleure imprégnation du mercure, toute l'eau capillaire est enlevée préalablement à la mesure et un vide primaire est réalisé dans l'échantillon avant d'injecter le mercure. La méthode détermine le volume de mercure introduit pour chaque pression imposée. Cette technique ne permet cependant pas de calculer (à partir de la loi de Washburn) la distribution porale des matériaux (Diamond, 2000). En effet, la très haute pression exercée peut créer des fissures, et donc fausser les résultats. De plus, la formule de Washburn suppose que les capillaires sont cylindriques, ce qui est loin d'être le cas (Diamond, 2000). Il peut également y avoir des « effets bouteilles d'encre ». Un pore peut par exemple n'être accessible que par l'intermédiaire d'un pore plus fin. Sa contribution ne sera donc prise en compte que lorsque la pression exercée sera suffisante pour remplir le pore plus fin. Un plus grand volume de mercure est alors attribué à la gamme des pores fins. C'est pourquoi, plusieurs auteurs (Baroghel-Bouny, Rougeau et Gawsewitch, 1998 ; Diamond, 2000) préfèrent parler d'une caractérisation de la distribution de tailles d'entrée des pores plutôt que d'une distribution porale.

La variabilité de la mesure est d'environ 3 %.

6.2.1.2 Isotherme de sorption/désorption de l'eau

Caractérisation de la distribution de tailles de pores

Le principe de la méthode est basé sur la loi de Kelvin-Laplace :

$$r_k = \frac{2 \sigma_l \cos(\theta)}{\rho_l R T \ln(h)} \quad \text{Équation 48}$$

avec σ_l , la tension de surface de l'eau ($72,75 \times 10^{-3}$ N/m à 20°C), θ , l'angle de mouillage de l'eau (supposé nul), ρ_l , la densité de l'eau ($1\,000$ kg/m³), R , la constante des gaz parfaits ($8,31$ J/mol/K), et h , l'humidité relative.

Cette loi permet de relier le rayon maximal des pores au sein desquels la condensation capillaire se produit pour une l'humidité relative donnée. Plus les pores sont petits, moins l'humidité relative doit être importante pour les remplir. En réalisant des isothermes de désorption, il est donc possible de déterminer la distribution de tailles de pores pour des diamètres inférieurs à 3 nm (Condon, 2006 ; Gregg et Sing, 1982).

Le matériau est décrit comme un assemblage en parallèle de pores cylindriques recouverts, selon les modèles, par une ou plusieurs couches d'eau adsorbée (Figure 39).

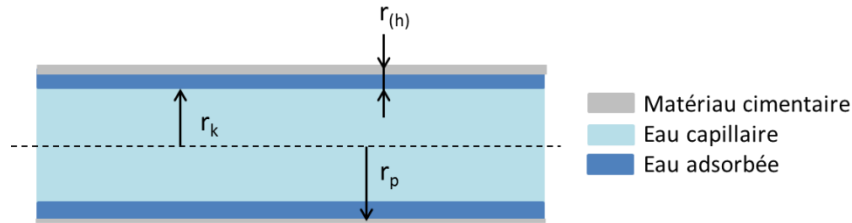


Figure 39 : Représentation d'un pore recouvert par une couche d'eau.

La méthodologie employée dans ce rapport est inspirée de la méthode BJH (Joyner *et al.*, 1950). L'eau présente dans la porosité est :

- soit adsorbée sur les parois des pores ($r_{(h)}$). Suivant l'humidité relative, plusieurs couches d'eau peuvent être présentes ;
- soit condensée, ce qui correspond à l'eau capillaire (r_k).

Pour déterminer la surface développée par le pore, il est nécessaire de connaître r_p , qui est obtenu par l'estimation de $r_{(h)}$ et r_k :

$$r_p = r_k + r_{(h)} \quad \text{Équation 49}$$

L'épaisseur de la couche d'eau adsorbée à la surface des pores est calculée en considérant un modèle d'isotherme de type I (adsorption monomoléculaire). Cette hypothèse est validée par le fait que l'essentiel de l'eau adsorbée l'est sur la première couche (Auroy, 2014 ; Drouet, 2010). En effet, l'énergie de liaison des autres couches est très proche de celle de l'eau liquide. L'épaisseur statistique moyenne de la couche d'eau adsorbée peut alors être définie selon (Langmuir, 1916) :

$$r_{(h)} = \frac{Ct_m h}{1 + Ch} \quad \text{Équation 50}$$

avec C , un paramètre positif qui représente la cinétique de transport d'eau [exemple : 100 (Auroy, 2014)], t_m , l'épaisseur de la première couche d'eau, et h , l'humidité relative.

t_m s'obtient à partir de la formule suivante :

$$t_m = \frac{V_m}{\rho_l S_s} \quad \text{Équation 51}$$

avec ρ_l , la densité de l'eau, V_m , le volume d'eau de la première couche, S_s , la surface spécifique. Ces deux dernières grandeurs sont déduites de la théorie BET (cf. paragraphe 6.2.2.2).

Le calcul de r_k s'obtient à partir de la loi de Kelvin-Laplace (cf. Équation 48).

À partir des données précédemment présentées, il est possible d'associer à chaque humidité relative un diamètre de pore avec l'Équation 49. En connaissant la quantité d'eau désorbée entre chaque humidité relative (à partir des isothermes de désorption), un volume de pore de diamètre r_p peut être déduit.

Mesure des isothermes de désorption/sorption

Les essais sont réalisés avec une balance de sorption/désorption de la société SMS (modèle DVS Advantage). L'appareil comprend une microbalance (sensible à des variations de masses de l'ordre de $0,1 \times 10^{-6}$ g), placée dans un incubateur où la température est régulée à $\pm 0,1$ °C. L'humidité relative est atteinte en mélangeant de l'azote sec et humidifié.

Une dizaine de milligrammes de pâte de ciment broyée sont utilisés pour réaliser une analyse. L'intérêt du broyage est qu'il permet de diminuer considérablement le temps d'analyse. Malgré le broyage de la pâte et la petite quantité de matière employée, les résultats obtenus restent représentatifs du matériau initial (Auroy, 2014).

Une fois l'échantillon en place, ce dernier est tout d'abord séché progressivement par différents paliers d'humidité relative (déterminés par l'humidité relative de l'azote de qualité 4.5). Le passage au niveau d'humidité relative inférieur est enclenché dès lors que la variation moyenne de masse de l'échantillon est inférieure à $1,5 \cdot 10^{-4} \%$ /min pendant 10 minutes (Figure 40).

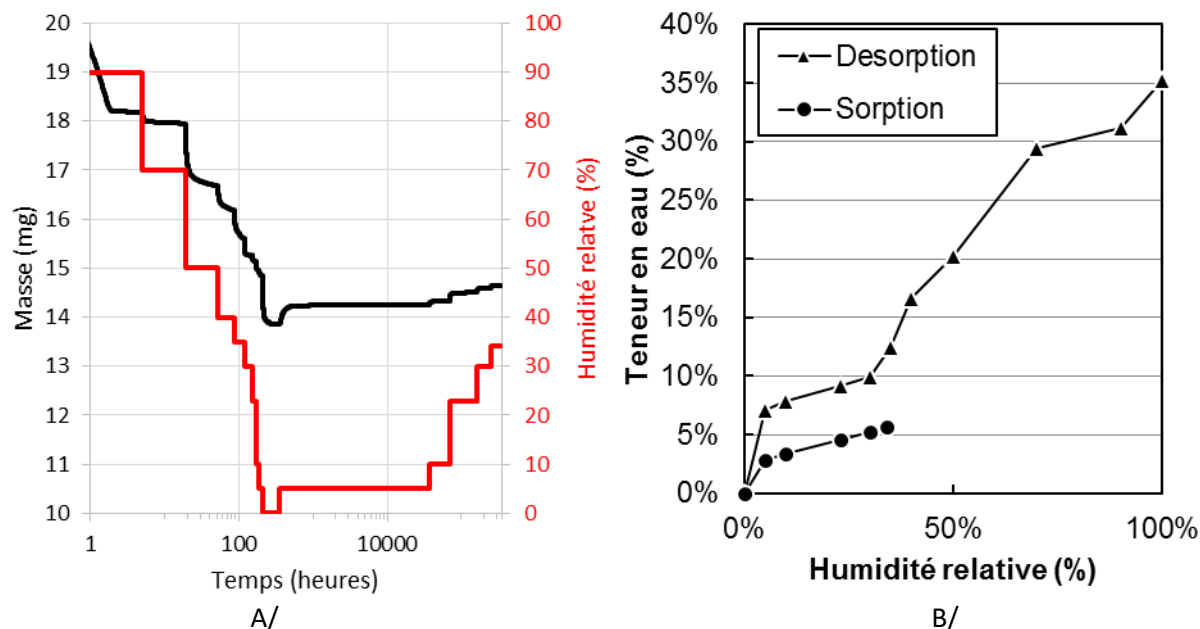


Figure 40 : Évolution de la masse et de l'humidité relative au cours des cycles de désorption et sorption réalisés sur une pâte de ciment CEM III/C (A/) et représentation des isothermes de désorption/sorption.

Lorsque l'échantillon est sec, ce dernier est resaturé par palier d'humidité relative (de la même manière) jusqu'à 40 %. Seule l'isotherme de désorption est utilisée pour caractériser la distribution de taille de pore. Le cycle de sorption sert à quantifier les C-S-H (cf. 4.3.2).

L'inconvénient de cette technique réside dans le fait que les essais de désorption/sorption sont relativement lents (par rapport à la RMN et l'ATG), puisqu'ils durent environ deux semaines. De plus, il s'agit d'un appareil très utilisé au laboratoire.

6.2.2 Surface spécifique et degré de connectivité

6.2.2.1 Exploitation des courbes de porosimétrie à intrusion/extrusion de mercure

Les essais de porosimétrie à intrusion de mercure peuvent également être utilisés pour caractériser :

- la surface spécifique du solide. Ce type d'essai permet d'associer un diamètre d'entrée de pore à un volume de mercure. En associant ce pore à un cylindre, il est possible de déduire la surface de ce dernier. Ce calcul est effectué pour chaque diamètre d'entrée de pore. La somme de toutes les surfaces permet d'obtenir une surface spécifique ;
- la connectivité des pores. Une forte hystérèse peut être observée sur un cycle d'intrusion/extrusion de mercure (cf. Figure 41).

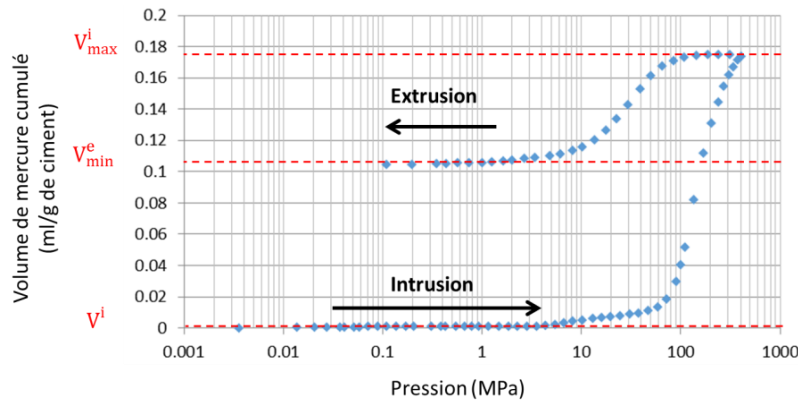


Figure 41 : Cycle d'intrusion/extrusion de mercure pour une pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an.

Le volume de mercure qui est resté piégé dans le réseau poreux est caractéristique du degré de connectivité des pores (Mata *et al.*, 2001 ; Thiery, 2005). Il peut être défini selon :

$$\alpha_{\text{connectivité}} = \frac{\text{Volume de mercure extrudé}}{\text{Volume de mercure introduit}} = \frac{V_{\text{max}}^i - V_{\text{min}}^e}{V_{\text{max}}^i - V^i} \quad \text{Équation 52}$$

avec V_i , le volume de mercure introduit à la pression atmosphérique, V_{max}^i et V_{min}^e , le volume de mercure maximum et minimum obtenu lors du cycle d'intrusion et d'extrusion.

6.2.2.2 Exploitation des isothermes de sorption/désorption de l'eau

Le modèle BET (Brunauer *et al.*, 1938) a été utilisé pour estimer la surface spécifique de pâte de ciment à partir d'essais de sorption et de désorption. Le principe de cette méthode est de déterminer le volume d'eau nécessaire pour en former une monocouche et de l'associer à une surface.

Pour déterminer la quantité d'eau nécessaire pour former une monocouche, un essai de sorption/désorption est réalisé (cf. 6.2.1.2). L'équation de BET peut alors être utilisée :

$$W_{\text{BET}(h)} = \frac{C \times W_m \times h}{(1 - h)[1 + (C - 1)h]} \quad \text{Équation 53}$$

avec W_{BET} , la teneur en eau de l'échantillon mesuré à une certaine humidité relative, h , l'humidité relative, W_m , la teneur en eau pour former une monocouche d'eau, et C , la constante de BET.

W_m est déterminée en adaptant la valeur de C pour que les résultats obtenus correspondent avec la courbe expérimentale.

En connaissant l'encombrement d'une molécule d'eau, la surface spécifique peut alors être déduite selon :

$$S_{\text{BET}} = N_A \frac{W_m A_1}{\rho_1 V_V} \quad \text{Équation 54}$$

avec N_A , le nombre d'Avogadro ($6,022 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$), ρ_1 et V_V , la masse volumique et le volume molaire de la vapeur d'eau, et A_1 , la surface occupée par une molécule d'eau.

7. ESTIMATION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

7.1 MESURE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF EN PHASE GAZEUSE

Pour s'affranchir de l'effet du degré de saturation des différents matériaux cimentaires, il a été choisi de sécher les échantillons. Ce traitement est réalisé à une humidité relative de 3 % avec du gel de silice régulièrement régénérée et est poursuivi jusqu'à ce que l'échantillon atteigne une masse constante (variation de masse inférieure à 0,05 % pendant 24 heures). Les pâtes de ciment ont été séchées au total plusieurs mois et les essais ont été réalisés lorsque tous les échantillons étaient secs.

Un degré de saturation a été estimé à partir de l'Équation 55.

$$S = \frac{m_{\text{gel de silice}} - m_{105\text{ °C}}}{m_{\text{saturée}} - m_{105\text{ °C}}} \quad \text{Équation 55}$$

avec $m_{\text{gel de silice}}$, $m_{105\text{ °C}}$ et $m_{\text{saturée}}$ la masse de l'échantillon séché dans un dessiccateur rempli de gel de silice, dans un four à 105 °C et lorsque l'échantillon est saturé en eau.

Le degré de saturation mesuré est inférieur à 2 % quelle que soit l'échéance et le matériau étudié.

Pour réaliser les essais de diffusion, l'échantillon de pâte de ciment est placé entre deux compartiments (amont et aval), remplis par deux gaz différents (azote et hélium). Le dispositif expérimental utilisé pour mesurer cette grandeur est représenté en Figure 42.

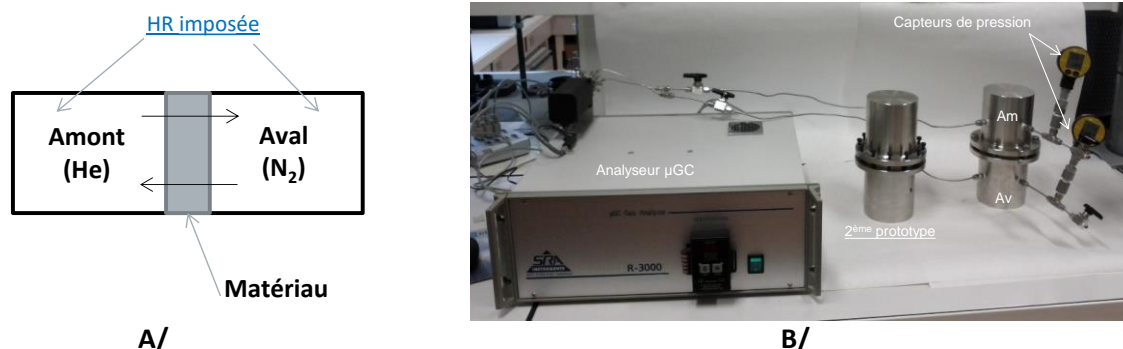


Figure 42 : Schéma du principe de mesure (A/) et photo du dispositif expérimental (B/) (Dridi et Guillot, 2014).

Pour ne pas hydrater l'échantillon, un gaz sec est utilisé. Le dispositif mesure l'évolution de la concentration de l'azote et de l'hélium dans chaque compartiment avec une chromatographie en phase gazeuse. À chaque analyse, une partie du gaz est prélevée, ce qui diminue progressivement la pression dans les compartiments. Après 20 prélèvements (nombre moyen pour chaque essai), la perte de pression n'excède pas 30 mbar, la pression de départ étant celle du milieu environnant ne devrait pas impacter les mesures (en créant un gradient de pression).

Pour assurer l'étanchéité au gaz :

- la pâte de ciment est collée dans deux demi-bagues en PVC par une colle époxy ;
- les demi-bagues sont reliées aux deux compartiments par 4 joints toriques en caoutchouc et par 12 vis métalliques.

Un disque de 5 mm est découpé dans un échantillon de pâte de ciment (diamètre de 70 mm). La surface de diffusion est de 50 mm².

L'équation de diffusion dans un matériau cimentaire est décrite le paragraphe 4.1.1 du Chapitre I. Dans le cadre de ces essais, la diffusion en phase liquide et la perméabilité au gaz sont négligées, puisque l'échantillon a été séché et qu'il n'y a pas de gradient de pression. À partir de ces hypothèses et en considérant un système à une dimension, l'équation de la conservation de la masse d'un gaz devient :

$$\frac{\partial X_j}{\partial t} = \frac{D_e^j}{\phi (1 - S)} \frac{\partial^2 X_j}{\partial t^2} \quad \text{Équation 56}$$

avec X_j , la concentration du gaz « j », t , le temps, D_e^j , le coefficient de diffusion effectif du gaz « j », ϕ , la porosité, et S (0 % dans le cas considéré dans cette étude), le degré de saturation du matériau.

Pour résoudre cette équation différentielle et déterminer le coefficient de diffusion effectif en phase gazeuse, il est nécessaire de connaître l'évolution de X_j au cours du temps.

Pour résoudre l'équation de diffusion, les résultats (pour chaque gaz) sont introduits dans l'outil MIED (modèle d'interprétation des expériences de diffusion) développé au CEA/DPC/SECR/L3MR (Radwan *et al.*, 2006). Il s'agit d'une bibliothèque dynamique (codée en Fortran 90 et en Visual Basic), couplée au solveur d'Excel. Ce modèle permet de calculer les concentrations instantanées en amont et aval sur la base des équations analytiques de la diffusion. Les paramètres d'entrée sont les conditions aux

limites et initiales imposées et la géométrie expérimentale (épaisseur, surface diffusante, porosité à l'eau et à 105 °C, et masse volumique sèche du matériau).

Couplé au solveur d'Excel, cet outil permet d'obtenir par régression quadratique le jeu de paramètres d'entrée le plus représentatif des valeurs expérimentales. Le coefficient de diffusion effectif peut alors être déduit des équations de diffusion. Les calculs sont effectués avec le degré de saturation mesurée. Ces derniers étaient inférieurs à 0,5 %.

Deux échantillons sont analysés pour chaque ciment.

7.2 PERMÉABILITÉ

Les mêmes échantillons utilisés lors des essais de diffusion sont employés pour évaluer la perméabilité des matériaux.

Pour déterminer la perméabilité d'un gaz, la méthode de mesure est inspirée des essais « pulse-test » (Skoczylas *et al.*, 2003). Elle consiste à placer un échantillon entre deux compartiments étanches, remplis par le même gaz (l'azote dans notre cas), sous deux pressions différentes. Le montage employé est donc très similaire à celui utilisé pour déterminer le coefficient de diffusion effectif du matériau (cf. Figure 43).

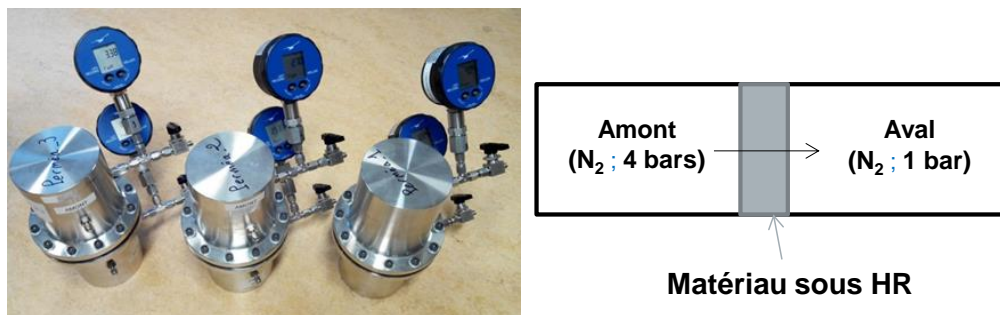


Figure 43 : Photo du dispositif expérimental utilisé pour mesurer la perméabilité en phase gazeuse (Dridi et Guillot, 2014).

La principale différence provient du fait que la grandeur mesurée n'est plus une concentration, mais la pression de chaque compartiment. La température dans les compartiments est également suivie dans le but de prendre en compte les éventuelles variations de pression due à des changements de température. L'utilisation du même gaz dans le compartiment amont et aval du dispositif permet de s'affranchir des phénomènes de diffusion.

L'équation de perméabilité est résolue avec un modèle numérique par élément fini, écrit avec le code open source BIL (Dangla, 2007 ; Dridi, 2005). Ce modèle est utilisé pour calculer l'évolution de la pression en azote dans les compartiments amont et aval. Les paramètres d'entrée sont la porosité (porosité à l'eau et à 105 °C dans notre cas), l'épaisseur, le coefficient de diffusion gazeux et liquide, et le degré de saturation. Il est à noter que le coefficient de diffusion liquide n'a pas été mesuré lors de ce travail. Une valeur standard de $2 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{g}$ a été utilisée (Larbi, 2013). Plusieurs autres valeurs ont été testées pour vérifier l'influence de cette grandeur. Dans la mesure où le degré de saturation mesurée est inférieur à 2 %, aucune variation n'a été mise en évidence.

Dans ce code, le système est considéré être une moitié d'une coupe longitudinale de la cellule de diffusion (Figure 44).

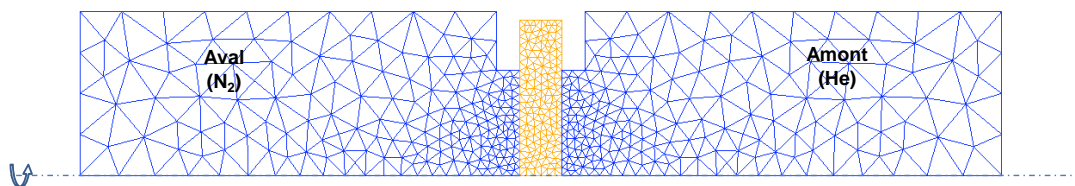


Figure 44 : Représentation du maillage utilisé pour décrire les compartiments amont et aval, ainsi que l'échantillon (Dridi et Guillot, 2014).

Le maillage est réalisé par le mailleur GMSH (Geuzaine et Remacle, 2009) en considérant trois nœuds et trois points d'intégration par élément.

8. RÉCAPITULATIF DES MÉTHODES EMPLOYÉES

Grandeurs recherchées	Méthodes utilisées envisagées				
	Techniques	Points forts	Points faibles / Difficultés	Erreur théorique	Variation observée
Suivi des cinétiques globales d'hydratation	Calorimétrie	Détermination de la durée nécessaire pour atteindre la vitesse de dissolution maximale du C ₃ S et du C ₂ S Étude de l'effet du laitier sur l'hydratation de ces deux phases	Suivi sur quelques jours	+/- 20 µW	-
	Contraction chimique	Suivi sur le long terme	Non-différenciation des phases	+/- 0,01 ml	3 %
Degré d'hydratation	RMN	Étude spécifique de chaque phase anhydre (C ₃ S, C ₂ S, C ₃ A, C ₄ AF, partie silicium et aluminium des laitiers)	Décomposition complexe des spectres	10 %	10 %
	Mesure de l'eau liée par ATG	Mesure simple et rapide	Non-différenciation des phases Influence du protocole de mesure (températures de décomposition, masse de la masse de référence)	-	10 %

Chapitre II. Matériaux et méthodes

Grandeurs recherchées	Méthodes utilisées envisagées				
	Techniques	Points forts	Points faibles / Difficultés	Erreur théorique	Variation observée
Identification des phases cristallisées	DRX	Mesure rapide et simple	Étude des phases amorphes complexes	-	-
Quantification des C-S-H	RMN	Mesure directe du nombre de moles de C-S-H Détermination d'un rapport A/S des C-S-H		Inférieur à 10 %	10 %
	ATG	Mesure simple et rapide	Influence du protocole de mesures (températures de décomposition, masse de la masse de référence) Nécessité de faire une hypothèse sur le H/S des C-S-H Non-différenciation de la perte en eau des C-S-H, de l'ettringite et des phases AFm	-	10 %
	Balance de sorption (protocole d'Olson et Jennings)	Mesure simple Donne des informations sur la surface développée par les C-S-H	Longue durée d'analyse Temps machine disponible réduit Supposition que la surface spécifique des C-S-H n'est pas modifiée par la présence de laitier	-	-
Quantification de la portlandite	ATG	Mesure rapide et simple	Influence des températures de décomposition choisie Influence de la masse de référence choisie	10 %	10 %
	RMN		Nécessité de faire une hypothèse sur le rapport CaO/SiO ₂ des C-S-H	-	-

Chapitre II. Matériaux et méthodes

Grandeurs recherchées	Méthodes utilisées envisagées				
	Techniques	Points forts	Points faibles / Difficultés	Erreur théorique	Variation observée
Quantification de l'ettringite, des phases AFm et de l'hydrotalcite	RMN de l'aluminium	Mesure directe du nombre de moles de ces phases	Décomposition des spectres complexes	10 %	10 %
Analyse de la solution	ICP	Mesure directe et quasi simultanément de la concentration en Al, Si, S, Mg, Fe, Ca, K, Na	Risque d'interférences	Fonction des éléments analysés	10 %
	Chromatographie ionique	Mesure directe de la concentration en sulfate, thiosulfate et sulfite	Correction du pH nécessaire Différenciation des sulfates/sulfites complexes	-	10 %
	Iodométrie	Mesure de la concentration en soufre réduit		-	10 %
	Spectrométrie UV	Mesure de la concentration en sulfure	Instabilité des sulfures	-	30 %

Chapitre II. Matériaux et méthodes

Grandeurs recherchées	Méthodes utilisées envisagées				
	Techniques	Points forts	Points faibles / Difficultés	Erreur théorique	Variation observée
Porosité	Porosité à l'eau	Mesure simple et facilement comparable avec la littérature	Ne permet pas de caractériser la distribution porale Influence de la température de séchage	-	5 %
	Porosimétrie à intrusion de mercure	Caractérisation de distribution de gamme d'entrées de pore	Ne permet pas de déterminer la distribution porale Ne permet pas de caractériser la nanoporosité	-	10 %
	Balance de sorption	Estimation de la distribution porale de la nanoporosité		-	-
Surface spécifique	Porosimétrie à intrusion de mercure		Ne permet pas de considérer la surface développée par les nanopores	-	
	Balance de sorption	Considération de toute la surface développée par le solide	Nécessité de considérer la formation d'une monocouche d'eau	-	
Propriétés de transport	Coefficient de diffusion en phase gazeuse	Mesure rapide	Temps de préparation (séchage) long	30 %	7 %
	Perméabilité en phase gazeuse	Mesure rapide	Temps de préparation (séchage) long Interprétation des résultats complexes	30 %	

CHAPITRE III. HYDRATATION DES CIMENTS AU LAITIER

L'objectif de ce chapitre est de caractériser l'avancement de l'hydratation des différents ciments afin d'évaluer l'influence relative de chacun des constituants, clinker et laitier, sur la réactivité de l'autre et les conséquences possibles sur la microstructure des pâtes.

Dans une première partie, l'hydratation des ciments a été suivie par des méthodes globales, c'est-à-dire sans différencier la réactivité des différentes phases qui les constituent. Ce sont la calorimétrie isotherme, la mesure de la contraction chimique et la perte d'eau liée.

Dans une seconde partie, nous avons cherché à mesurer l'avancement de l'hydratation de chaque phase constitutive. Cette quantification, à partir de l'analyse de l'assemblage minéralogique des pâtes de ciment à chaque échéance, est essentiellement basée sur la RMN de l'aluminium et du silicium. Il s'agit de la seule technique qui permet d'évaluer quantitativement et séparément la réactivité des parties aluminates et silicates du laitier. Cette quantification a été complétée par la simulation thermodynamique des assemblages de phases à chaque échéance, qui a permis, en couplage avec la mesure de la quantité de portlandite par ATG, de déterminer l'avancement de la partie calcique du laitier.

Dans la dernière partie de ce chapitre la solution interstitielle a été étudiée. La composition de cette solution est dépendante des phases minéralogiques qui se forment, ce qui permet d'obtenir des informations complémentaires sur les processus d'hydratation. Une attention particulière a été portée sur le pH et la concentration en sulfure. En effet, le premier est responsable de l'activation de l'hydratation du laitier, tandis que la seconde est à l'origine du milieu réducteur.

1. DESCRIPTION GLOBALE DE L'HYDRATATION

1.1 PREMIER JOUR D'HYDRATATION, CALORIMÉTRIE ISOTHERME

La calorimétrie isotherme permet d'étudier l'hydratation des ciments lors des premiers jours d'hydratation (Figure 45).

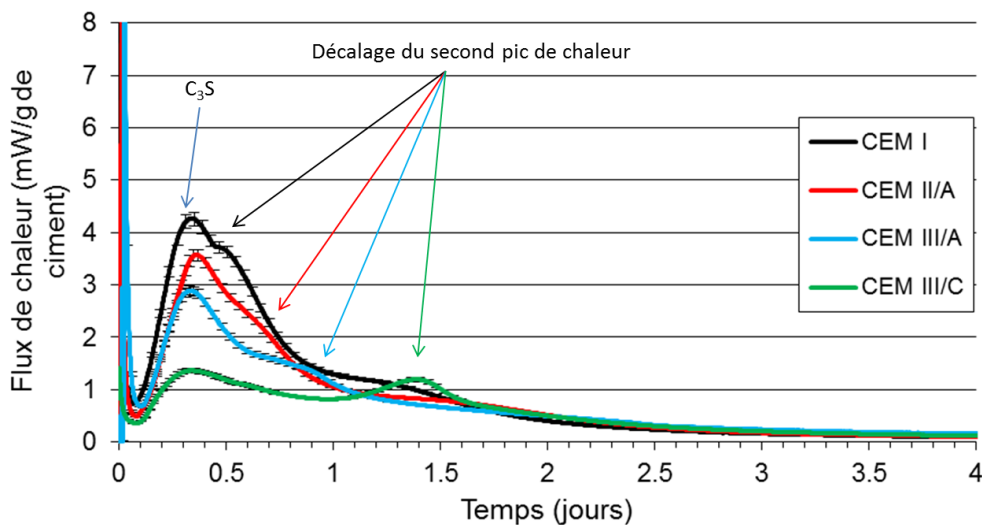


Figure 45 : Mesure du flux de chaleur dégagé par l'hydratation du ciment CEM I.

Une forte production de chaleur est observable à environ 7 heures d'hydratation, qui est associée, dans le CEM I, à la dissolution du C_3S (Darquennes *et al.*, 2013 ; Kocaba *et al.*, 2012). L'intensité de ce pic diminue avec la teneur en laitier.

Dans le cas de la pâte de ciment CEM I, un épaulement peut être noté sur le pic du C_3S à environ 12 heures d'hydratation. L'apparition de ce pic est de plus en plus retardée avec l'augmentation de la teneur en laitier. Ce phénomène, observé dans la littérature sur des mélanges de ciment portland avec des laitiers (Kocaba, 2009 ; Whittaker *et al.*, 2014), est généralement attribué à l'hydratation du C_3A après consommation du régulateur de prise (cf. Chapitre I, paragraphe 2.6).

La Figure 46 représente l'évolution du flux de chaleur ramené à la quantité de clinker.

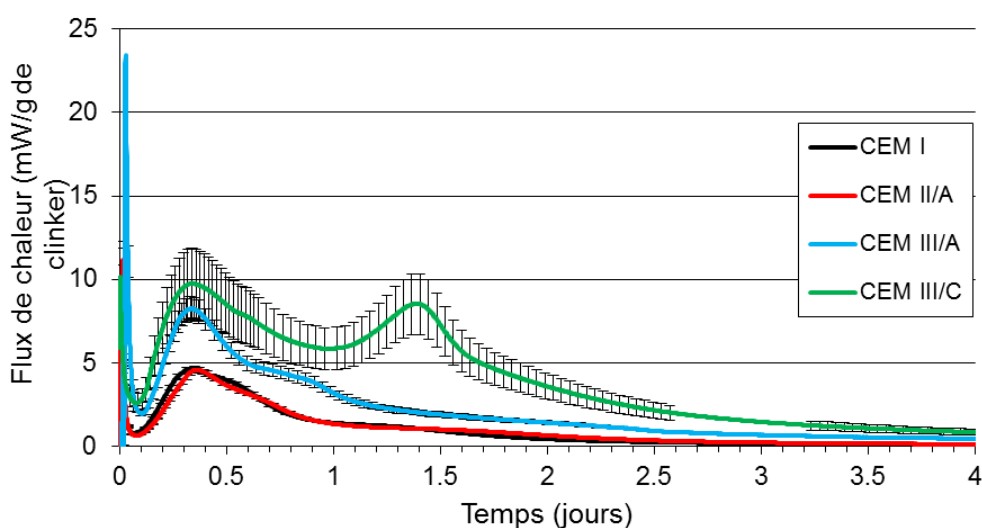


Figure 46 : Évolution du flux de chaleur par rapport à la quantité de clinker de chaque ciment.

Malgré les erreurs faites en ramenant le flux de chaleur à la quantité de clinker, on observe une inversion significative des courbes ; plus la quantité de laitier est importante, plus le flux de chaleur par gramme de clinker l'est aussi.

Selon Kocaba (Kocaba *et al.*, 2012), cette inversion est à la fois due à l'hydratation du laitier et à la plus grande réactivité du clinker à cause de l'effet filler (cf. Chapitre I, paragraphe 2.6). On note par ailleurs une nette augmentation du pic attribuée à l'hydratation des aluminates.

La chaleur émise par la dissolution du matériau cimentaire est directement liée au processus d'hydratation. L'évolution de la chaleur cumulée permet donc d'obtenir une information sur les cinétiques globales d'hydratation (Figure 47).

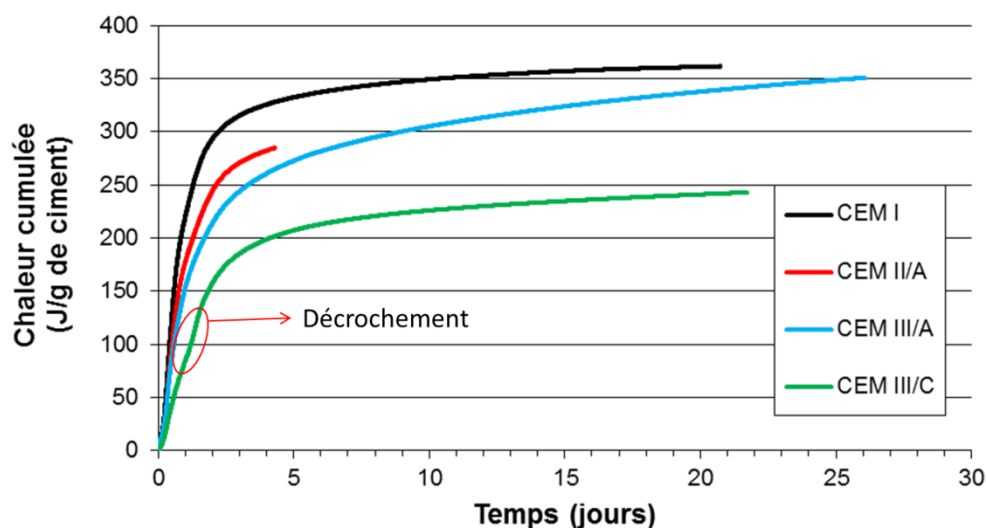


Figure 47 : Courbes de flux de chaleur cumulés pour les pâtes de ciment CEM I, CEM II/A, CEM III/A et CEM III/C. Les essais ont été arrêtés lorsque le flux de chaleur était inférieur à 0,05 mW.

La chaleur dégagée par l'hydratation évolue très rapidement dans les premiers jours. Durant cette période, c'est principalement le clinker qui réagit, ce qui explique la similarité des résultats entre les ciments CEM I, CEM II/A et CEM III/A. Le flux de chaleur cumulé du ciment CEM III/C est quant à lui nettement plus faible que pour les autres ciments, probablement à cause de sa faible teneur en clinker. Pour des temps d'hydratation plus importants, la quantité de chaleur dégagée diminue avec la teneur en laitier (à 20 jours : 350 J/g pour le ciment CEM I et 250 J/g pour le ciment CEM III/C).

Par ailleurs, on observe une modification de la pente (notée « décrochement » sur la figure) de la courbe du ciment CEM III/C après environ 1 jour d'hydratation. Ce changement de pente correspond au second pic d'hydratation attribué aux phases aluminates.

Après environ 3 jours et quel que soit le ciment, l'augmentation du flux de chaleur est moins importante, ce qui est principalement dû à la diminution de la surface réactive des anhydres (Scrivener et Nonat, 2011).

1.2 SUIVI DE L'HYDRATATION SUR LE LONG TERME

1.2.1 Contraction chimique

La contraction chimique, dont l'évolution est également liée au processus d'hydratation, permet un suivi en continu de l'hydratation sur de plus longues périodes (Figure 48).

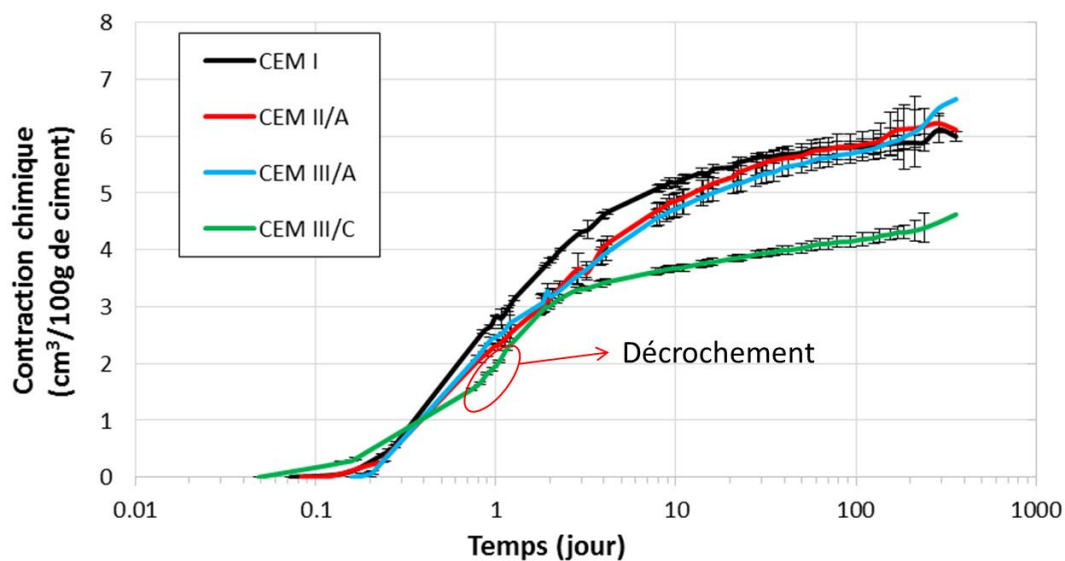


Figure 48 : Évolution de la contraction chimique au cours du temps mesurée par la méthode dilatométrique (cf. Chapitre II, paragraphe 2.2).

L'évolution de la contraction chimique est très similaire à celle du flux de chaleur cumulé. Après 1 an d'hydratation, le volume de contraction chimique n'évolue quasiment plus et se situe entre 6 et 7 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ (soit 10 % du volume initial de la pâte) de ciment pour le CEM I, CEM II/A et CEM III/A. L'écart de mesure entre ces trois ciments est compris dans la dispersion. En revanche, la valeur de contraction chimique du ciment CEM III/C est nettement plus faible que celle des autres matériaux, dès 3 jours d'hydratation. Cette grandeur atteint 4 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment après 100 jours d'hydratation. Si l'on suppose que les variations de volume de la partie solide sont les mêmes pour une même quantité de matière hydratée, les résultats indiquent une plus faible réactivité du ciment CEM III/C.

Ce volume est cohérent avec les valeurs de la littérature qui sont comprises entre 3 et 7 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment pour une pâte de ciment CEM I hydratée pendant 100 jours (Boivin, 1999 ; Guillon *et al.*, 2011 ; Kocaba *et al.*, 2012 ; Le Chatelier, 1890 ; Merzouki *et al.*, 2013). L'importante dispersion des mesures provenant de la littérature est principalement due à la réactivité des ciments. Il est ainsi possible de mettre en évidence, pour certaines études, un plus grand volume de contraction pour les ciments au laitier à une échéance donnée (Guillon *et al.*, 2011 ; Kocaba *et al.*, 2012 ; Merzouki *et al.*, 2013). Par exemple, Kocaba (Kocaba *et al.*, 2012) mesure, à 100 jours, une contraction chimique de 4,9 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment CEM I contre 5,5 $\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment contenant 60 % de laitier.

Le retrait chimique et la chaleur dégagée sont deux grandeurs directement liées à l'hydratation du ciment. La Figure 49 compare leur évolution.

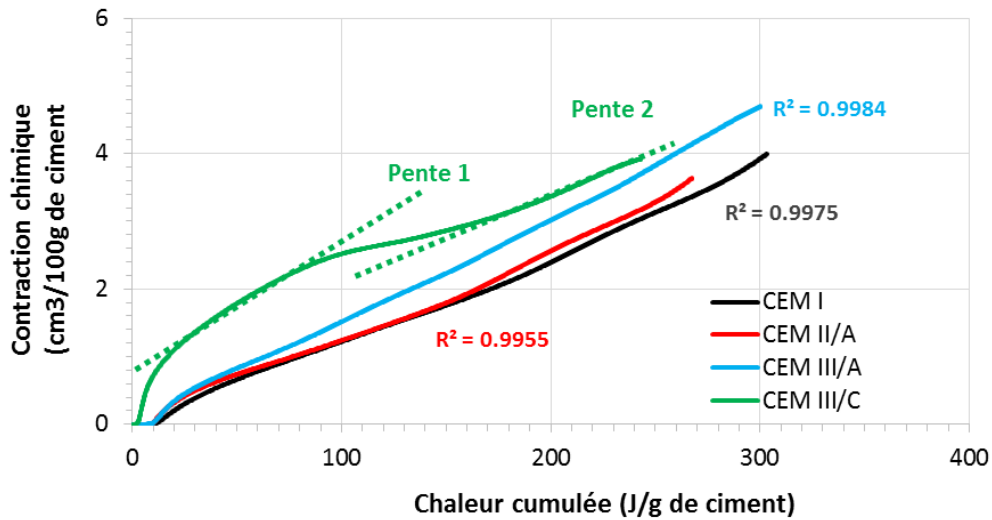


Figure 49 : Comparaison de l'évolution de la mesure de contraction chimique et du flux de chaleur cumulé.

Le ciment CEM III/C mis à part, les résultats entre les deux méthodes sont liés par une relation linéaire (le coefficient de détermination est supérieur de 0,99). Kocaba (Kocaba, 2009) obtient une qualité de corrélation similaire. Ce constat permet de s'assurer de la cohérence des résultats obtenus.

Pour le ciment CEM III/C, il y a un changement de pente en début et en fin d'essai (pente 1 et 2 sur la Figure 49). Cette observation est due au décrochement précédemment mis en évidence, qui est légèrement décalé entre les deux méthodes. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que :

- les deux méthodes ne mesurent pas les mêmes grandeurs. Ces dernières ne varient donc pas forcément linéairement ;
- les deux dispositifs expérimentaux n'ont pas forcément la même inertie [temps entre le moment où la variation (de chaleur ou de volume) est générée dans le matériau et le moment où elle est mesurée]. Par exemple, il faut un certain temps pour que l'eau surnageante du dispositif de mesure de contraction chimique diffuse à l'intérieur de la structure de l'échantillon.

1.2.2 Eau liée

La quantité d'eau liée a été mesurée par analyse thermogravimétrique (l'ATG - Figure 50) et par perte au feu (Figure 50). La procédure expérimentale suivie est décrite dans le Chapitre II, paragraphe 3.2.3.

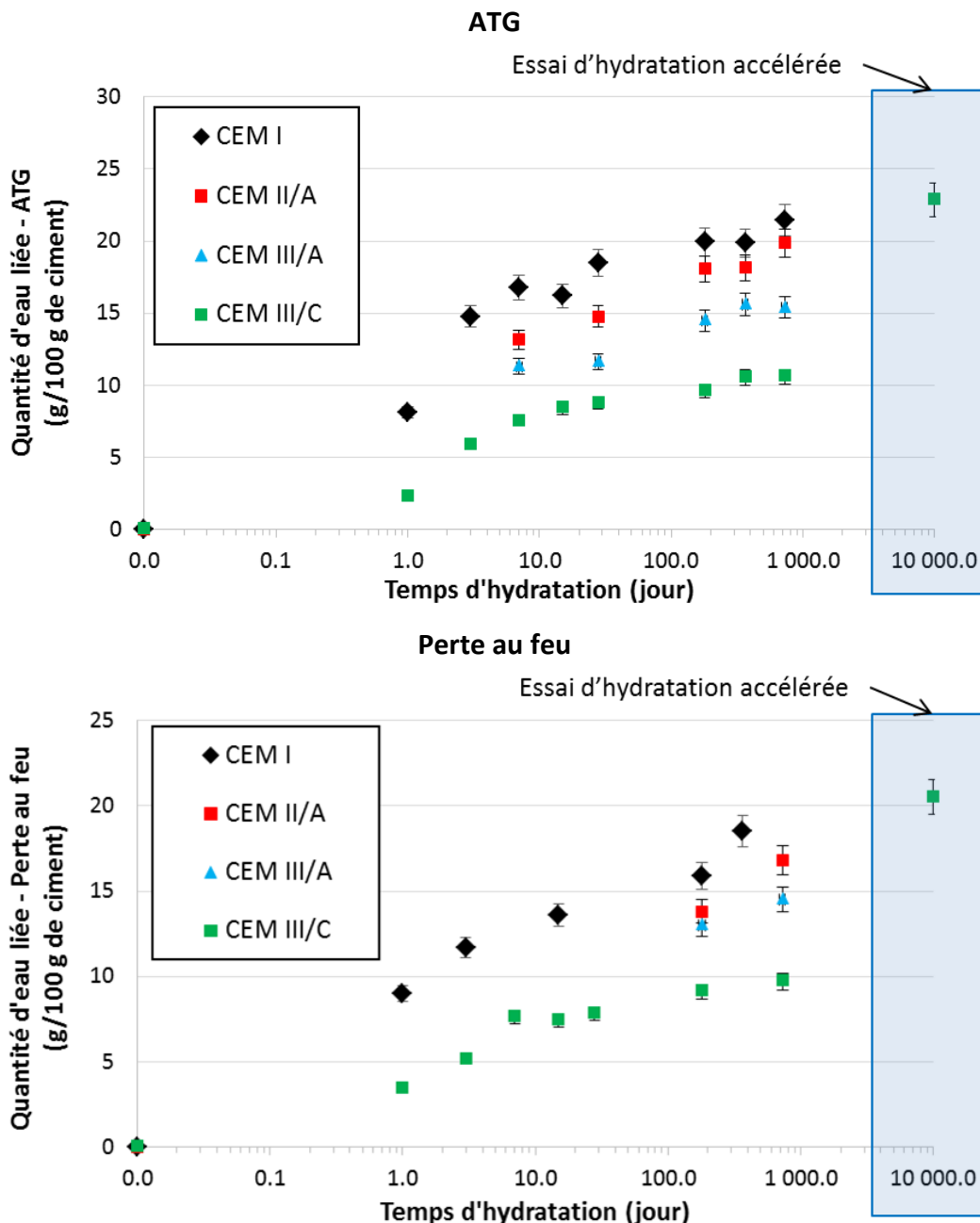


Figure 50 : Évolution de la quantité d'eau liée mesurée par ATG et par perte au feu en fonction du temps. Les mesures ATG ont été réalisées sur un seul échantillon (sauf à 7 jours d'hydratation), tandis que les résultats par perte au feu sont une moyenne de 6 mesures.

Quel que soit le protocole utilisé, la quantité d'eau liée déduite augmente avec le temps d'hydratation. Comme pour la calorimétrie et la contraction chimique, il est possible d'observer une forte augmentation de cette grandeur lors des premiers jours (de 15 g/100 g de ciment entre 0 et 7 jours d'hydratation), puis un ralentissement de son évolution (de 2 g/100 g de ciment entre 6 mois et 2 ans d'hydratation pour le ciment CEM I).

Par ailleurs, la quantité d'eau liée à une échéance donnée diminue avec la teneur en laitier, ce qui valide les précédentes analyses.

Pour le ciment CEM III/C, les mesures à différents âges ont été complétées par une estimation de la quantité d'eau liée à hydratation complète via la mise en œuvre d'un essai d'hydratation accélérée. La quantité d'eau liée déduite est deux fois plus importante que la mesure réalisée à 2 ans (10 g/100 g de ciment contre 20 g/100 g à « hydratation complète » - mesure ATG). Ainsi un grand réservoir de laitier anhydre, qui n'a pas encore réagi, est encore disponible à 2 ans.

Il est néanmoins impératif de souligner que la quantité d'eau liée « maximale » pourrait ne pas être atteinte dans des conditions d'hydratation classique, du fait de la cinétique associée à l'hydratation du laitier. En effet, de nombreux auteurs ont noté une hydratation très partielle des ciments au laitier après plus de 10 ans d'hydratation (Luke et Lachowski, 2008 ; Taylor *et al.*, 2010).

Les deux protocoles de mesure sont comparés dans la Figure 51.

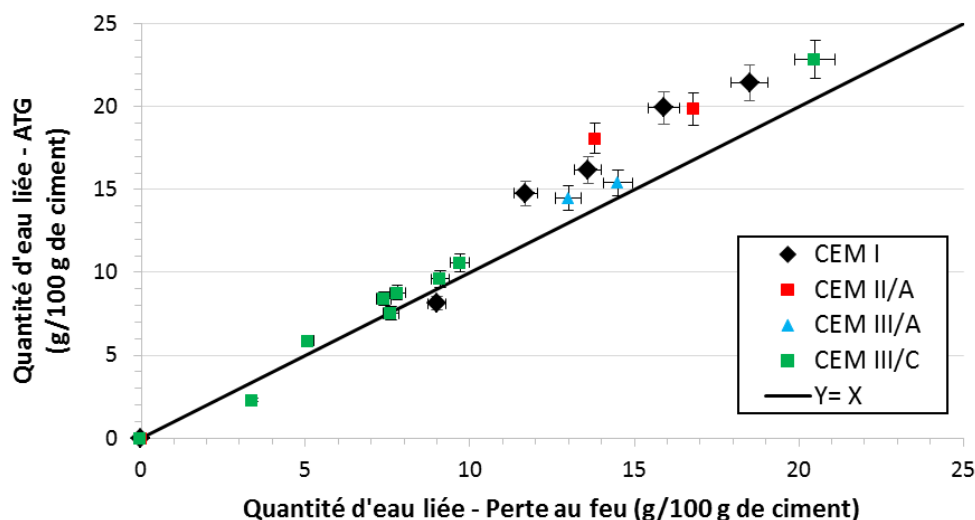


Figure 51 : Comparaison de la quantité d'eau liée mesurée par ATG et perte au feu.

Les deux méthodes de mesure donnent des résultats similaires lorsque la quantité d'eau liée est inférieure à 10 g/100 g de ciment (il s'agit principalement du ciment CEM III/C). Pour des teneurs plus importantes, les mesures par ATG sont systématiquement supérieures. Cet écart peut atteindre 20 % pour le ciment CEM I et CEM II/A hydratés 1 an et 2 ans. En effet pour cette dernière échéance, la quantité d'eau liée est d'environ 21 g/100 g de ciment CEM I pour le protocole ATG, alors qu'elle n'atteint que 17 g/100 g pour le protocole par perte au feu.

Cette différence entre ces deux méthodes a également été mise en évidence par Kolani (Kolani *et al.*, 2012). Elle peut, au moins en partie, être expliquée par les biais associés aux deux méthodes considérées. Il s'agit principalement de :

- la difficulté d'atteindre l'équilibre massique aux températures de référence (105 °C et 550 °C) pour les essais ATG. En particulier, l'équilibre hydrique sur l'ensemble de l'échantillon n'est pas assuré tout au long de l'analyse thermogravimétrique. En effet, des essais complémentaires effectués avec l'ATG ont révélé qu'il fallait environ 12 heures pour atteindre une variation de masse à 105 °C qui soit inférieure à 0,3 % en 5 minutes. Sur la base de ce constat, on peut envisager que plus la quantité d'eau capillaire est importante, plus la quantité d'eau liée est surestimée et plus le décalage entre les deux méthodes devrait être élevé. Ce n'est cependant pas le cas ;
- la déstabilisation d'hydrates pour des températures inférieures à 105 °C. On peut citer comme hydrates l'ettringite et les C-S-H. L'atteinte de l'équilibre hydrique (en masse) à 105 °C conduit ainsi à une sous-estimation de la quantité d'eau liée. Cette sous-estimation est particulièrement effective pour les mesures par perte au feu où l'équilibre hydrique est attendu. Elle pourrait expliquer la déviation entre les mesures par ATG et par perte au feu pour des quantités d'eau liée élevées, où la quantité d'hydrates (notamment d'ettringite et de C-S-H) est importante.

Il est à noter que la dispersion des mesures, estimée sur quatre analyses de la même pâte de ciment CEM I, est plus importante dans le cas des essais ATG (le coefficient de variation est de 6 %, contre 2 % pour les essais par perte au feu), car la quantité d'échantillon utilisée est faible (120 mg de pâte de ciment contre 5 g pour les essais par perte au feu).

Malgré les biais à considérer et la dispersion, l'estimation de la quantité d'eau liée par analyse thermogravimétrique a été privilégiée car elle est largement utilisée dans la littérature sur les pâtes de ciment. Par ailleurs, les analyses ATG sont utilisées pour quantifier certaines phases comme la portlandite ou les carbonates. Le choix de ce protocole permet donc également d'assurer une cohérence entre l'ensemble des résultats.

La mesure de la quantité d'eau liée, sur la base d'analyse thermogravimétrique, a également été menée pour avoir une idée de l'influence de la méthode de cure (sous eau ou en sac étanche) sur les vitesses d'hydratation (Figure 52).

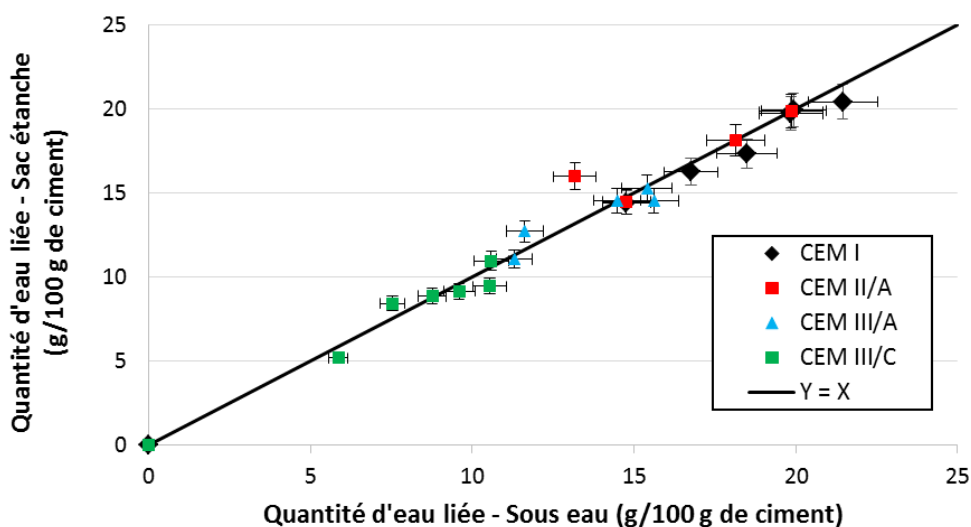


Figure 52 : Comparaison de la quantité d'eau liée mesurée par ATG pour des pâtes de ciment curées sous eau et en sac étanche.

La Figure 52 comparant la quantité d'eau liée pour des échantillons conservés sous eau et en sac étanche indique que la méthode de cure ne semble pas avoir une influence significative sur les vitesses d'hydratation. En effet, quelle que soit la méthode de cure, les quantités d'eau liées sont similaires aux incertitudes de mesure (à 2 ans d'hydratation, il y a une différence de 1 g/100 g de ciment pour le CEM I).

1.3 DÉTERMINATION D'UN DEGRÉ GLOBAL D'HYDRATATION

Pour déterminer un degré d'hydratation à partir des mesures de contraction chimique et d'eau liée, il est nécessaire de connaître la valeur de ces grandeurs lorsque le ciment est totalement hydraté. Pour estimer ces valeurs, un logiciel de géochimie (Phreeqc), couplé à une base de données thermodynamiques, est utilisé pour calculer un assemblage minéralogique. Cette approche est présentée dans le paragraphe 2.4.3.

Le Tableau 13 récapitule les résultats obtenus en considérant l'assemblage minéralogique à hydratation complète.

Tableau 13 : Valeurs de contraction chimique et d'eau liée calculées par le logiciel de géochimie Phreeqc et mesurées expérimentalement (essai d'hydratation accélérée).

	CEM I	CEM II/A	CEM III/A	CEM III/C
Contraction chimique (cm ³ /100 g de ciment)	8,8	6,1	5,7	6,4
Eau liée (g/100 g de ciment)	22,4	20,4	23,5	22,3
Eau liée mesurée expérimentalement (g/100 g de ciment)				22,8

L'ajout de laitier ne semble pas avoir une influence sur la quantité d'eau liée et la contraction chimique. Pour le ciment CEM III/C, la valeur d'eau liée à hydratation complète calculée par le modèle est proche de celle mesurée par l'essai d'hydratation accélérée, ce qui atteste de la validité de cette approche. La Figure 53 illustre l'évolution des degrés d'hydratation des différentes pâtes de ciment, déterminés à partir de la mesure de contraction chimique et de celle de l'eau liée.

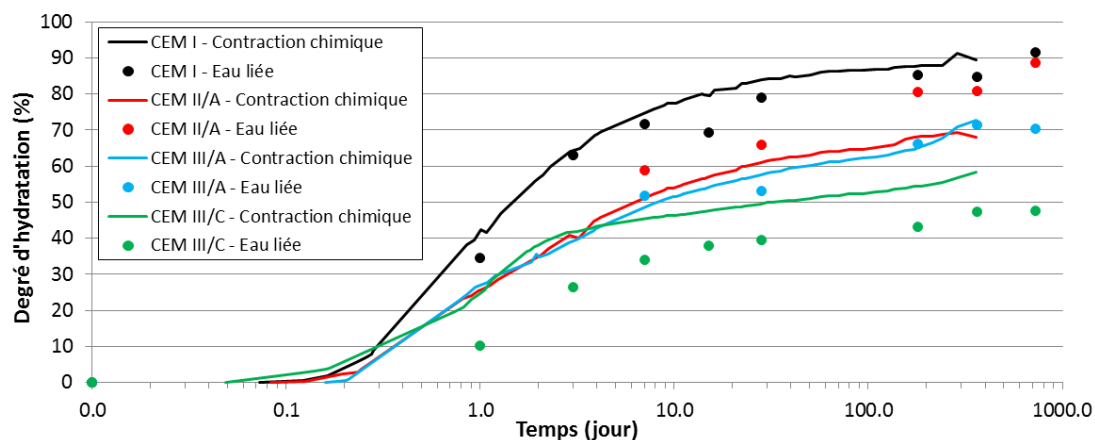


Figure 53 : Évolution du degré d'hydratation déterminé par mesure de la contraction chimique et de la quantité d'eau liée.

Les deux grandeurs utilisées pour calculer un degré d'hydratation donnent des résultats cohérents : la hiérarchie des ciments, en termes de réactivité, est respectée. L'écart n'excède pas 5 % pour les ciments CEM I et CEM III/A, et atteint 20 % pour les ciments CEM II/A et CEM III/C. La mesure du degré d'hydratation est donc fortement dépendante de la grandeur utilisée. De plus, cette méthodologie pour déterminer un degré d'hydratation ne permet pas de décrire séparément l'hydratation des différentes phases du matériau.

Quelle que soit la grandeur utilisée, la pâte de ciment CEM III/C est très peu réactive, comparée aux autres matériaux. À 2 ans, le degré d'hydratation est inférieur à 50 %. Le système n'évolue quasiment plus après 1 an d'hydratation (la variation du degré d'hydratation déterminé par la mesure d'eau liée est de 0,5 % entre 1 an et 2 ans).

Le processus d'hydratation des ciments aux laitiers a été étudié via la mesure du flux de chaleur cumulé, de la contraction chimique et de l'eau liée. À partir de 1 mois, ces grandeurs ne varient quasiment plus, ce qui est dû au ralentissement des vitesses de dissolution. Entre 1 an et 2 ans, la variation de la quantité d'eau liée est de 0,5 % quel que soit le ciment.

Il est à noter que la quantité d'eau liée et la contraction chimique mesurée pour le ciment CEM I, qui sert de référence, sont comprises dans la dispersion des mesures de la littérature.

La mesure de la contraction chimique et de la quantité d'eau liée a été utilisée pour estimer un degré global d'hydratation. D'importantes différences (au maximum 20 %) de degré d'hydratation ont pu être notées suivant la grandeur utilisée. Cependant, quelle que soit la méthode, il a été mis en évidence une vitesse d'hydratation plus lente pour les ciments contenant une quantité significative de laitier. En effet, après 2 ans, le degré d'hydratation du ciment CEM III/C n'excède pas 50 %, contre 90 % pour le ciment CEM I. Par ailleurs, il semble que l'hydratation du laitier soit cinétiquement limitée, puisque le degré d'avancement de l'hydratation n'évolue plus entre 1 et 2 ans. La réalisation d'un essai d'hydratation accélérée a permis d'atteindre un degré proche de 100 % pour le ciment CEM III/C.

2. QUANTIFICATION DE L'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION DE CHAQUE CONSTITUANT

2.1 IDENTIFICATION DES PHASES CRISTALLISÉES PAR DRX

Les diffractogrammes des ciments et des pâtes de ciment CEM I et CEM III/C sont représentés sur la Figure 54 et la Figure 55. Ceux du ciment CEM II/A et CEM III/A sont disponibles en annexe 2.

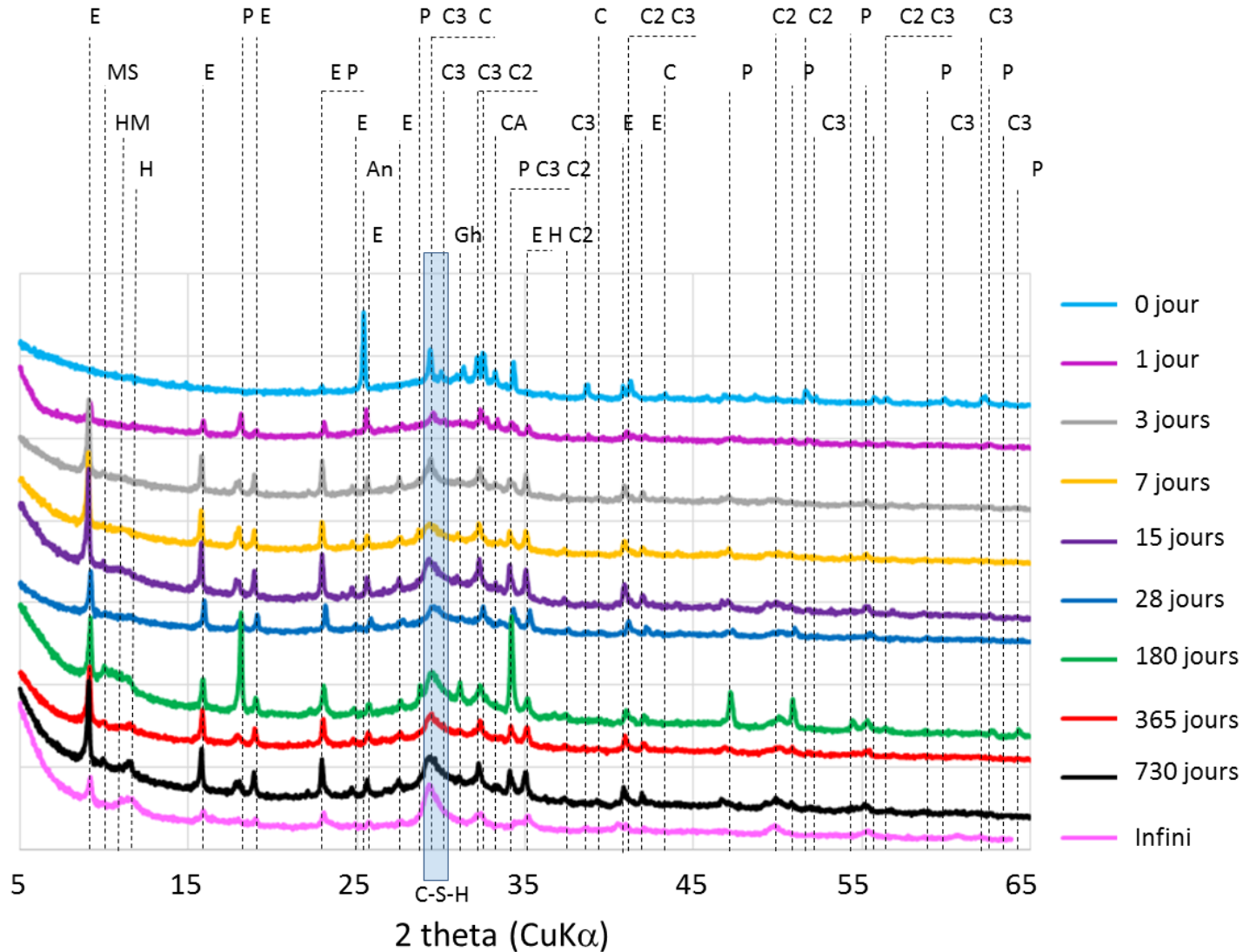


Figure 55 : Évolution des diffractogrammes de la pâte de ciment CEM III/C curée sous eau en fonction du temps (en jour).

E : Ettringite, MS : Monosulfoaluminate, H : Hydrotalcite, HM : Hémicarboaluminate, P : Portlandite, Gh : Ghélinite, C : Calcite, C3 : C₃S, C2 : C₂S, CA : C₃A, C4 : C₄AF, An : Anhydrite.

L'analyse des diffractogrammes des ciments anhydres est compatible avec les fiches produits (cf. Annexe 1), excepté pour le ciment CEM III/A. En effet, de l'anhydrite (CaSO_4) y est détectée, alors que c'est du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui a été ajouté dans le ciment. L'échauffement du matériau, lors du broyage, a pu provoquer la déshydratation du gypse.

Pour le ciment CEM I, nous avons identifié de la calcite, le régulateur de prise (gypse) et le clinker (C_3S , du C_2S , C_3A , C_4AF). Les mêmes phases anhydres sont mises en évidence dans les ciments au laitier, avec en plus un pic correspondant à la ghélinite (phase cristallisée du laitier) et une bosse correspondant à la partie vitreuse du laitier. Dans le cas du ciment CEM III/A et CEM III/C, le C_4AF n'est pas observable du fait de sa trop faible quantité (1 % massique pour le ciment CEM III/C). Le C_3A , présent à 1,5 % dans le CEM III/C, semble quant à lui tout de même identifiable. Ce constat laisse supposer qu'une autre phase contribue au pic observé à $33,2^\circ 2\theta$ ($2,69 \text{ \AA}$). Cette phase n'a cependant pas été identifiée.

Même si aucune analyse quantitative des diffractogrammes n'a été réalisée, il est possible d'obtenir des informations sur la dissolution des phases anhydres. Pour le ciment CEM I, le pic correspondant au C_3A est identifiable tout au long de l'hydratation, contrairement au C_4AF qui n'est plus observable après 15 jours. Le C_3A est généralement considéré comme plus réactif que le C_4AF dans un ciment Portland, ce qui rejoint les précédentes conclusions concernant la présence d'une autre phase que le C_3A à $33,2^\circ 2\theta$.

Quel que soit le régulateur de prise, celui-ci n'est plus détectable dès 1 jour d'hydratation, ce qui conforte les observations faites sur la base des résultats de calorimétrie isotherme (le pic d'hydratation du C_3A , après dissolution du régulateur de prise, intervient après 6 heures d'hydratation).

Enfin, il est possible d'observer la diminution progressive du C_3S et du C_2S tout au long de l'hydratation. L'analyse du diffractogramme du CEM III/C, dont l'hydratation a été accélérée, semble mettre en évidence que ces deux phases sont encore présentes.

En ce qui concerne les hydrates, des C-S-H, de la portlandite, de l'ettringite et des phases AFm sont identifiables sur les diffractogrammes jusqu'à 2 ans d'hydratation. Dans le cas de l'essai d'hydratation accélérée du ciment CEM III/C, la portlandite semble avoir été pratiquement dissoute (le pic de portlandite est difficilement identifiable). La présence de cet hydrate est compatible avec les rapports Ca/Si des ciments au laitier. En effet, il est respectivement, pour le ciment CEM II/A, CEM III/A et CEM III/C, de 3,02, 1,83 et 1,51. En première approche, si l'on suppose que la quantité des phases AFm et AFt est négligeable, la quantité de calcium dans les ciments est suffisante pour qu'il y ait coexistence de portlandite et de C-S-H ayant un rapport Ca/Si supérieur à 1,5. Néanmoins, selon le logiciel de spéciation chimique, la portlandite devrait être totalement dissoute à hydratation complète des ciments CEM III/A et CEM III/C.

Plusieurs études notent également la présence de portlandite à 20 ans (Luke et Lachowski, 2008 ; Taylor *et al.*, 2010). La quantité de portlandite présente dans les matériaux est donc fortement dépendante de la vitesse de dissolution du laitier. Sur la base de ce constat, la très faible présence de portlandite dans l'essai d'hydratation accélérée pourrait être expliquée par le fait que la partie silicium du laitier n'est pas totalement dissoute.

La nature des phases AFm varie suivant le ciment considéré. Dans le ciment CEM I, il s'agit de monocarboaluminate de calcium et, pour certaines échéances, d'hémicarboaluminate de calcium. Pour le ciment CEM III/C, de l'hydrotalcite, du monosulfoaluminate, du monocarboaluminate et de l'hémicarboaluminate de calcium sont détectés. Dans la mesure où il n'y a pas, a priori, de carbonate de calcium dans le CEM III/C anhydre (cf. fiches produits en annexe 1), la présence de ces carbonates est révélatrice d'une carbonatation des échantillons, éventuellement lors de la cure. Il est à noter que la présence d'hémicarboaluminate de calcium est incompatible avec celle des monosulfoaluminates de calcium. La présence de ces deux phases met en avant que les matériaux étudiés sont hétérogènes (la carbonatation a d'abord lieu sur les bords de l'échantillon). L'échantillon provenant de l'essai d'hydratation accélérée étant plus homogène (il s'agit d'une suspension), les monosulfoaluminates ne sont plus observés.

Des compositions similaires peuvent être identifiées dans la littérature (Harrison *et al.*, 1987 ; Richardson et Groves, 1992 ; Taylor, 1997 ; Taylor *et al.*, 2010). La principale différence entre ces études provient de la nature des phases AFm. Ces dernières peuvent être soit du monosulfoaluminate de calcium (Harrison *et al.*, 1987 ; Richardson, 2000 ; Taylor, 1997 ; Taylor *et al.*, 2010), soit du C_4AH_{13} (Richardson et Groves, 1992) ou du C_3AH_6 (Taylor, 1997). Il est à noter que la présence de C_4AH_{13} (pic principal à $11,16^\circ$ en 2θ) n'est pas à exclure, car les pics de cet hydrate sont confondus avec d'autres phases.

La Figure 56 permet de comparer les diffractogrammes obtenus pour le ciment CEM I curé sous eau et en sac étanche.

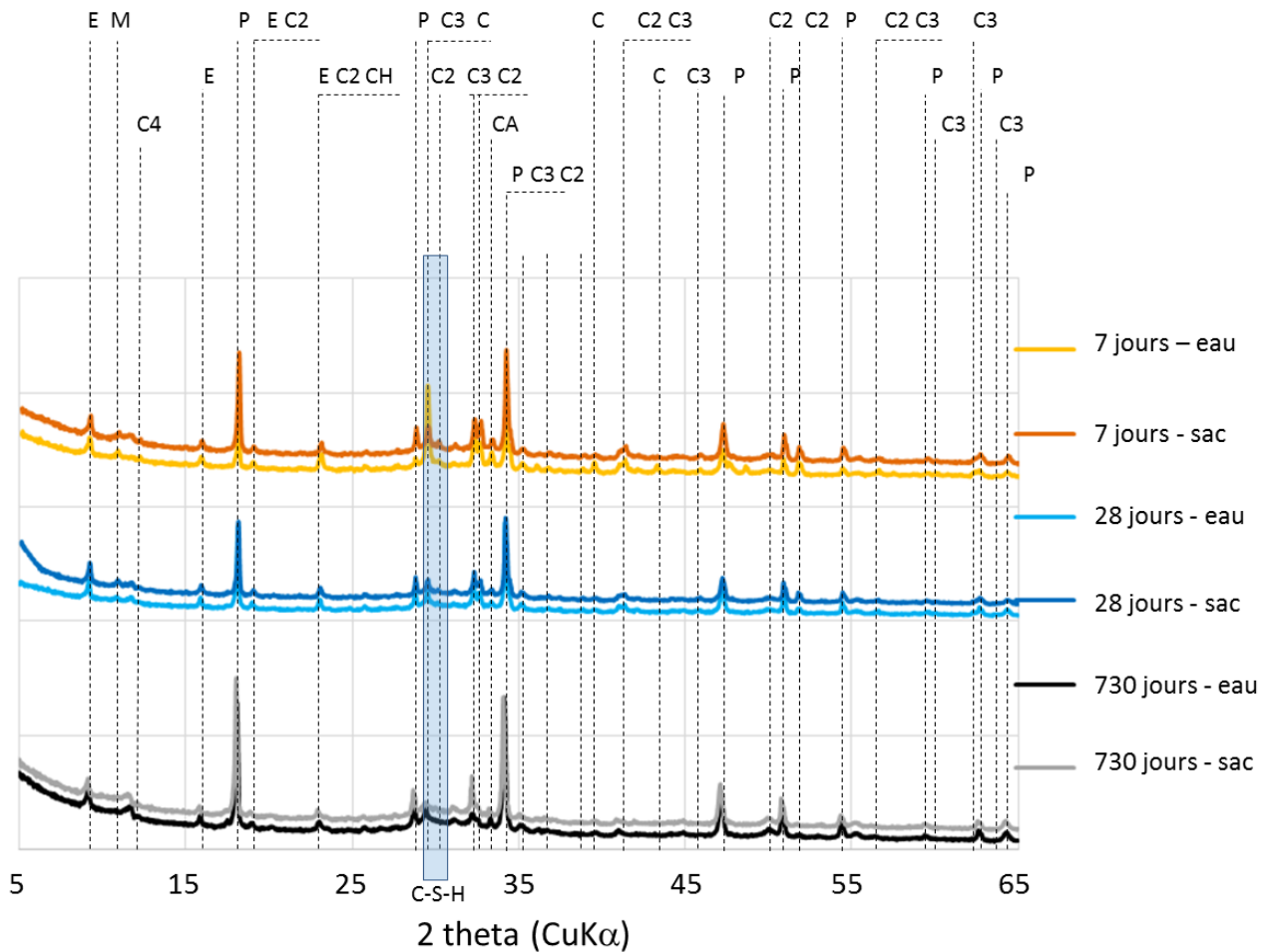


Figure 56 : Comparaison des diffractogrammes des pâtes de ciment CEM I curées sous eau et en sac étanche pendant 7 jours, 28 jours et 730 jours.

La comparaison des diffractogrammes obtenus sur des pâtes de ciment CEM I curées sous eau et en sac étanche met en évidence la formation des mêmes hydrates.

2.2 QUANTIFICATION DE LA PORTLANDITE

Les analyses thermogravimétriques ont également permis de quantifier la portlandite présente à chaque échéance. Les thermogrammes sont présentés en Figure 57, Figure 58, Figure 59 et Figure 60 pour les quatre ciments.

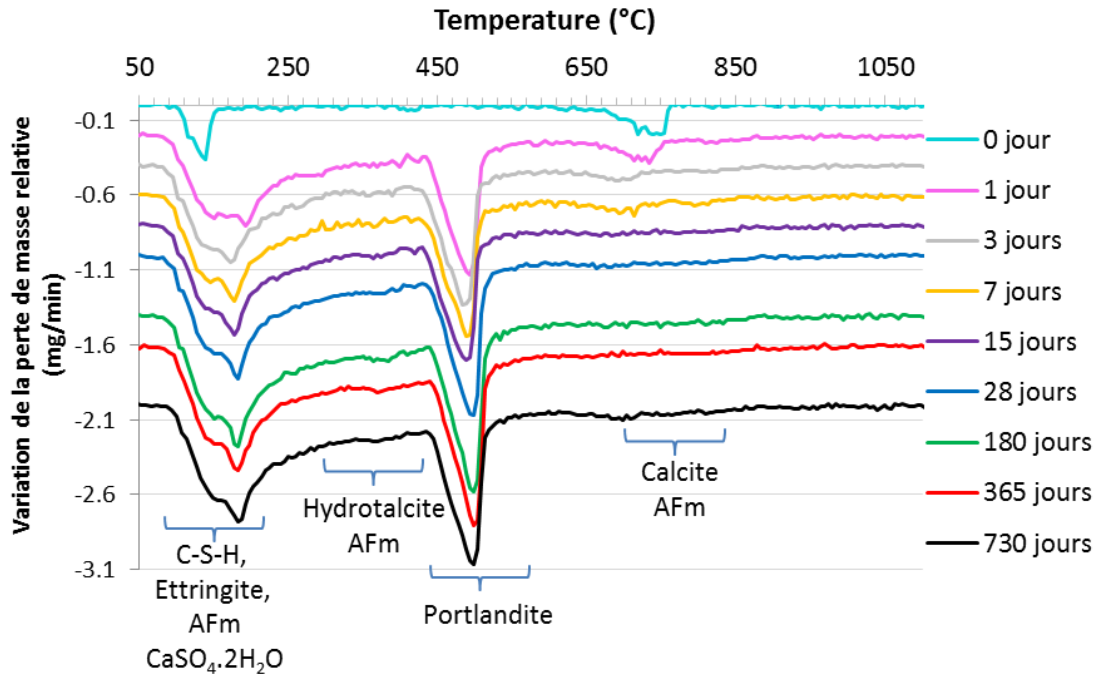


Figure 57 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM I curées sous eau.

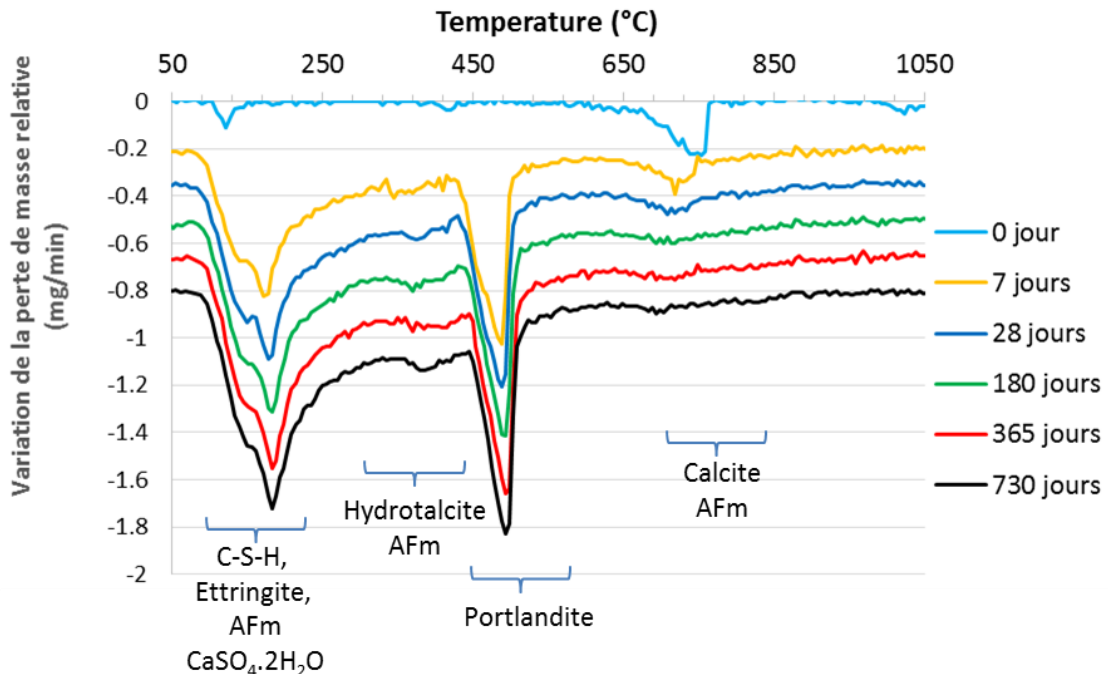


Figure 58 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM II/A curées sous eau.

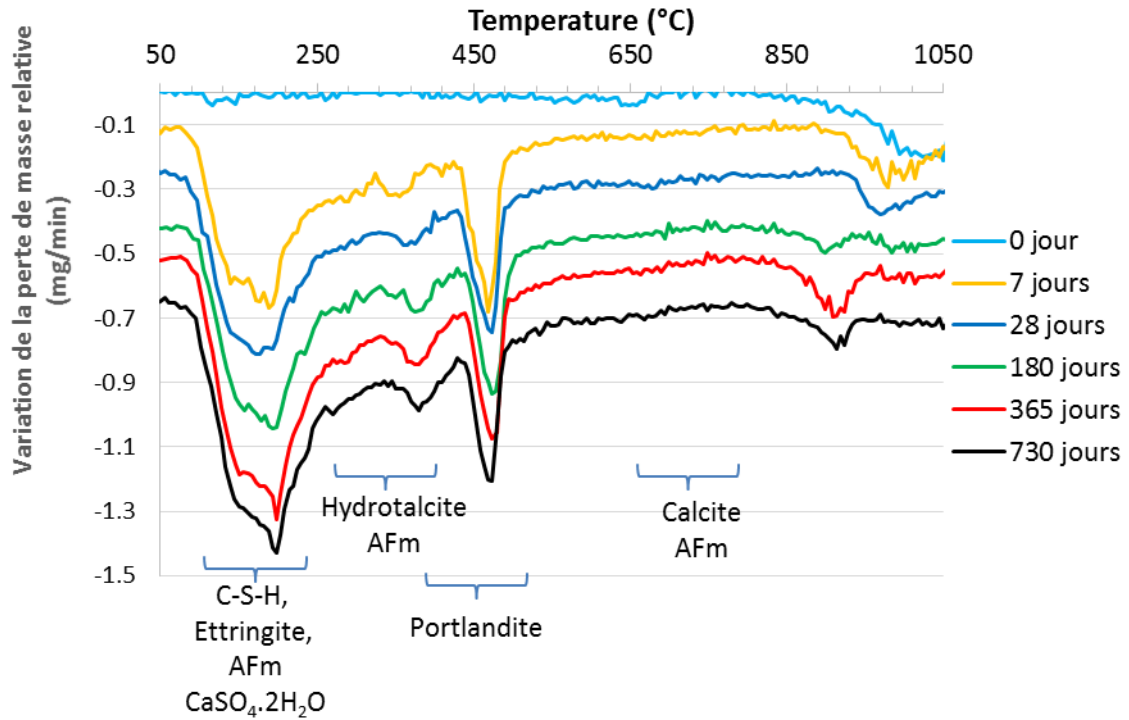


Figure 59 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM III/A curées sous eau.

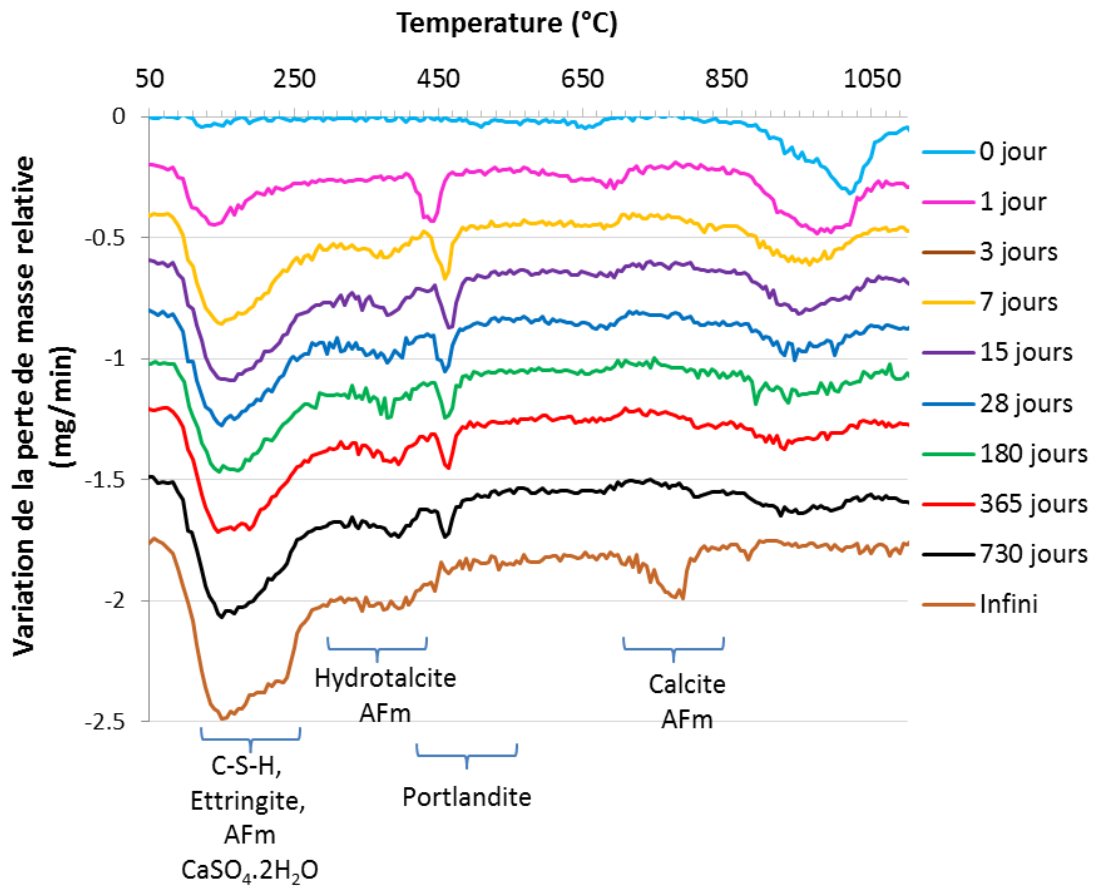


Figure 60 : Évolution des thermogrammes DTG des pâtes de ciment CEM III/C curées sous eau.

Les allures des thermogrammes DTG sont très similaires, quel que soit le temps d'hydratation. Les variations de masse observées sont compatibles avec la présence de calcite, des C-S-H, des phases AFm et AFt et de portlandite jusqu'à 2 ans d'hydratation, ce qui est en accord avec la diffraction des rayons X. Le pic aux alentours de 140 °C sur le thermogramme du ciment CEM I anhydre est attribuable à la déstabilisation du gypse. Ces analyses ont également permis de mettre en évidence que la méthode de cure n'avait pas d'influence sur les résultats.

Il est à noter que, pour l'essai d'hydratation accélérée du ciment CEM III/C, un pic est identifiable entre 720 °C et 810 °C, ce qui pourrait être attribué à des phases AFm (contenant des carbonates) et à de la calcite. Cependant, cette dernière n'est pas observée par DRX, ce qui laisse penser qu'il s'agit d'hémicarboaluminate ou de monocarboaluminate de calcium. La portlandite n'est pas visible sur les thermogrammes.

La Figure 61 donne l'évolution de la quantité de portlandite et de carbonate au cours du temps selon la méthode décrite dans le Chapitre II, paragraphe 4.2.

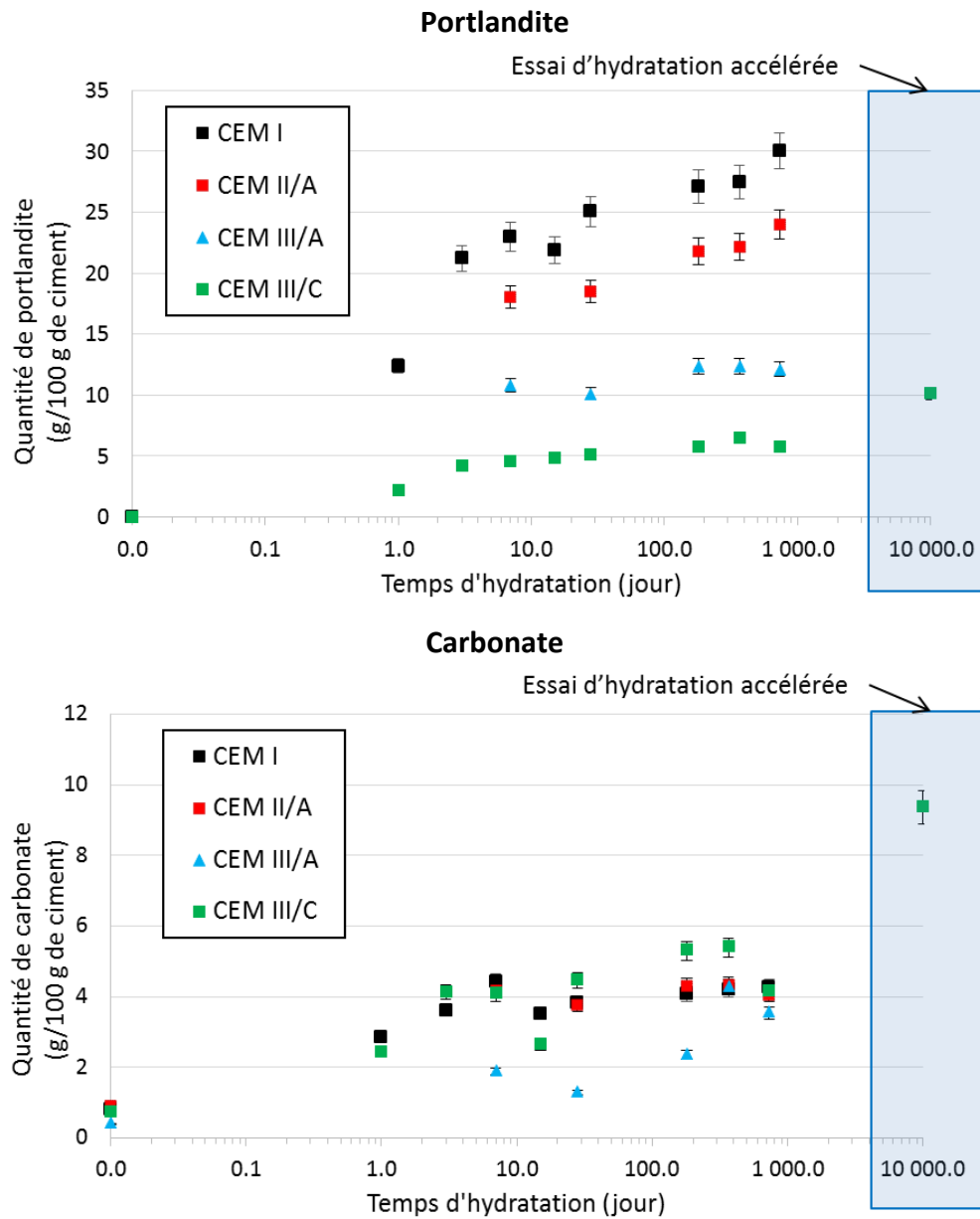


Figure 61 : Évolution de la quantité de portlandite et de carbonate pour les pâtes de ciment curées sous eau.

La quantité de carbonate augmente dès les premiers jours d'hydratation pour se stabiliser entre 4 et 6 g/100 g de ciment, quel que soit le matériau. Ces carbonates proviennent, d'une part, du ciment anhydre (1,8 g/100 g de ciment selon la fiche produit du ciment CEM I ; 0,8 g/100 g de ciment selon la mesure ATG pour le ciment CEM I), et, d'autre part, d'une probable mais légère carbonatation des échantillons.

On observe également dans tous les cas une augmentation monotone de la quantité de portlandite au cours du temps. Pour la pâte de ciment CEM I, les valeurs obtenues de portlandite sont comparables à celles de la littérature, puisque Darquennes (Darquennes, 2009) et Mounanga (Mounanga *et al.*, 2004) obtiennent respectivement une teneur de 19 g/100 g de ciment et de 23 g/100 g de ciment pour des ciments Portland hydratés 1 an (environ 70 % du ciment est hydraté). Kocaba (Kocaba, 2009) obtient quant à elle une teneur de 30 g/100 g de ciment après 1 an d'hydratation (90 % de ciment est hydraté). La variation entre les auteurs s'explique par la composition (taux de C_3S et de C_2S), la réactivité du ciment et la méthode de calcul de la teneur en portlandite (cf. Chapitre II, paragraphe 4.2).

Dans le cas des ciments au laitier, la teneur de portlandite décroît lorsque celle en laitier augmente, ce qui est dû à la plus faible quantité de clinker présent dans le ciment. Au cours du temps, aucune diminution significative de la quantité de portlandite n'est observable pour les ciments au laitier. Cette quantité atteint même 10 g/100 g de ciment pour le CEM III/C lors de l'essai d'hydratation accélérée. Dans la mesure où la portlandite n'est pas observable par DRX, la perte de masse enregistrée entre 420 °C et 550 °C est probablement due à la déstabilisation de l'hémicarboaluminate (Chowaniec, 2012). Il pourrait être possible de corriger la quantité de portlandite mesurée en connaissant celle de l'hémicarboaluminate.

2.3 RMN

La RMN du silicium et de l'aluminium est utilisée pour quantifier les phases contenant ces éléments. Pour chacun d'entre eux, les résultats obtenus et la procédure de décomposition des spectres seront détaillés.

2.3.1 RMN de l'aluminium-27

2.3.1.1 Présentation des résultats

La Figure 62, Figure 63, Figure 64 et Figure 65 représentent l'évolution des spectres RMN de l'aluminium des quatre pâtes de ciment pour diverses échéances.

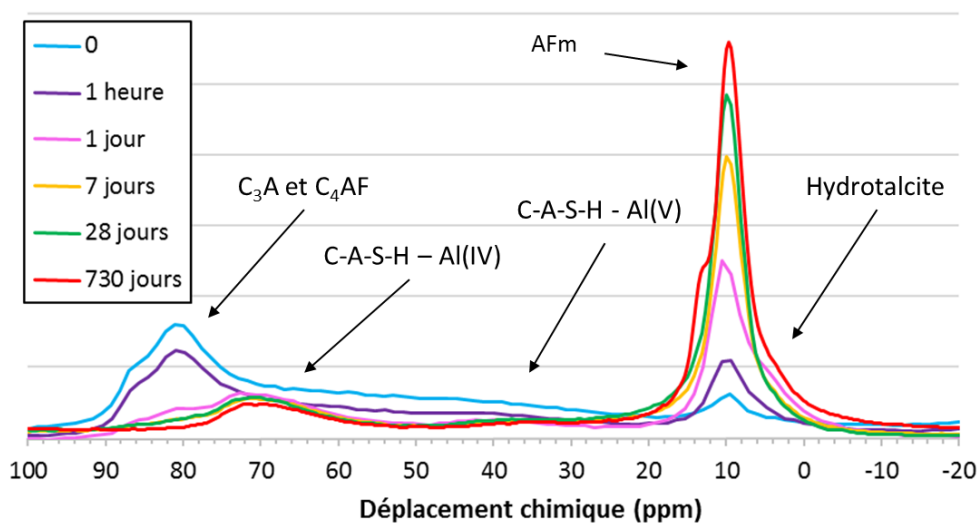


Figure 62 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM I.

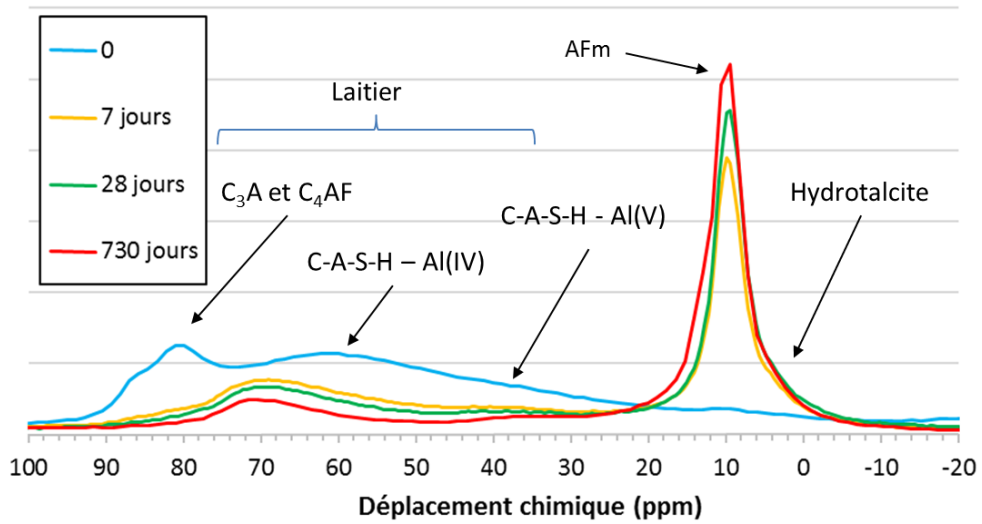


Figure 63 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM II/A.

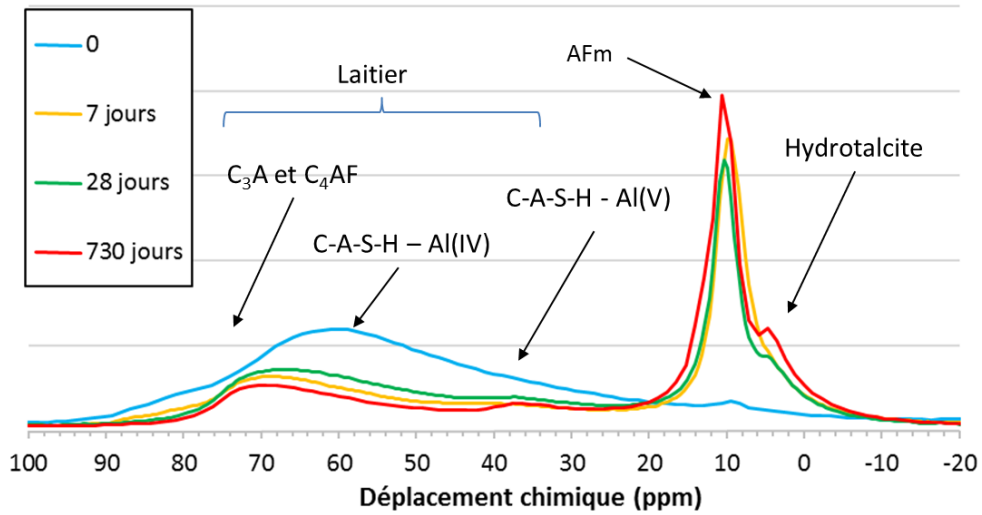


Figure 64 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM III/A.

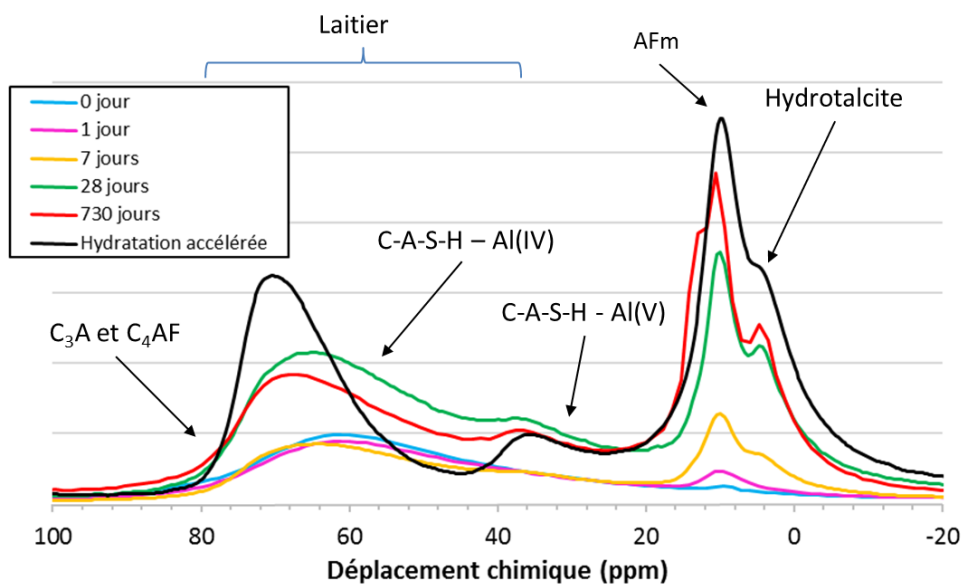


Figure 65 : Évolution des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM III/C.

Il est possible d'observer sur les spectres des pâtes de ciment (Brunet *et al.*, 2010 ; Pardal *et al.*, 2012 ; Skibsted *et al.*, 1993) la présence :

- d'aluminium en environnement tétraédrique contenu dans le laitier, le C₃A, le C₄AF (80 ppm) et dans les C-A-S-H (70 ppm), noté Al(IV) ;
- de l'aluminium en environnement pentaédrique (peu visible pour la pâte de ciment CEM I), attribué à de l'aluminium dans les C-A-S-H (35 ppm), noté Al(V) ;
- de l'aluminium en environnement octaédrique provenant de des phases AFm (10 ppm), de l'hydrotalcite (7 ppm) et du C₄AF, noté Al(VI).

L'ettringite, qui contient de l'aluminium en environnement octaédrique, est généralement facilement identifiable par un pic fin à 13 ppm (Auroy, 2014 ; Skibsted *et al.*, 1993). Cependant, dans notre cas, cet hydrate a probablement été déstabilisé par la lyophilisation pour former de la métaettringite (Zhou *et al.*, 2004). Le signal de cette dernière est plus large car elle n'est pas cristallisée, ce qui la rend difficilement identifiable sur les figures. Nous verrons par la suite la procédure qui a été adoptée pour isoler le signal de la métaettringite.

Pour le ciment CEM I, il est possible d'observer une rapide diminution de la partie anhydre. À 1 an d'hydratation, le C₃A et le C₄AF semblent avoir été totalement dissous. Ces résultats sont plus cohérents que ceux obtenus par DRX (cf. 2.1) qui semblaient indiquer la présence de C₃A même après 2 ans d'hydratation. Pour le ciment CEM III/C, la dissolution de la partie aluminat des laitiers semble beaucoup plus lente que celle du clinker.

Il est à noter que de l'aluminium est également présent dans l'alite, mais il a été négligé du fait de sa très faible concentration (< 1 % massique).

En déterminant la contribution des noyaux aluminium dans les différents environnements, il est possible d'évaluer quantitativement, en fonction du temps de cure, l'évolution des différentes phases anhydres (C₃A, C₄AF, laitier) et hydratées (ettringite, AFm, C-A-S-H, hydrotalcite) contenant de l'aluminium.

2.3.1.2 Procédure de décomposition des spectres RMN de l'aluminium-27

Pour décomposer les spectres, il est nécessaire d'attribuer une ou plusieurs raies à chacune des phases considérées, dont les paramètres (déplacement chimique, largeur à mi-hauteur, ratio Gaussien/Lorentzien, interaction quadripolaire) sont à définir.

La principale difficulté pour décomposer les spectres réside dans la superposition des signaux (Figure 66 /A) :

- dans la gamme de déplacement chimique 50 – 100 ppm : du C₃A, du C₄AF, du laitier et des C-A-S-H ;
- dans la gamme de déplacement chimique 10 – 20 ppm : de l'ettringite, des phases AFm et de l'hydrotalcite.

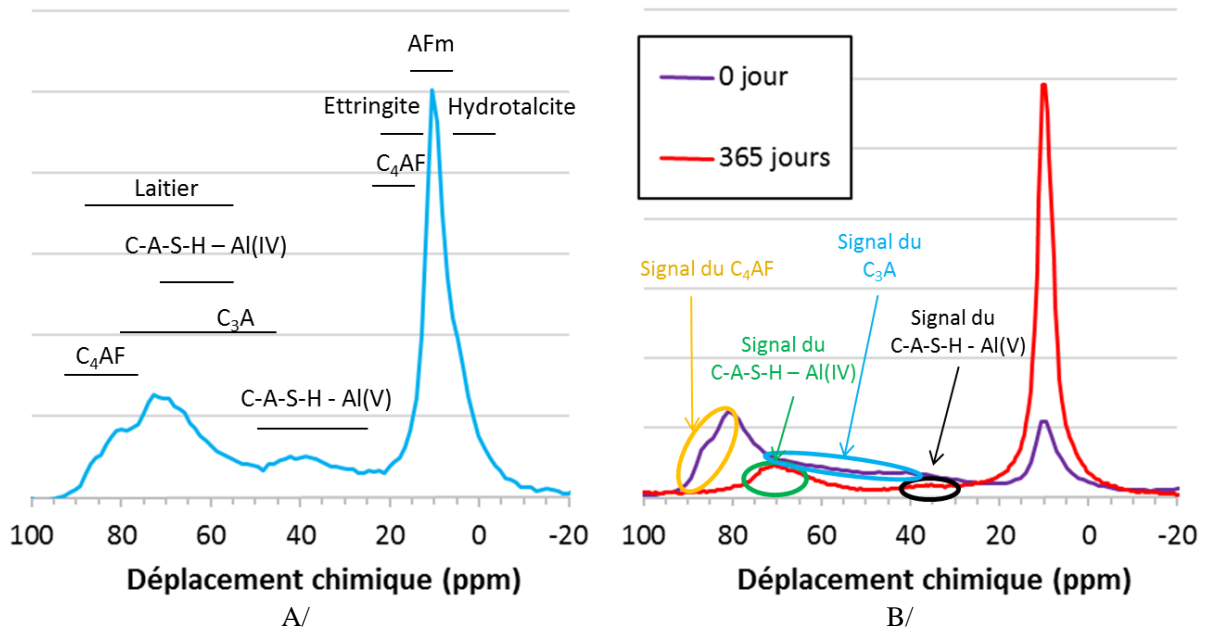


Figure 66 : Représentation des gammes de déplacement chimique des différentes phases contenant de l'aluminium sur un spectre d'une pâte de ciment CEM II/A hydratée 1 an (A/). Représentation des spectres du ciment CEM I anhydre et hydraté 1 an (B/).

Les prochains paragraphes sont consacrés aux méthodes utilisées pour définir les pics des différentes phases. Il est à noter qu'une synthèse de la procédure de décomposition est disponible dans l'annexe 5.1.

Phases anhydres

Pour définir la forme des raies du C₃A et du C₄AF, le spectre du ciment CEM I anhydre est utilisé (dans ce cas, il n'y a ni laitier ni hydrates – cf. Figure 66 B/). La teneur en C₃A et C₄AF, donnée par la fiche produit du ciment CEM I, est employée pour contraindre le modèle de décomposition. Il est à noter que deux raies sont utilisées pour décrire le C₄AF, car dans cette phase on trouve de l'aluminium en sites tétraédriques et octaédriques (Skibsted *et al.*, 1993). La Figure 67 illustre la désommatation du spectre du ciment CEM I anhydre.

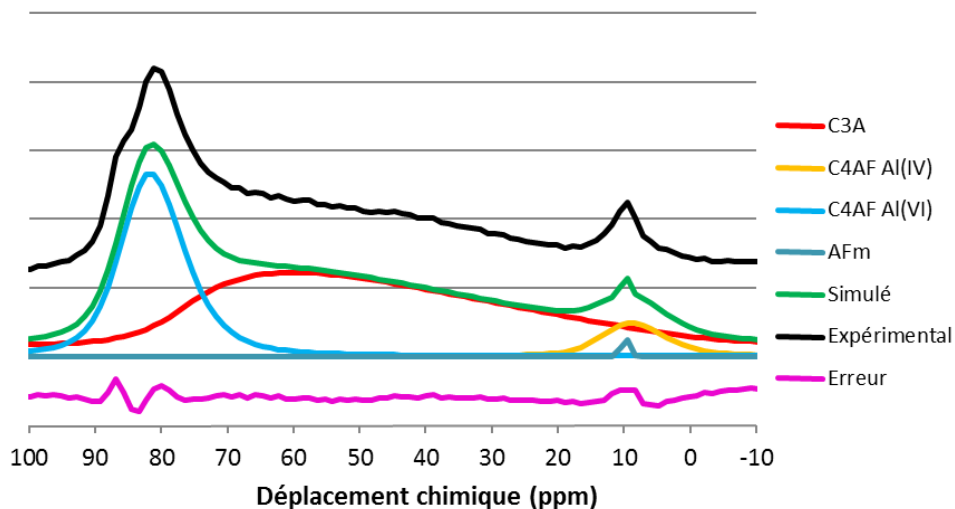


Figure 67 : Illustration de la désommatation des spectres pour le ciment CEM I anhydre. Il est à noter qu'un pic de phase AFm a été rajouté car le ciment était légèrement hydraté.

Il est supposé que la dissolution du C₄AF est isotrope et que, par conséquent, le ratio d'intensité entre ces deux raies est constant, quelle que soit l'échéance. Le ratio utilisé est de Al(IV)/Al(VI) = 11 (cf. Tableau 14).

La forme de la raie du laitier est déduite du spectre du ciment CEM III/C anhydre (cf. Figure 68), en considérant les paramètres de raies définies pour le C₃A et C₄AF dans le cas du ciment CEM I.

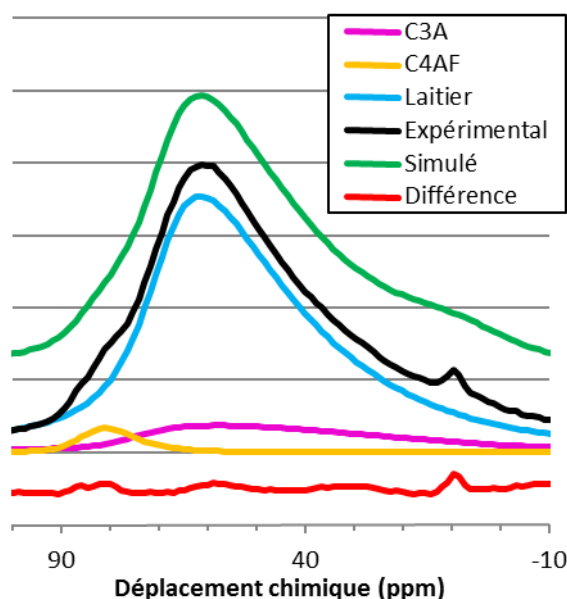


Figure 68 : Illustration de la forme des raies utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM III/C anhydre.

Phases hydratées

Le signal du C₃A et du C₄AF n'étant plus observable dès 1 an d'hydratation par RMN, le spectre du ciment CEM I hydraté 1 an est utilisé pour définir la forme des raies des C-A-S-H [Al(IV) et Al(V)], qui sont les seules phases présentes entre 40 ppm et 100 ppm (cf. Figure 69).

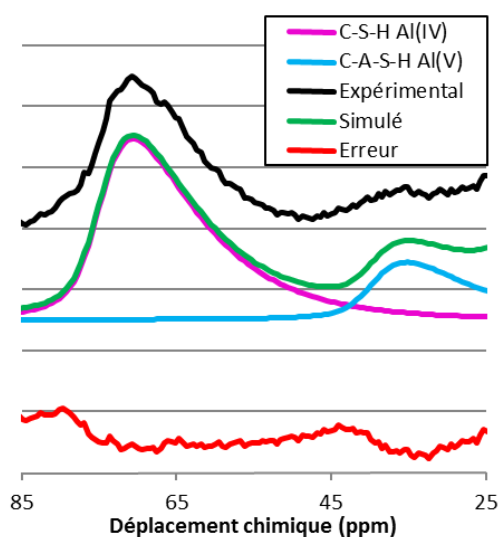


Figure 69 : Illustration de la forme des raies utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an.

L'aluminium en environnement octaédrique dans les hydrates est distribué dans trois raies correspondant aux trois phases identifiées sur les diffractogrammes des ciments : l'ettringite, les phases AFm et l'hydrotalcite. La position des raies de l'aluminium associées à ces différentes phases est définie à partir de la littérature (Auroy, 2014 ; Brunet *et al.*, 2010 ; Hosoglu *et al.*, 2015 ; Bach, 2010) : 7 ppm pour l'hydrotalcite, 10 ppm pour les phases AFm et 13 ppm pour l'ettringite. Les faibles écarts de déplacement chimique rendent difficile leur désomation.

Il est à noter que l'hydrotalcite n'a pas été observé par DRX pour la pâte de ciment CEM I. En effet, la quantité maximale d'hydrotalcite qu'il est possible de former ne représente que 0,3 % molaire du ciment. Cependant, 20 % de l'aluminium peut participer à la formation d'hydrotalcite (en supposant que tout le magnésium des ciments est dissous et qu'il forme de l'hydrotalcite $Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$), ce qui explique pourquoi il est possible d'observer cette phase sur les spectres RMN de l'aluminium.

La forme du pic d'hydrotalcite et des phases AFm est définie en se basant sur le spectre du ciment CEM III/C hydraté 1 an [c'est pour ce ciment et pour cette échéance que le pic d'hydrotalcite est le plus facile à identifier (Figure 70 A/)].

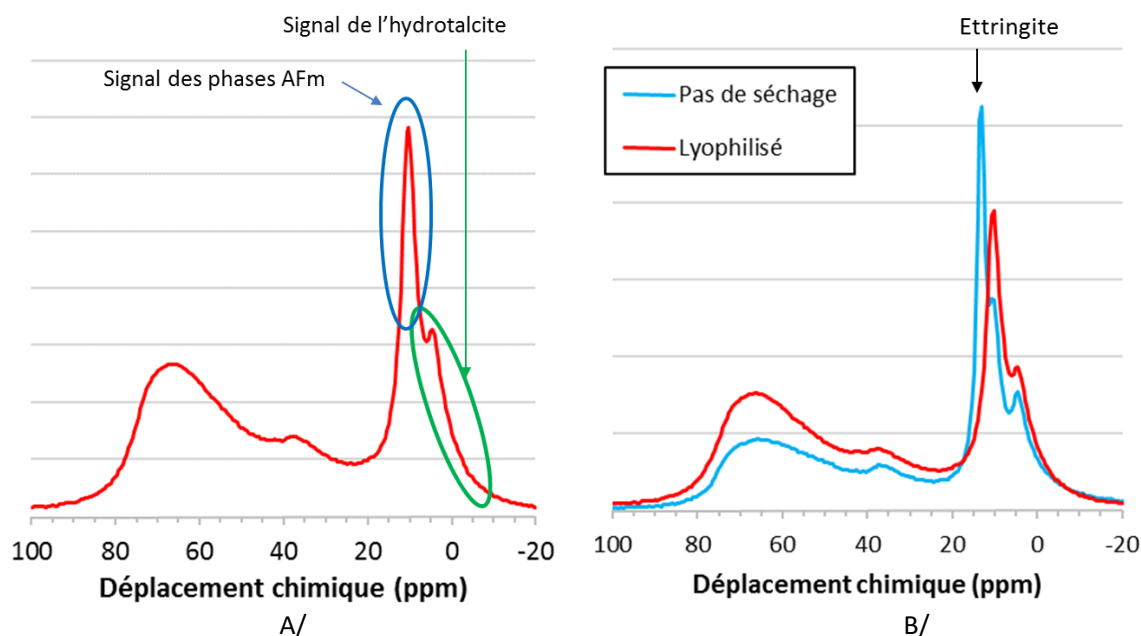


Figure 70 : Représentation du spectre du ciment CEM III/C hydraté 1 an, utilisé pour isoler le signal de l'hydrotalcite et des phases AFm (A/). Spectres de la pâte de ciment CEM III/C hydraté 1 an avec et sans lyophilisation (B/).

Plusieurs méthodologies ont été testées pour définir la forme du pic d'ettringite.

La première des méthodes utilisées consistait à :

- estimer la proportion d'aluminium dans l'ettringite d'une pâte de ciment CEM I hydratée 1 an et non séchée (le pic d'ettringite est clairement visible dans cette configuration – cf. Figure 70 B/) ;
- puis à imposer cette proportion au spectre de la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an et lyophilisée. Aucune contrainte n'est alors utilisée pour décrire la forme de la raie de l'ettringite.

Cependant, la forme des autres raies (associées aux phases AFm et à l'hydrotalcite) semble également être modifiée par la lyophilisation (cf. Figure 70 B/). Pour déterminer précisément la quantité d'ettringite, il est nécessaire de redéfinir toutes les autres raies et de vérifier la validité du modèle sur plusieurs échéances, ce qui n'a pas pu être fait pour des raisons de temps.

La deuxième méthode employée considérait que la quantité d'ettringite dans le ciment CEM I (et donc d'aluminium présent dans l'ettringite) était maximale dès 1 mois d'hydratation du fait de la dissolution totale du gypse (qui n'est plus détectable par DRX dès 1 jour d'hydratation). Dans ce cas-là, la teneur en ettringite est égale à la quantité de mole d'oxyde « SO_3 », divisée par trois (cette hypothèse est valable dans la mesure où aucun monosulfoaluminate n'a été observé sur les diffractogrammes de la pâte de ciment CEM I). En connaissant la proportion d'aluminium présent dans l'ettringite, la forme des pics de l'hydrotalcite et des phases AFm, il est possible de définir le pic d'ettringite. Cependant, il s'est avéré pour certaines échéances que de l'ettringite cristalline était toujours présente (Figure 71).

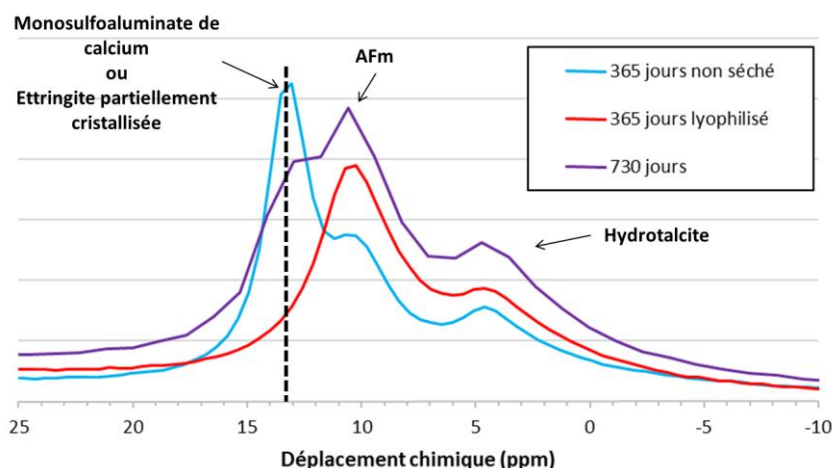


Figure 71 : Comparaison des spectres du ciment CEM III/C hydraté 365 jours et non lyophilisé avec les spectres obtenus avec des échantillons séchés et hydratés 365 jours et 730 jours.

En effet, malgré la lyophilisation, un pic relativement bien défini est observable à 13 ppm pour une pâte de ciment CEM III/C hydratée 730 jours. Il est à noter que ce pic ne peut pas correspondre à du monosulfoaluminate de calcium (constaté par DRX dans les pâtes de ciment à forte teneur en laitier), car il devrait être observable sur presque toutes les échéances, ce qui n'est pas le cas.

Par conséquent, il n'est pas possible d'imposer une forme de pic spécifique pour l'ettringite dans le modèle.

Dans la troisième méthode, le déplacement chimique est le seul paramètre fixé (la raie de cet hydrate pourra donc s'adapter à la présence d'ettringite ou de métaettringite). Les paramètres de raies des phases AFm et de l'Al (V), qui encadrent l'ettringite, sont quant à eux toujours maintenus constants ce qui devrait limiter les incertitudes liées à la décomposition des spectres.

Le Tableau 14 récapitule l'ensemble des paramètres utilisés pour les différentes raies.

Tableau 14 : Récapitulatif des paramètres de raies utilisés pour décomposer les spectres RMN de l'aluminium. Les résultats de déplacement chimique et de largeur à mi-hauteur sont donnés à +/- 0,3 ppm.

Phases considérées dans le modèle de décomposition	C ₃ A	C ₄ AF	Laitier	C-A-S-H		Ettringite	AFm	Hydrotalcite
				Al(IV)	Al(V)			
Déplacement chimique (sommet du pic) (ppm)	78,1	84,6 11,9	70,4	74,3	40	13,4	9,7	7
Largeur à mi-hauteur (ppm)	0,06	3 3	0,22	1,5	1,5	Non fixé	0,13	2,3
Ratio Gaussien/Lorentzien	12	3,9 3,9	17,8 4	3	3		1,8	4,6
Couplage quadripolaire (MHz)	6	1,4	12,8	2,7	2,7		0,4	0,4
Ratio d'intensité entre les pics	-	11 2	-	-	-		-	-

Le paramètre d'asymétrie quadripolaire a été fixé à 0,6.

Les paramètres obtenus sont cohérents avec la littérature (Andersen *et al.*, 2003 ; Brunet *et al.*, 2010 ; Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009a ; Skibsted *et al.*, 1993). Par exemple, le déplacement chimique de l'aluminium pentaédrique varie de 33 ppm à 41 ppm (40 ppm dans cette étude). Celui de l'aluminium dans les C-A-S-H – Al(IV) est compris entre 60 ppm et 70 ppm. Pour le laitier, le déplacement chimique est compris entre 69 ppm et 70 ppm (Andersen *et al.*, 2003 ; Brunet *et al.*, 2010 ; Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009a ; Skibsted *et al.*, 1993).

Il est à noter que toutes les raies présentées dans le tableau n'ont pas été systématiquement utilisées. En effet, lorsque l'une des phases anhydres n'était plus observable sur le spectre RMN (inférieur à 2 %) ou sur les diffractogrammes, celle-ci n'était plus considérée dans le modèle.

La Figure 72 illustre les résultats obtenus avec le modèle de décomposition des spectres.

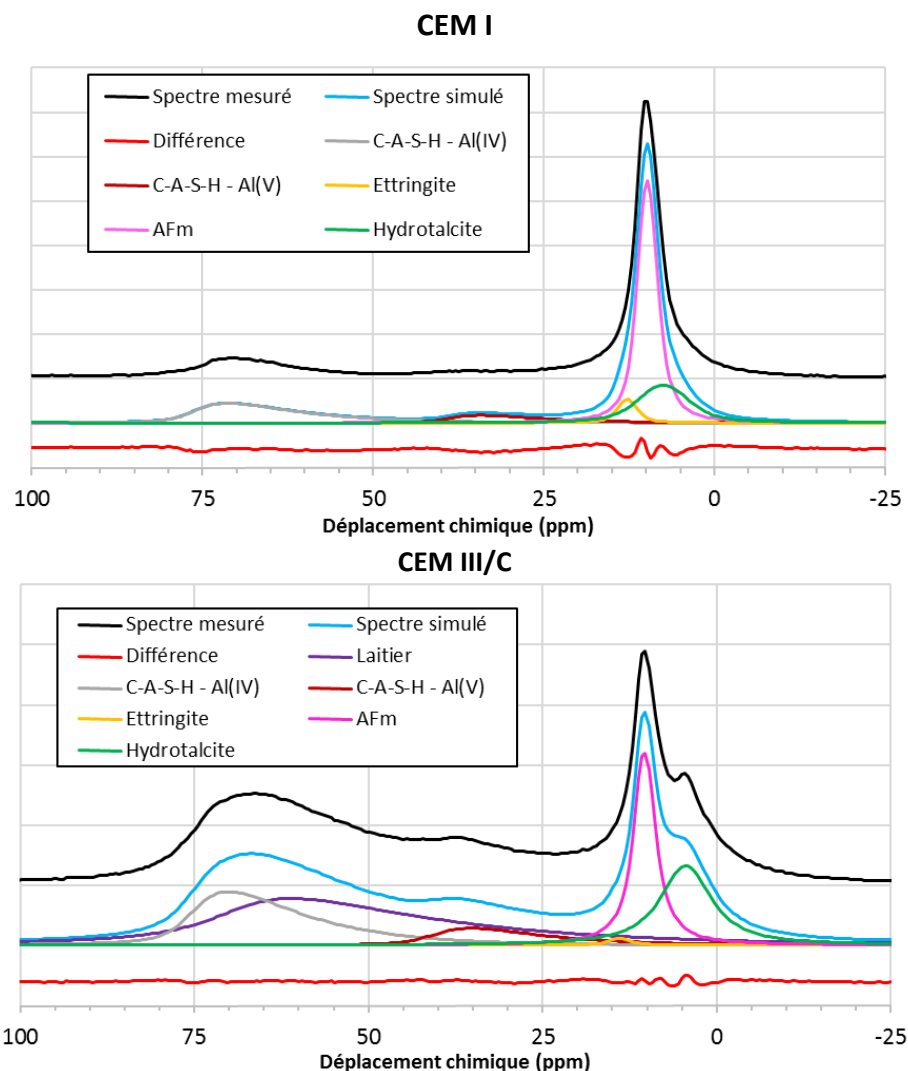


Figure 72 : Exemple de décomposition des spectres RMN de l'aluminium des ciments CEM I et CEM III/C hydratés 1 an.

Les spectres simulés sont très proches des spectres expérimentaux, comme le montrent les courbes rouges (différence entre le spectre expérimental et simulé) sur la Figure 72. De manière générale, les variations observées sont du même ordre de grandeur que le bruit de fond, excepté pour l'aluminium octaédrique, qui est beaucoup plus difficile à décrire du fait de la proximité des raies de l'ettringite, des phases AFm, de l'hydrotalcite et du C_4AF .

L'ensemble des résultats obtenus sont regroupés dans l'annexe 3 et une synthèse de la procédure de décomposition est proposée dans l'annexe 5.1.

2.3.1.3 Évolution des degrés d'hydratation des différentes phases anhydres.

À l'aide de la méthodologie présentée ci-dessus, l'ensemble des spectres a été décomposé ce qui a permis d'obtenir l'évolution du degré d'hydratation du C_3A et du C_4AF , ainsi que de la partie aluminatée du laitier en fonction du temps. Celle-ci est représentée sur la Figure 73. La teneur en C_3A et C_4AF étant trop faible dans les ciments CEM III/A et CEM III/C, les résultats ne sont pas présentés.

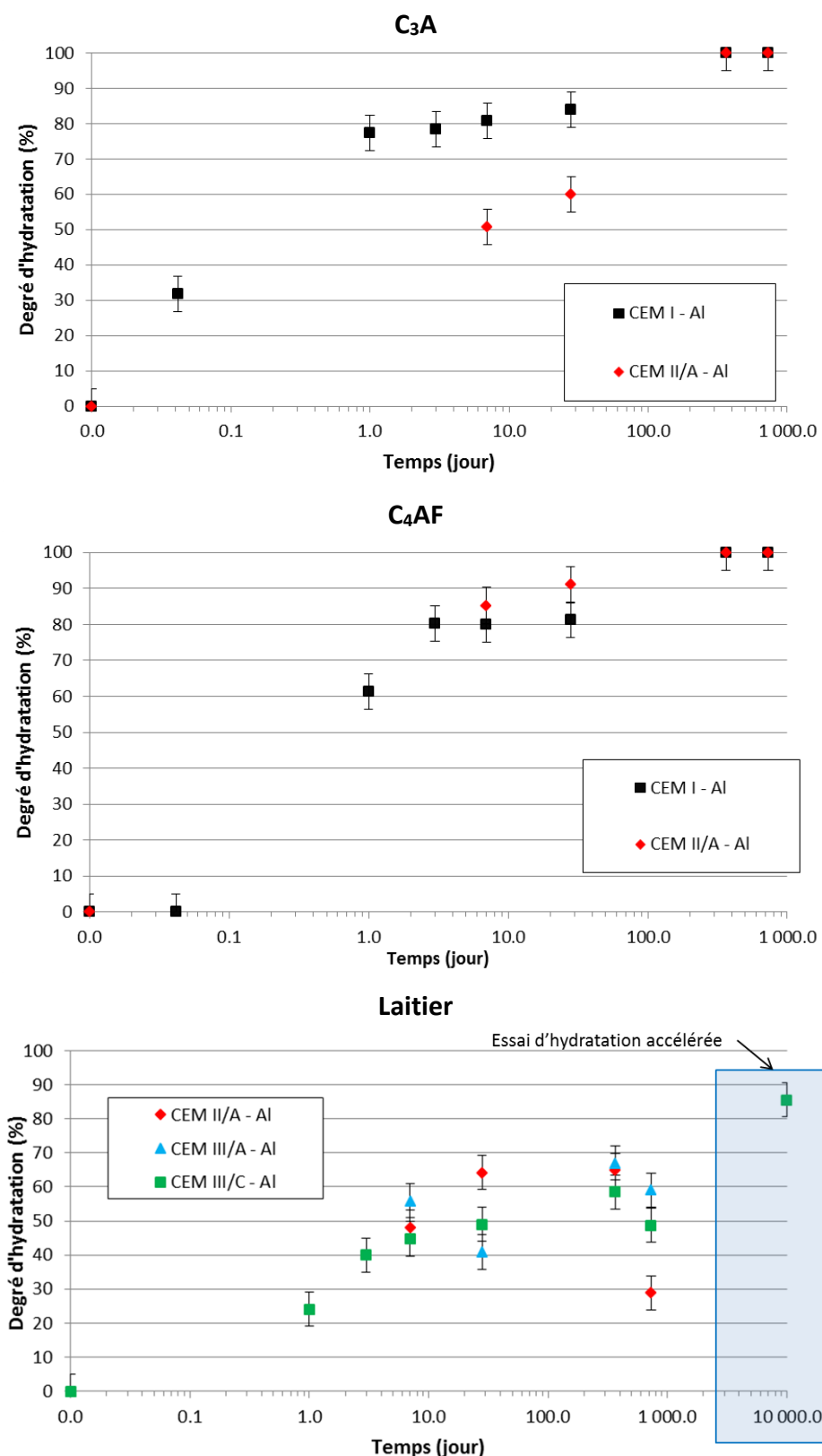


Figure 73 : Évolution de la répartition de l'aluminium dans les anhydres, déterminée par RMN de l'aluminium pour des pâtes de ciment curées sous eau. Les degrés d'hydratation du C₃A et du C₄AF pour les ciments CEM III/A et CEM III/C ne sont pas représentés, car la teneur de ces phases est trop faible pour être observée.

Le degré d'hydratation du C_3A et C_4AF augmente fortement dans les premiers jours.

Dans le cas du CEM I, le degré d'hydratation du C_4AF (60 %) est légèrement plus faible en début d'hydratation, comparé au C_3A (75 %). Au cours du temps, l'écart entre le degré d'hydratation de ces deux phases a tendance à diminuer (à 6 mois, le C_3A est hydraté à 85 % contre 80 % pour le C_4AF), car l'hydratation du C_3A ralentie celle du C_4AF .

Il est à noter que, pour le ciment CEM II/A, le degré d'hydratation du C_3A est plus faible que celui du C_4AF et du C_3A dans le ciment CEM I. Ce résultat est contradictoire avec la littérature (Kocaba, 2009 ; Le Saout *et al.*, 2008 ; Scrivener *et al.*, 2004) qui conclut à une vitesse d'hydratation du C_3A plus importante que le C_4AF . Cette différence pourrait être due aux incertitudes liées à la décomposition des spectres. Il n'a pas été possible de contraindre davantage le modèle pour corriger ou diminuer cette incertitude.

Pour ce qui est du laitier, une hydratation plus progressive, comparée au clinker, est constatée. En effet, à 1 an, environ 60 % de l'aluminium de cette phase est hydraté. On observe à 2 ans d'hydratation une diminution du degré d'hydratation du laitier ce qui n'est théoriquement pas possible. Il est peu probable que cette diminution provienne de l'acquisition et de la décomposition des spectres dans la mesure où elle observable pour tous les ciments au laitier. La diminution du degré d'hydratation serait donc due à un problème lors de la cure.

Mise à part l'échéance 28 jours, les résultats sont proches, pour toutes les teneurs en laitier.

2.3.1.4 Évolution des phases hydratées

Les C-A-S-H

Les analyses par RMN de l'aluminium ont permis de déterminer le pourcentage d'aluminium incorporé dans les C-S-H (aluminium tétraédrique et pentaédrique). L'évolution de ce pourcentage avec le temps de cure est illustrée dans la Figure 74 et Figure 75.

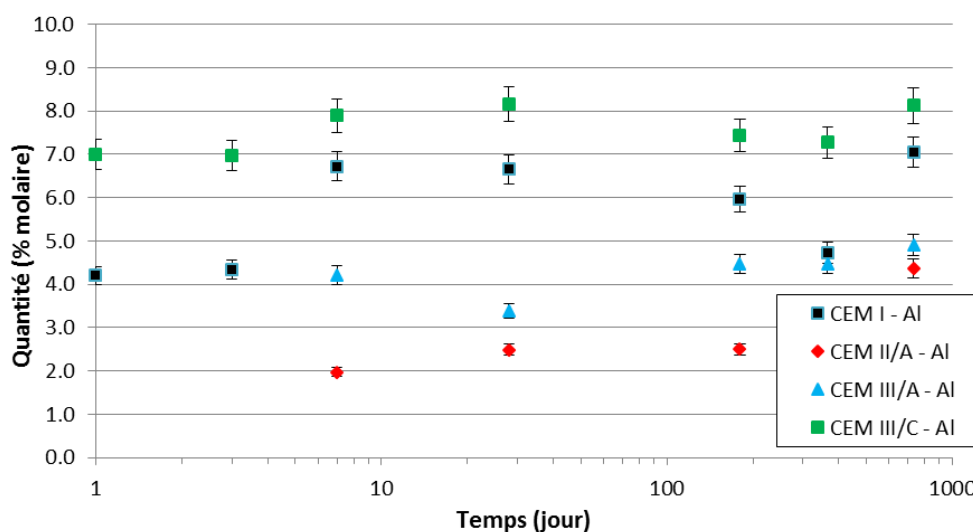


Figure 74 : Évolution de la proportion molaire d'aluminium du ciment présent dans les C-A-S-H sous forme pentaédrique.

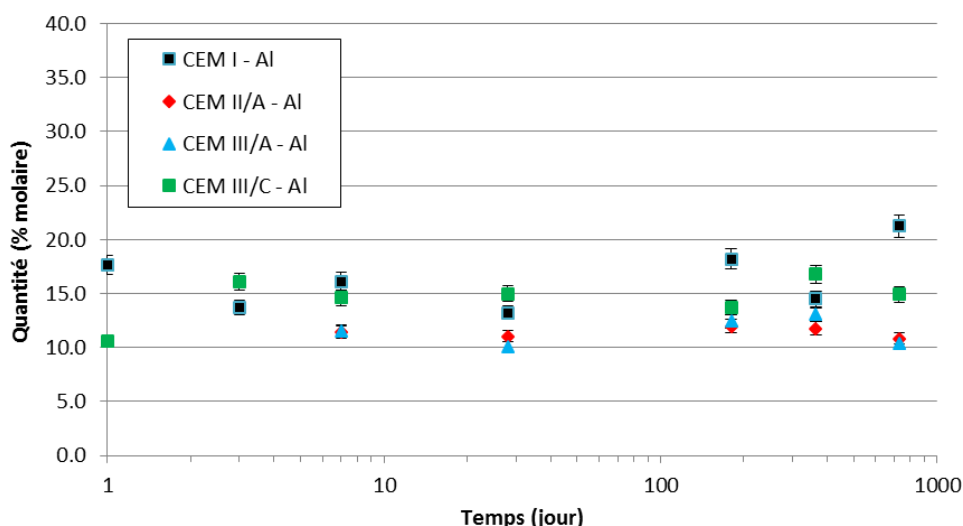


Figure 75 : Évolution de la proportion molaire d'aluminium du ciment présent dans les C-A-S-H sous forme tétraédrique.

La proportion d'aluminium pentaédrique et tétraédrique dans les C-A-S-H [Al(V) + Al(IV)] reste relativement constante dans le temps pour tous les ciments. Ce résultat paraît surprenant, dans la mesure où l'hydratation du laitier est généralement associée à une augmentation de la quantité d'aluminium dans les C-A-S-H (Richardson et Groves, 1992 ; Taylor *et al.*, 2007) en fonction du temps et de la proportion de laitier. Cette différence pourrait être due :

- aux incertitudes pour décomposer les spectres RMN de l'aluminium ;
- à la faible réactivité du laitier. La quantité d'aluminium dissous serait alors moins importante ;
- à un rapport Ca/Si élevé dans les C-A-S-H (hypothèse étayée par le fait qu'il n'y a aucune diminution de la quantité de portlandite). Or, l'incorporation d'aluminium dans les C-A-S-H est favorisée lorsque le rapport Ca/Si diminue (Jérémy Haas, 2012).

Néanmoins, les résultats obtenus sont cohérents avec ceux de la littérature, puisque, selon les études, la quantité d'aluminium en environnement pentaédrique varie d'environ 1 % à 10 % (Dai *et al.*, 2014 ; Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009b) contre 4 % pour le ciment CEM I et 7 % pour le ciment CEM III/C. L'Al(IV) dans les C-A-S-H, pour un ciment Portland, varie selon les études de 10 % à 15 % (Andersen *et al.*, 2003 et 2006 ; Brunet *et al.*, 2010), ce qui correspond aux résultats obtenus.

Les phases AFm et l'ettringite

L'évolution avec le temps de cure de la quantité d'ettringite, de phases AFm et d'hydrotalcite est représentée sur la Figure 76, Figure 77 et Figure 78. Les valeurs obtenues sont comparées aux valeurs maximales, calculées en considérant que la quantité maximale d'ettringite est fixée par la teneur en sulfate du ciment et celle d'hydrotalcite par la teneur en oxyde de magnésium.

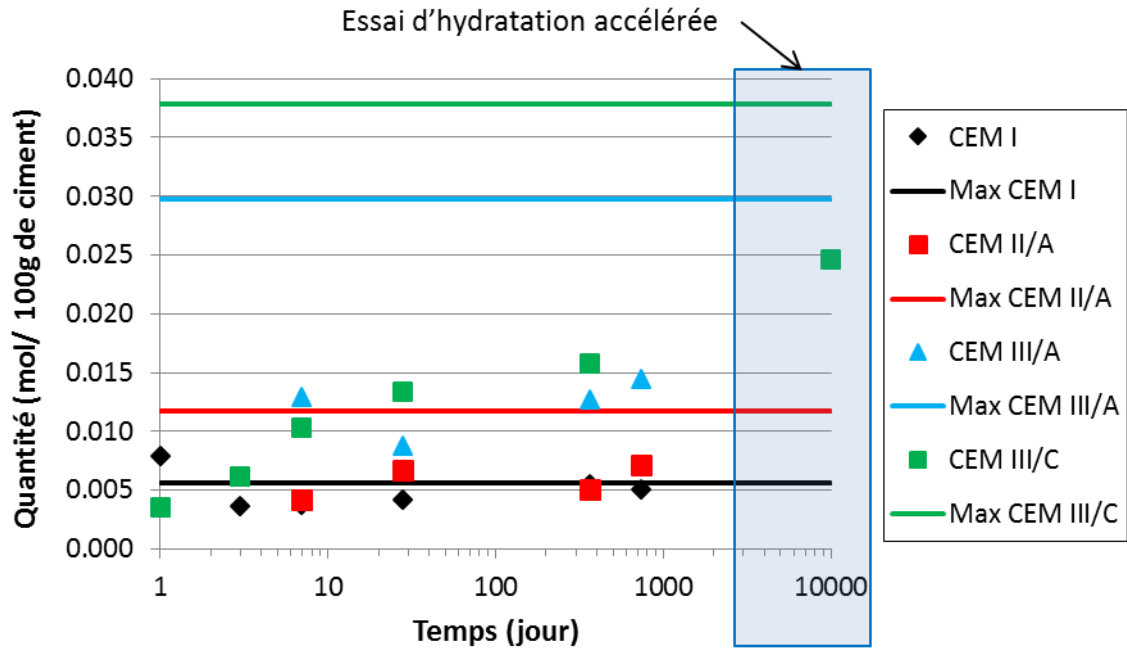


Figure 76 : Évolution de la quantité d'hydrotalcite ($Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$) déterminée, suivant les fiches produits, à partir de la quantité de magnésium.

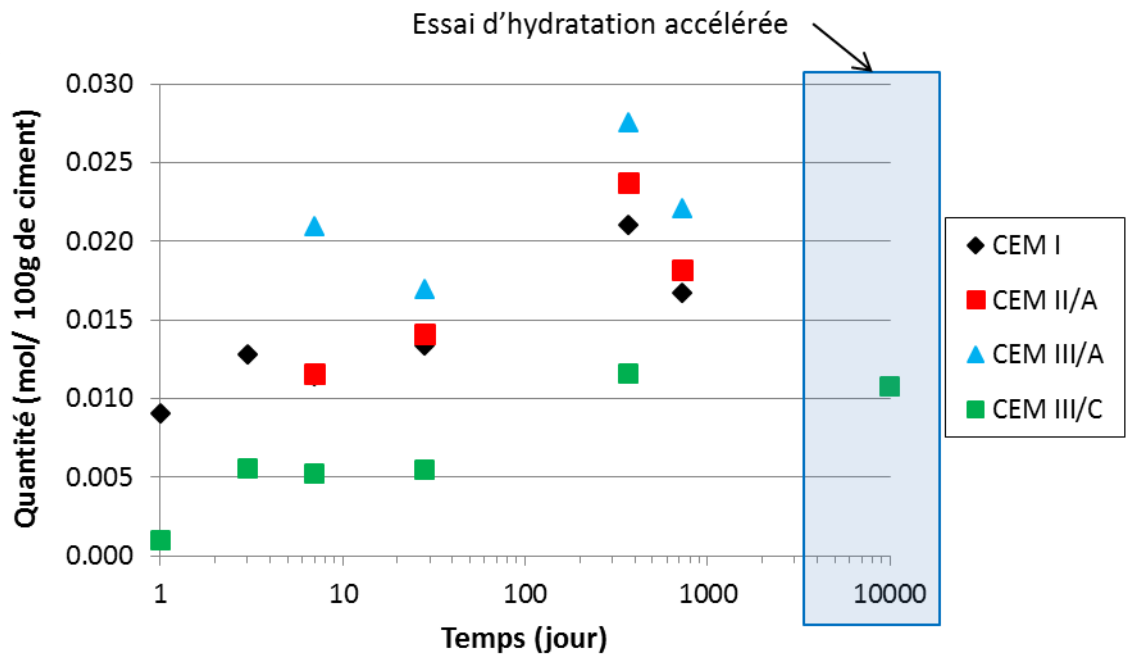


Figure 77 : Évolution de la quantité de phases AFm.

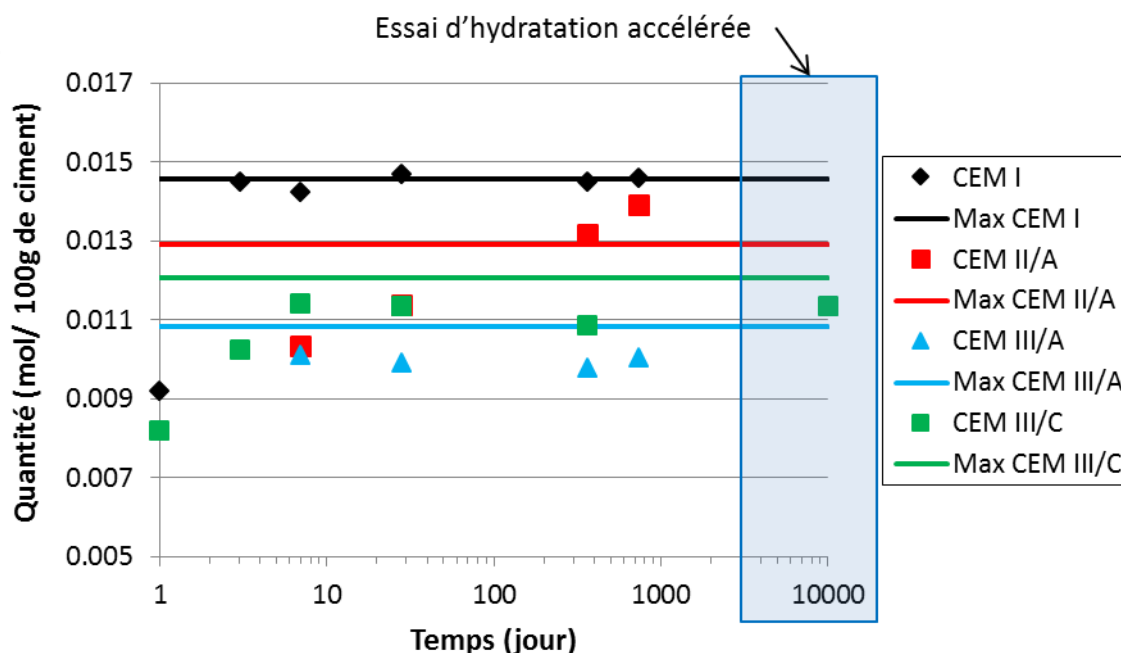


Figure 78 : Évolution de la quantité d'ettringite déterminée, suivant les fiches produits, à partir de la quantité de sulfate.

La quantité d'ettringite, de phases AFm et d'hydrotalcite augmente progressivement tout au long de l'hydratation, quel que soit le ciment.

On constate que la quantité d'ettringite atteint très rapidement sa valeur maximale, quel que soit le ciment. Pour certaines échéances, il a été nécessaire d'imposer une valeur limite, basée sur la quantité maximale d'ettringite qu'il est possible de former. Ce résultat est cohérent, pour le ciment CEM I, avec les analyses DRX, qui ont mis en évidence que tout le régulateur de prise est dissous dès 1 jour d'hydratation. En revanche, pour les ciments CEM III/A et CEM III/C, ce résultat est contradictoire avec la DRX, qui met en avant la présence de monosulfoaluminate de calcium. La quantité d'ettringite est donc probablement surestimée, ce qui peut s'expliquer par la difficulté à isoler le signal de l'ettringite. Il est cependant à noter que cette surestimation pourrait être due à une oxydation partielle des sulfures.

En supposant que tous les sulfures sont totalement oxydés, la concentration en sulfate passerait de 0,012 mol/100 g de ciment à 0,020 mol/100 g de ciment pour le ciment CEM III/C.

Quoi qu'il en soit, il semble que tous les sulfates contenus dans le laitier sont disponibles dès les premiers jours.

Mis à part le cas du ciment CEM I, les quantités d'hydrotalcite mesurées sont éloignées des valeurs maximales. La Figure 79 illustre l'évolution du degré d'hydratation de la partie MgO du laitier, pour des pâtes de ciment CEM III/A et CEM III/C, en considérant que la totalité du magnésium dissous conduit à la formation d'hydrotalcite ($Mg_4Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$). Pour cela, il est supposé que tout le magnésium provenant du clinker est intégralement dissous (en se basant sur les observations de la pâte de ciment CEM I). Le ciment CEM II/A n'est pas représenté, car la quantité de magnésium provenant du laitier est inférieure à celle du clinker, ce qui rend les résultats imprécis.

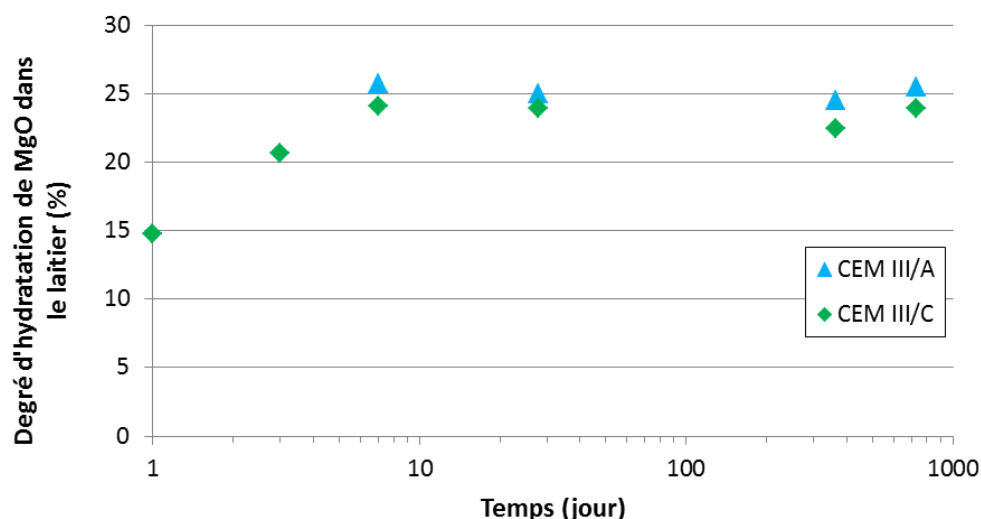


Figure 79 : Évolution du degré d'hydratation du MgO dans le laitier au cours du temps pour le ciment CEM III/A et CEM III/C. La quantité totale de magnésium présent dans le laitier est déduite en supposant que celle du clinker est totalement dissoute. Le ciment CEM II/A n'est pas représenté, car la quantité de magnésium provenant du laitier est inférieure à celle du clinker, ce qui rend les résultats imprécis.

Le degré d'hydratation de la partie magnésium de la phase vitreuse du laitier ne dépasse pas à 1 an 25 % pour le ciment CEM III/A et CEM III/C. La vitesse de dissolution de MgO dans le laitier est donc au moins deux fois plus faible que celle de la partie aluminium (cf. Figure 73). Il est à noter que le degré d'hydratation du ciment CEM III/A est proche de celui du CEM III/C (moins de 2 % d'écart).

Il est à noter que si l'on suppose cette fois-ci que la stœchiométrie de l'hydrotalcite est $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, le degré d'hydratation de la partie magnésium de la phase vitreuse du laitier serait beaucoup plus importante (45 % à 1 an).

C'est pourquoi, les résultats obtenus par analyse thermogravimétrique ont été utilisés pour vérifier la cohérence des résultats obtenus par RMN. En effet, la perte de masse enregistrée entre 310 °C et 420 °C par analyse thermogravimétrique devrait correspondre aux quantités, déterminées par RMN, d'hydrotalcite (si elle est carbonatée) et de monocarboaluminate ou d'hémicarboaluminate de calcium pour respectivement le ciment CEM I ou CEM III/C. D'après le Tableau 15, la perte de masse mesurée entre 310 °C et 420 °C est trop faible pour correspondre à la fois à la décomposition de l'hydrotalcite carbonaté et à celle du monocarboaluminate ou hémicarboaluminate de calcium. Il est à noter que les calculs n'ont été effectués que pour de l'hydrotalcite $Mg_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 3H_2O$. Cependant, la perte de masse avec de l'hydrotalcite $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ serait encore plus importante ce qui rend la formation de cette phase encore moins probable.

Tableau 15 : Comparaison de la perte de masse mesurée par ATG et calculée (à partir de la quantité d'hydrotalcite et de monocarboaluminate ou d'hémicarboaluminate de calcium) entre 310 °C et 420 °C.

Temps d'hydratation		1	3	7	28	365	730
CEM I	Perte de masse de l'hydrotalcite $[Mg_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}:3H_2O]$ calculée à partir des données de RMN de l'aluminium	1,2	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8
	Perte de masse du monocarboaluminate calculée à partir des données de RMN de l'aluminium	1,4	2,5	2,1	2,4	3,6	3,1
	Perte de masse théorique due à la décomposition de l'hydrotalcite carbonaté et du monocarboaluminate de calcium	2,6	3,1	2,7	3,0	4,4	3,9
	Perte de masse mesurée entre 310 °C et 420 °C pour 100 g de ciment (ATG)	1,1	1,9	2,4	2,8	3,3	3,6
CEM III/C	Perte de masse de l'hydrotalcite $[Mg_4Al_2(CO_3)(OH)_{12}:3H_2O]$	0,5	0,9	1,6	2,0	2,4	2,0
	Perte de masse de l'hémicarboaluminate	0,5	0,9	1,4	1,9	2,2	1,8
	Perte de masse théorique due à la décomposition de l'hydrotalcite carbonaté et de l'hémicarboaluminate de calcium	1,0	1,8	3,0	3,9	2,6	3,8
	Perte de masse entre 310 °C et 420 °C pour 100 g de ciment (ATG)	2,1	1,1	1,4	1,7	2,1	2,1

La perte de masse entre 310 °C et 420 °C, déduite de la quantité de monocarboaluminate ou hémicarboaluminate pour respectivement le ciment CEM I et le ciment CEM III/C, est, de manière générale, proche des variations de masse enregistrées par ATG. La stœchiométrie la plus probable pour l'hydrotalcite semble donc être $Mg_4Al_2(OH)_{14}:3H_2O$.

2.3.2 RMN du silicium-29

2.3.2.1 Présentation des résultats

La Figure 80, Figure 81, Figure 82 et Figure 83, montre l'évolution, en fonction du temps de cure, des spectres obtenus dans le cas des quatre ciments.

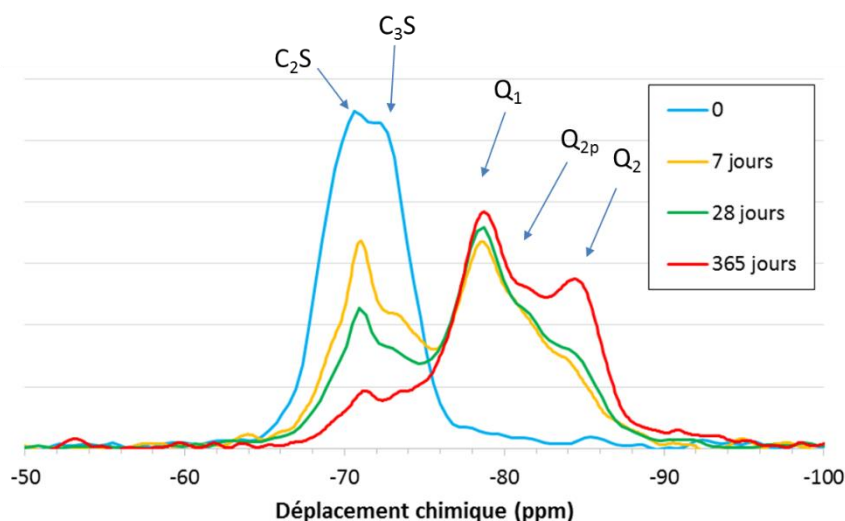


Figure 80 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM I.

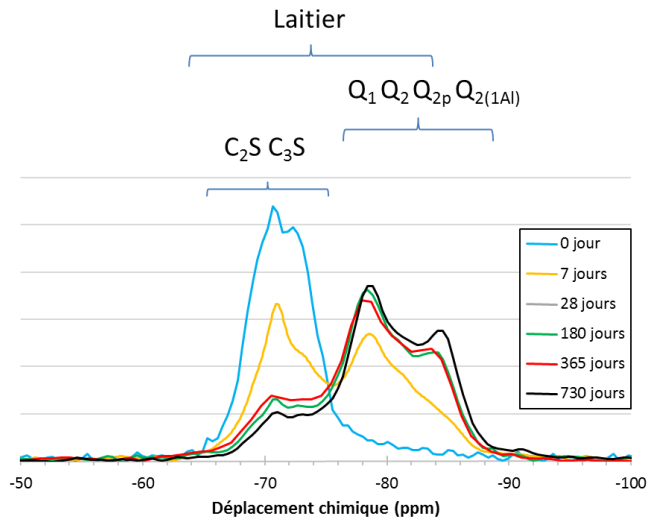


Figure 81 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM II/A.

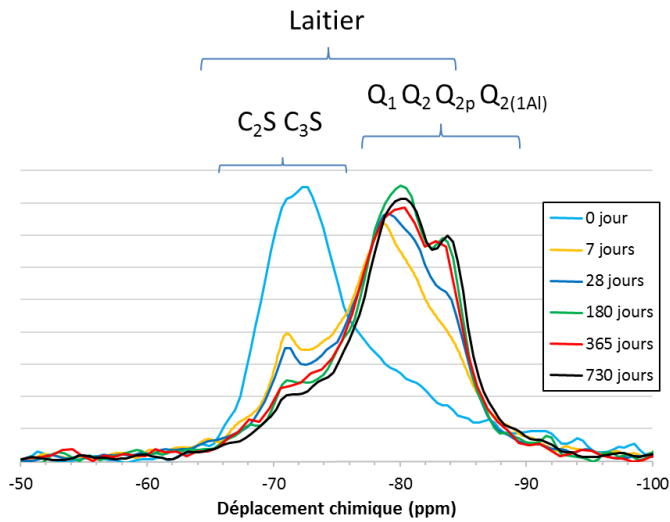


Figure 82 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM III/A.

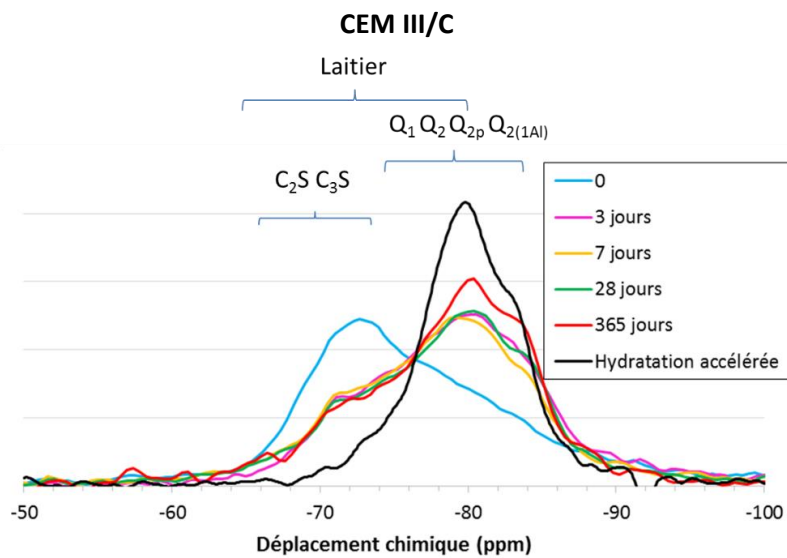


Figure 83 : Évolution des spectres RMN du silicium-29 du ciment CEM III/C.

Le déplacement chimique du silicium contenu dans les phases anhydres du ciment CEM I correspondant à des environnements Q_0 est compris entre - 65 ppm et - 75 ppm. Ce signal est dû à la présence de C_3S et de C_2S . Il est possible d'observer la diminution de ce signal au cours de l'hydratation et de l'apparition de pics entre - 76 ppm et - 88 ppm. Ces pics correspondent aux siliciums des C-S-H en environnement Q_1 et Q_2 (Cong et Kirkpatrick, 1996b ; Kalousek, 1957).

Le signal du laitier est caractérisé par un large pic entre - 70 ppm et - 90 ppm (Andersen *et al.*, 2003 ; Brunet *et al.*, 2010 ; Murgier *et al.*, 2004). On peut noter que le déplacement chimique du silicium dans le laitier se superpose à celui du clinker et des C-S-H, ce qui rend difficile la décomposition des spectres.

2.3.2.2 Procédure de décomposition des spectres

Le silicium dans les ciments au laitier hydratés est présent dans le C_3S , C_2S , le laitier et les C-S-H [dans différents environnements tétraédriques (cf. Chapitre 1, paragraphe 2.3.1.2)]. La procédure de décomposition des spectres RMN du silicium est basée, en partie, sur les travaux de Brunet *et al.* (Brunet *et al.*, 2010) :

- deux pics sont attribués au C_3S [englobant les 18 raies du C_3S monoclinique et les 9 raies du C_3S triclinique qu'il est possible d'observer lorsque les phases sont pures (Skibsted *et al.*, 1995)] avec un rapport d'intensité de 2,5 / 1. Il est supposé que la dissolution du C_3S est isotrope, ce qui signifie que ce ratio est constant au cours du temps. Cette hypothèse a été testée avec une pâte de C_3S hydratée 1 heure, 1 jour, 3 jours et 28 jours (Figure 84). Il est à noter que la pureté du C_3S analysé n'est probablement pas suffisante pour pouvoir observer tous les pics évoqués précédemment.

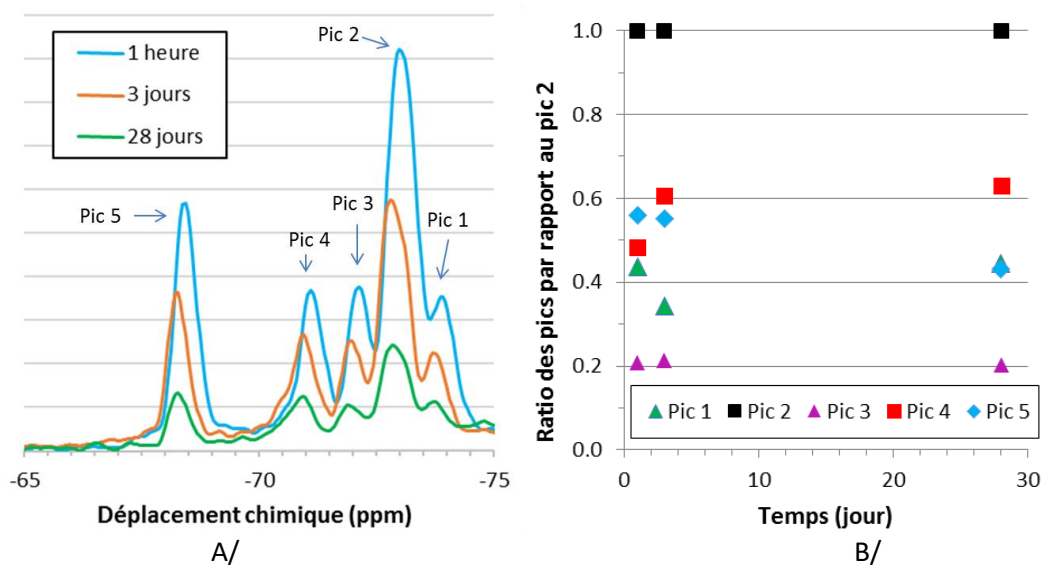


Figure 84 : Évolution des spectres d'une pâte de C_3S (A/) et des ratios d'intensité des pics par rapport au pic 2 (B/).

Le rapport entre les différents pics semble relativement constant au cours du temps (cf. Figure 84). Les variations sont comprises dans la dispersion. Le ratio entre les pics de C_3S imposés dans le modèle semble donc valide ;

- le C_2S est décrit par un seul pic ;
- dans le cas du C-S-H, quatre raies sont considérées, correspondant respectivement aux environnements Q_1 , Q_2 , Q_{2p} et $Q_{2(1A)}$ (cf. Chapitre I, paragraphe 2.3.1.2).

Il avait été initialement prévu de définir la forme des pics du C_3S et du C_2S à l'aide du spectre du ciment CEM I anhydre. Cependant, il n'a pas été possible d'utiliser les mêmes formes de raies (déplacement chimique, largeur à mi-hauteur et ratio Gaussien/Lorentzien) pour décrire le ciment anhydre et hydraté.

Pour mettre en évidence cette évolution, une pâte de ciment CEM I hydratée 1 heure a été caractérisée par RMN du silicium (Figure 85).

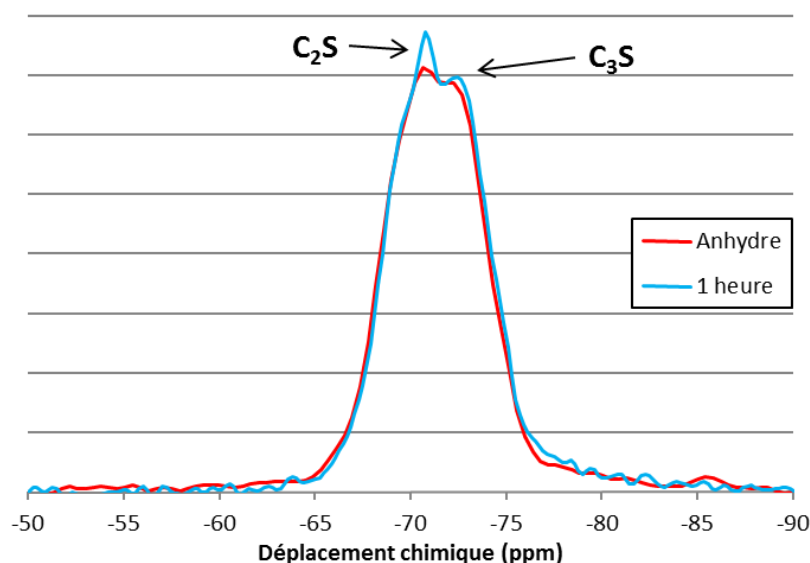


Figure 85 : Évolution du spectre du ciment CEM I anhydre et hydraté 1 heure.

On constate une augmentation et un affinement du pic de C_2S après une très courte période d'hydratation (1 heure). Le signal du C_3S n'a quant à lui quasiment pas changé, ce qui indique que le ciment ne s'est pratiquement pas hydraté en 1 heure. Brunet *et al.* (Brunet *et al.*, 2010) soulignent cette modification. Ce phénomène pourrait être dû à des charges de surface qui apparaissent lorsque le ciment est mis en contact avec l'eau. Par conséquent, le ciment CEM I hydraté 1 heure est utilisé pour définir la forme des raies du C_3S et du C_2S .

Pour les ciments au laitier, deux autres pics doivent être ajoutés pour représenter la contribution du laitier. Cette dernière est déduite du ciment CEM III/C anhydre. Il est à noter que le modèle de Brunet *et al.* ne considère qu'une seule raie pour le laitier, à -75,8 ppm (Brunet *et al.*, 2010). Cette différence provient probablement du fait que le ciment CEM III/C utilisé dans cette étude est composé par trois laitiers différents ce qui rend impossible sa description avec un seul pic.

Il a été supposé que la forme des pics du laitier n'évoluait pas au cours du temps. Cependant, du fait de la différence de réactivité probable des différents laitiers et de la vitesse de dissolution des différents oxydes, les paramètres de raies du laitier devraient probablement être modifiés au cours de l'hydratation comme le met en évidence Dyson *et al.* (Dyson *et al.*, 2007). Il n'a cependant pas été possible d'étudier séparément l'hydratation du laitier.

Les mêmes paramètres de raies du laitier sont utilisés pour tous les ciments au laitier.

Pour les sites silicium des C-S-H, des contraintes ont été imposées, considérant :

- qu'il faut deux sites Q_2 pour former un site Q_{2p} (en accord avec une structure dreiketten), donc $\frac{1}{2} Q_2 = Q_{2p}$;
- que l'aluminium se substitue au silicium dans les sites Q_{2p} (Pardal *et al.*, 2012). Par conséquent, le nombre de site $\frac{1}{2} Q_{2(1Al)}$ est égal au nombre d'aluminium dans les C-S-H (déterminé par RMN de l'aluminium).

La forme des raies des C-S-H est définie par rapport au spectre du ciment CEM I hydraté 1 an (où la quantité d'anhydre est la plus faible).

Le Tableau 16 regroupe l'ensemble des paramètres utilisés pour décomposer les spectres RMN du silicium. Les mêmes paramètres (à +/- 0,3 ppm pour les valeurs de déplacement chimique et de largeur à mi-hauteur) sont employés pour tous les spectres, quel que soit le ciment.

Tableau 16 : Récapitulatif des paramètres de raies utilisés pour décomposer les spectres RMN du silicium.

Phases	C ₃ S	C ₂ S	Laitier	C-S-H			
				Q ₁	Q _{2B}	Q _{2(1Al)}	Q ₂
Déplacement chimique (sommet du pic) (ppm)	- 72,7 - 69,2	- 70,8	- 78,4 - 72,4	78,5	- 81,3	- 80,6	- 84,3
Largeur à mi-hauteur (ppm)	1,5 1,1	0,5	3,3 3,12	1,4	1	1,4	1,5
Ratio Gaussien/Lorentzien	0,4 0,6	0,03	10 0	0,1	0,08	0,5	1
Ratio d'intensité entre les pics	2,5 1	-	3,2 1	-	-	-	-

Les valeurs de déplacement chimique des différents sites du silicium sont en accord avec la littérature (Brunet *et al.*, 2010 ; Murgier *et al.*, 2004 ; Skibsted *et al.*, 1995). Par exemple, le déplacement chimique du site Q₁ des C-S-H varie selon les auteurs entre - 77 ppm (Murgier *et al.*, 2004) et - 79,5 ppm (Brunet *et al.*, 2010).

La Figure 86 montre deux exemples de décomposition de spectres obtenus sur des pâtes de ciment CEM I et CEM III/C hydratées 1 an.

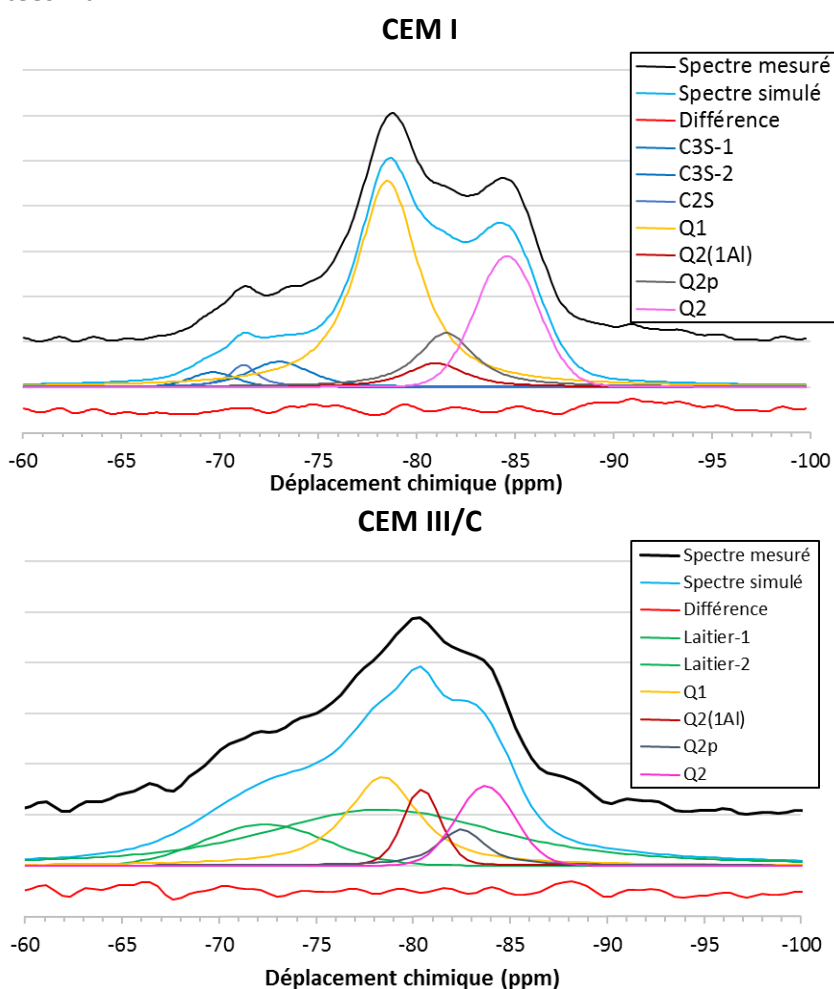


Figure 86 : Exemple de décomposition des spectres RMN du silicium du ciment CEM I et CEM III/C hydraté 1 an.

La qualité du modèle de décomposition des spectres semble correcte dans la mesure où la différence entre le spectre simulé et celui mesuré est du même ordre de grandeur que le bruit de fond. L'ensemble des résultats sont regroupés en annexe 4. De plus, la procédure de décomposition a été synthétisée en annexe 5.2.

La RMN du silicium et de l'aluminium est un outil puissant pour quantifier les principales phases présentes dans un matériau cimentaire malgré la complexité à décomposer les spectres. Nous vérifierons dans la suite de ce document la cohérence des résultats obtenus en les comparant avec d'autres grandeurs, telle que l'eau liée, pour assurer la cohérence des résultats.

2.3.2.3 Évolution du degré d'hydratation des phases anhydres

De même que dans le cas de l'aluminium, notre méthodologie permet de déterminer, à chaque échéance étudiée, le degré d'hydratation des phases anhydres silicatées (C_3S , C_2S et la partie silicatée du laitier). Pour rappel, la méthode de calcul du degré d'hydratation est présentée dans le Chapitre II, paragraphe 3.3. Ces évolutions en fonction du temps de cure sont présentées à la Figure 87 et la Figure 88 pour tous les ciments étudiés.

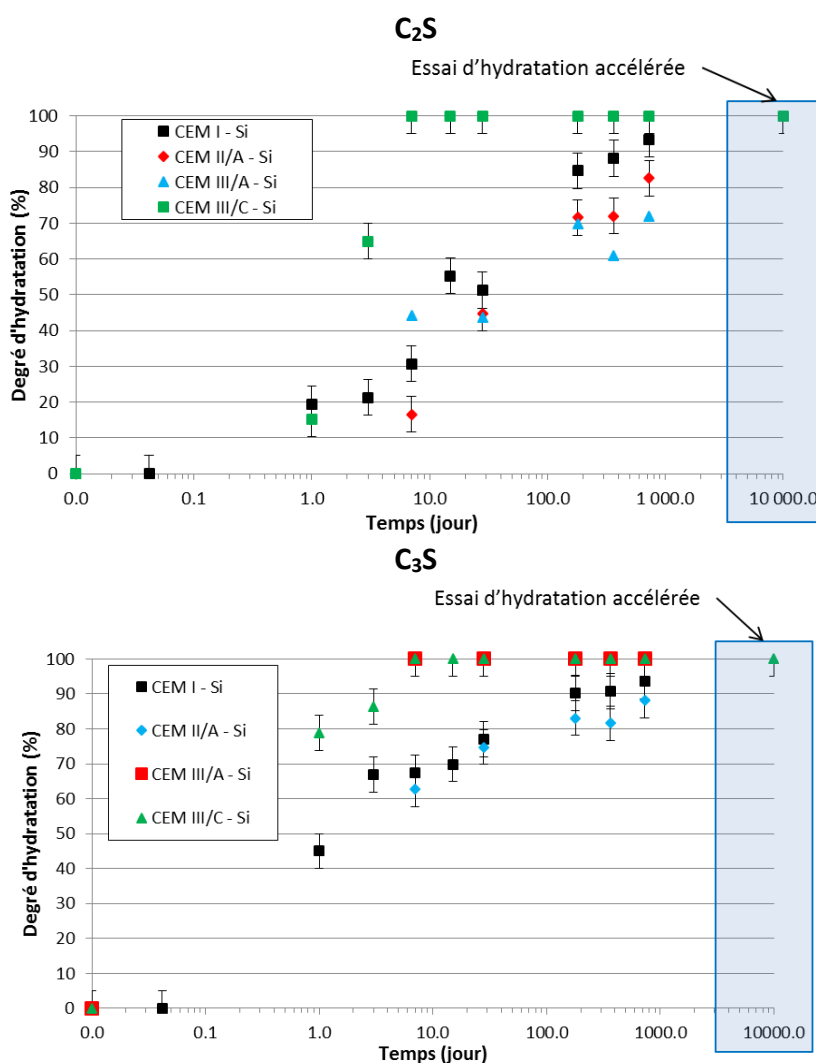


Figure 87 : Évolution du degré d'hydratation du C_3S et du C_2S pour les quatre pâtes de ciment curées sous eau, déterminée par RMN du silicium.

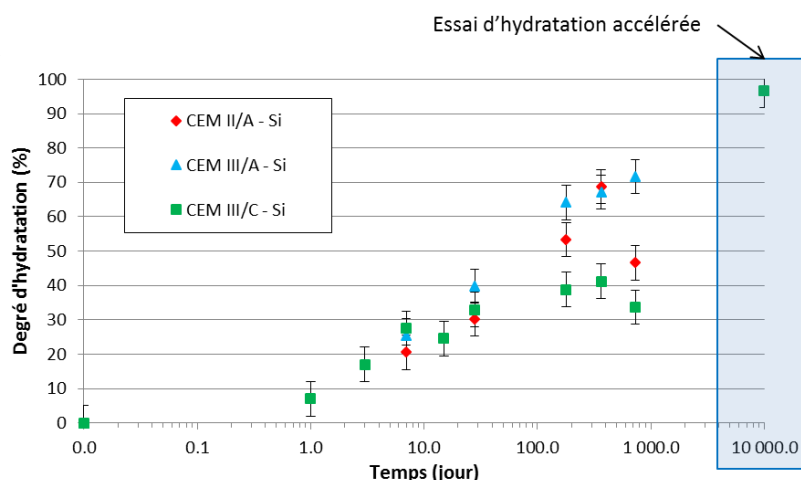


Figure 88 : Évolution du degré d'hydratation de la partie silicium de la phase vitreuse du laitier, pour les trois pâtes de ciment curées sous eau, déterminée par RMN du silicium.

La vitesse de dissolution des phases anhydres contenant du silicium est rapide dans les premiers jours d'hydratation et lente par la suite. La dissolution du C_2S est nettement plus faible que celle du C_3S jusqu'à 28 jours d'hydratation, ce qui explique le retard de la dissolution de la bélite, celle-ci étant limitée par l'hydratation du C_3S (cf. Chapitre I, paragraphe 2.6). Pour de fortes teneurs en laitier, l'hydratation complète du C_2S et du C_3S est atteinte très rapidement, probablement en raison de l'effet filler ou de la précision insuffisante de la méthode.

L'hydratation de la partie silicium du laitier est plus lente que pour le clinker. En effet, le degré d'hydratation du laitier atteint, à 1 an d'hydratation, 70 % pour le ciment CEM II/A et CEM III/A, contre 90 % pour le clinker. Lorsque la teneur en laitier est de 81 %, le degré d'hydratation chute à 40 %. Cette diminution pourrait être due à l'abaissement du pH (cf. Chapitre I, paragraphe 2.5). Une diminution du degré d'hydratation de la partie silicium du laitier dans le CEM II/A peut-être notée entre 1 an et 2 ans. Cette diminution est probablement due à la cure des échantillons et à la difficulté d'isoler le signal du laitier sur les spectres RMN, du fait de sa faible teneur.

Malgré la faible réactivité de la partie silicate du laitier, il a été possible d'atteindre avec l'essai d'hydratation accélérée un important degré d'hydratation (96 %).

2.3.2.4 Évolution des phases hydratées

L'évolution de la quantité de C-S-H est illustrée au cours du temps dans la Figure 89 et en fonction du degré d'hydratation dans la Figure 90. Le principe de la mesure de la quantité de C-S-H est présenté dans le Chapitre II, paragraphe 4.3.1.

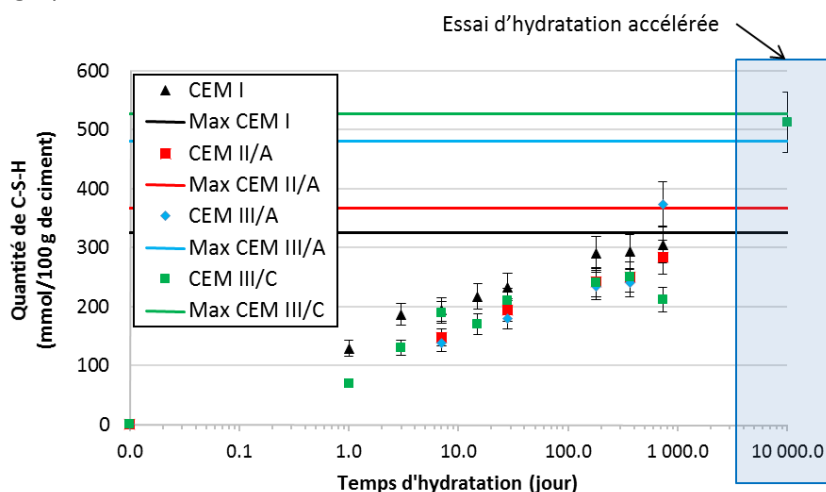


Figure 89 : Évolution, avec le temps de cure, de la quantité de C-S-H dans les pâtes de ciment hydratées.

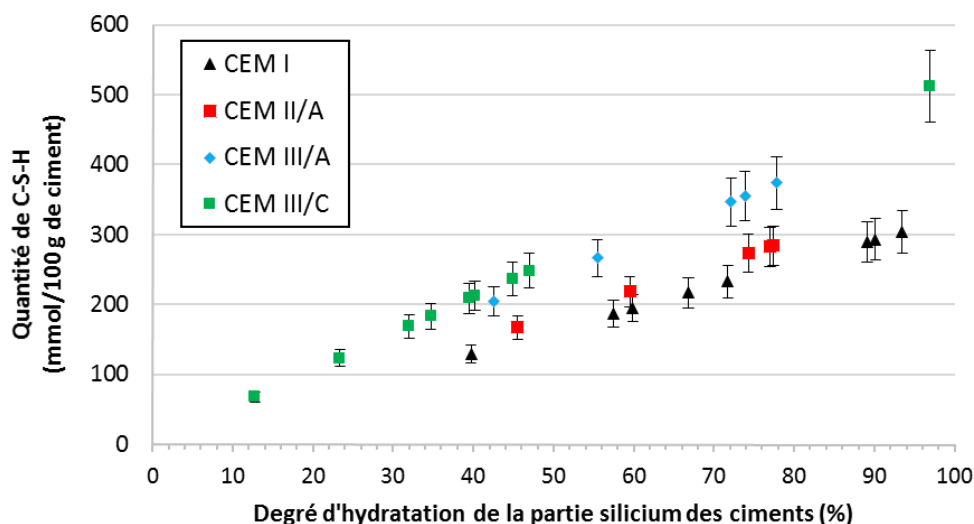


Figure 90 : Évolution, avec le degré d'hydratation de la partie silicium des ciments, de la quantité de C-S-H dans les pâtes de ciment hydratées.

En considérant les incertitudes de mesures, la quantité de C-S-H est relativement proche (10 % d'écart en moyenne entre le ciment CEM I et CEM II/A) jusqu'à 1 an d'hydratation pour tous les ciments. Néanmoins, la teneur en C-S-H dans le ciment CEM III/C est presque systématiquement inférieure aux autres ciments, probablement à cause de la faible réactivité du laitier. En revanche, on constate que la quantité de C-S-H augmente avec la teneur en laitier, pour un même degré d'hydratation de la partie silicium des ciments, ce qui est cohérent avec la littérature (Lothenbach *et al.*, 2011). Ceci est dû au fait que le laitier contient plus de silicium que le clinker.

La quantité de C-S-H à 2 ans d'hydratation, obtenue par RMN du silicium, est de 290 mmol/g de ciment. Cette teneur en C-S-H semble cohérente avec la littérature. En effet, Olson et Jennings estiment, sur la base de la quantité d'eau adsorbée à 20 % d'humidité relative, une quantité de 314 mmol de C-S-H/g de ciment pour une pâte de ciment CEM I hydratée (Olson et Jennings, 2001).

La quantité de C-S-H a également été estimée via des analyses thermogravimétriques (ATG) et par analyses hydriques (cf. Chapitre II, paragraphe 4.3), afin de vérifier la cohérence des résultats (cf. Figure 91).

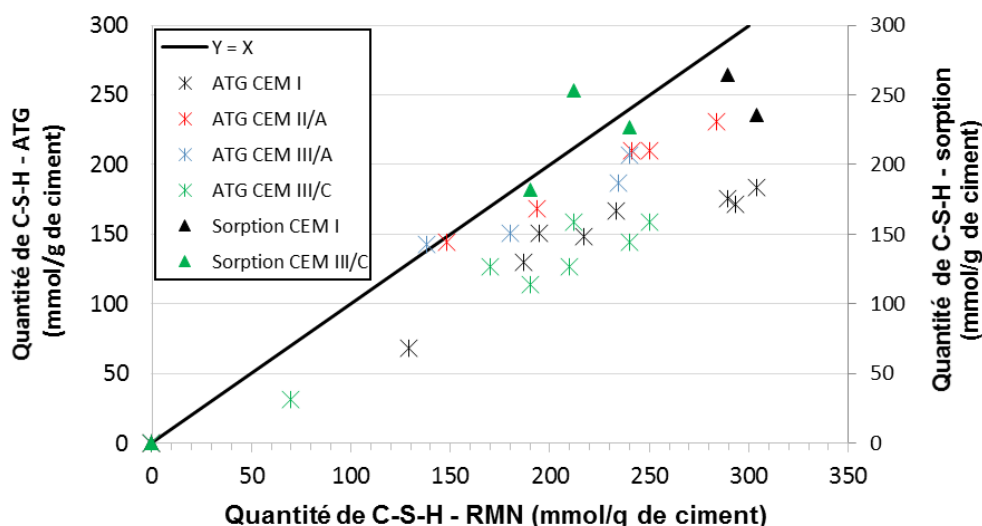


Figure 91 : Comparaison de la quantité de C-S-H obtenue par RMN, ATG et balance de sorption.

L'écart de mesure entre les différentes méthodes est assez important, puisqu'il peut atteindre 50 % de la valeur. Les estimations basées sur une analyse par ATG sont systématiquement inférieures à celles faites par RMN du silicium. La différence entre les protocoles est probablement due (cf. Chapitre II, paragraphe 4.3) :

- aux hypothèses faites concernant la stœchiométrie des C-S-H et de leur volume molaire (nécessaire pour obtenir une quantité de C-S-H par ATG et balance de sorption) ;
- aux plages de température utilisées (entre 105 °C et 310 °C) pour calculer la teneur en C-S-H lors des analyses ATG. En effet, l'eau des C-S-H commence à s'évaporer à partir de 70 °C. De plus, d'autres hydrates tels que les hémicarboaluminates de calcium se décomposent dans les mêmes plages de température.

Du fait que la RMN du silicium permet une mesure directe de la quantité de silicium dans les C-S-H, cette méthode semble être la plus à même de les quantifier.

L'évolution du rapport Q_1/Q_2 est représentée sur la Figure 92.

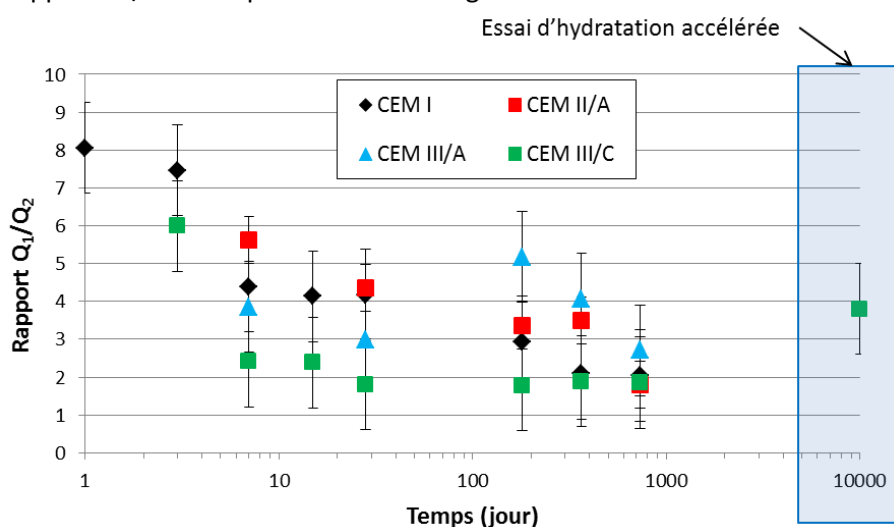


Figure 92 : Évolution du rapport Q_1/Q_2 (sans $Q_{2(1Al)}$) pour les quatre ciments.

Mis à part le ciment CEM III/C, le rapport Q_1/Q_2 diminue de façon continue jusqu'à 180 jours où il reste stable. Le CEM III/C en revanche semble ne plus évoluer dès 15 jours.

Cette diminution est une conséquence du pontage des dimères (Q_1) de silicates dans les C-S-H par les tétraèdres pontants (Q_{2B}) (Brunet *et al.*, 2004 ; Cong et Kirkpatrick, 1996b ; Richardson, 2000).

Le rapport $[Al(V)+Al(IV)]/Si$ des échantillons a également été déterminés selon l'Équation 57.

$$\frac{[Al(V) + Al(IV)]}{Si} = \frac{n_{Al(IV)} + n_{Al(V)}}{n_{Si}} \quad \text{Équation 57}$$

avec $n_{Al(IV)}$, $n_{Al(V)}$ et n_{Si} la quantité de matière d'Al(IV), d'Al(V) et de Si présent dans 100 g de ciment. Ces quantités sont déduites des pourcentages molaires obtenus par RMN du silicium et de l'aluminium et des fiches produits des ciments.

La Figure 93 représente l'évolution du rapport $[Al(V)+Al(IV)]/Si$, déterminé par la RMN de l'aluminium et du silicium, des C-S-H.

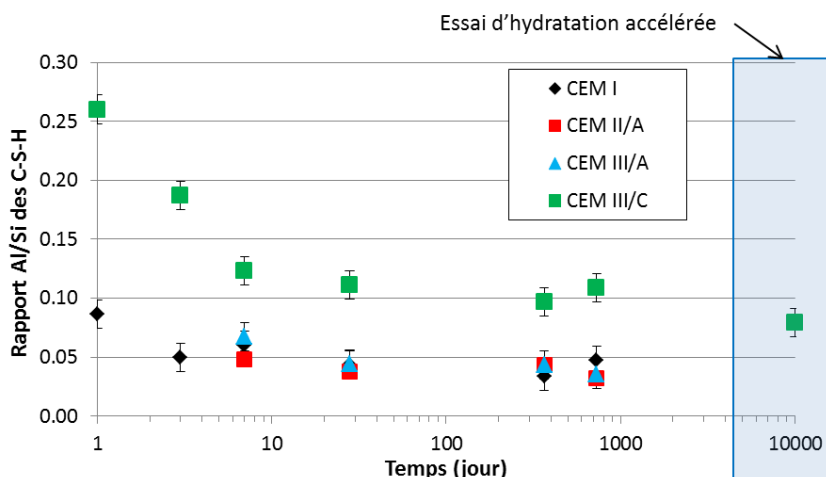


Figure 93 : Évolution du rapport $[Al(V)+Al(IV)]/Si$ des C-S-H.

Le rapport Al/Si des C-S-H diminue jusqu'à 3 jours d'hydratation et reste relativement constant par la suite. Il est à noter que les rapports Al/Si obtenus à 1 et 3 jours d'hydratation sont probablement surestimés. En effet, à ces échéances, le signal du C_3A et du C_4AF est encore important, ce qui rend la décomposition des spectres RMN de l'aluminium délicate.

De 7 jours à 1 an, ce rapport est compris entre 0,04 et 0,08 pour le ciment CEM I, CEM II/A et CEM III/A. Pour le ciment CEM III/C, ce rapport est d'environ 0,11.

Un rapport Al/Si de 0,04 est classiquement estimé pour un ciment Portland, ce qui est compatible avec un ratio Ca/Si supérieur à 1,5 (Pardal *et al.*, 2012 ; Renaudin *et al.*, 2009b ; Skibsted *et al.*, 1995 ; Taylor *et al.*, 2010).

2.4 CALCUL DES ASSEMBLAGES DE PHASES STABLES

2.4.1 Principe de la méthode

Le logiciel de spéciation résout un système d'équations linéaires que constituent :

- les constantes de solubilité des phases solides anhydres et hydratées ;
- les constantes de complexation et d'acidité en solution et à la surface des solides ;
- l'électroneutralité du système ;
- les équations de conservation de matière pour tous les éléments considérés.

Les constantes d'équilibre utilisées sont regroupées dans une base de données utilisée par le logiciel. La base de données employée est celle de Haas et Nonat (Haas et Nonat, 2015). À cette base de données, plusieurs phases ont été rajoutées :

- pour les phases anhydres, nous avons considéré le C_3S , le C_3A et le C_4AF , auxquels nous avons attribué arbitrairement une constante de solubilité, de sorte que les quantités introduites soient intégralement dissoutes. ;
- en ce qui concerne les hydrates, il a été ajouté dans la base de données du Fe-hémicarboaluminate, du Fe-carboaluminate et du Fe-ettringite (Lothenbach *et al.*, 2012) et des C-S-H (Haas et Nonat, 2015).

Les C-S-H ont été décrits selon le modèle développé par Haas et Nonat (Haas et Nonat, 2015). Trois phases C-S-H (α , β et γ) de stœchiométrie, respectivement $Ca_4H_4Si_5O_{16}$, $Ca_2H_2Si_2O_7$ et $Ca_6(OH)_2(HSi_2O_7)_2$, et différentes solubilités ont été définies.

Les variations du rapport Ca/Si et Al/Si des C-S-H sont traitées par des réactions de surface entre les groupements silanol des silicates et les ions (silicates, hydroxyde, calcium et aluminium) en solution.

Le laitier a été décrit par les quatre oxydes principaux : Al_2O_3 , SiO_2 , CaO et MgO en utilisant les constantes de solubilité de la base de données. Les sulfates du laitier ont été décrits par des sulfates de sodium et potassium, l'excès d'alcalins sous forme de Na_2O et K_2O .

L'ensemble de ces données est présenté dans le Tableau 17.

Tableau 17 : Ensemble des phases considérées dans le logiciel Phreeqc pour calculer un assemblage minéralogique (Haas et Nonat, 2015 ; Lothenbach *et al.*, 2012).

Nom ou notation cimentaire	Formule chimique	Log(K)
Alumine	Al_2O_3	1
Anhydrite	CaSO_4	- 4,36
Brucite	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	16,79
C_2S	Ca_2SiO_4	- 17,37
C_3A	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	1 000
C_3S	Ca_3SiO_5	73,87
C_4AF	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	1 000
Calcite	CaCO_3	- 8,48
CaO	CaO	- 5,04
Ettringite	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	55,19
Fe-ettringite	$\text{Ca}_6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	- 44,01
Hémicarboaluminate de calcium	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 29,1
Fe-hémicarbonat de calcium	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_{13.5} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 33,1
Hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	- 56
Fe-hydrotalcite	$\text{Mg}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	- 60
Monocarboaluminate de calcium	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	- 31,47
Fe-monocarbonat de calcium	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 35,5
Monosulfoaluminate de calcium	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 29,26
Fe-monosulfate de calcium	$\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	- 33,2
Gypse	$\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	- 4,59
Hydrogrenat - silicium	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{0.8}\text{O}_{12}\text{H}_{8.8}$	72,63
Hydrogrenat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{0.3}\text{O}_{12}\text{H}_{10.8}$	76,11
Sulfate de potassium	K_2SO_4	- 1,66
M_4AH_{10}	$\text{Mg}_4\text{Al}_2\text{O}_{17}\text{H}_2\text{O}$	73,26
M_6AH_{13}	$\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_{22}\text{H}_{26}$	105
Mackinawite	FeS	- 4,65
Portlandite	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	22,88
Pyrite	FeS_2	- 18,48
Gel de silice	SiO_2	- 2,71
Soufre	S	4,88
$\text{CSH}\alpha$	$\text{Ca}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	53,5
$\text{CSH}\beta$	$\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	29,6
$\text{CSH}\gamma$	$\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{16}\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	105

Données d'entrée du calcul :

Pour chaque échéance, les quantités de C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF et de Al_2O_3 , SiO_2 , MgO du laitier introduites dans le calcul sont celles déterminées par RMN. En ce qui concerne le gypse, l'anhydrite, les sulfates du laitier et oxydes alcalins, il a été considéré que la totalité de ces phases étaient dissoutes.

Le CaO du laitier ainsi que la calcite sont les variables du calcul. En effet, bien que la calcite ne soit pas censée être présente dans les ciments au laitier, elle a été observée par DRX et provient de la carbonatation des échantillons (lors de la cure ou de la préparation des échantillons). Pour en rendre compte, de la calcite est introduite dans le calcul, ce qui permet la formation des carboaluminates.

Le modèle a également été utilisé pour calculer l'assemblage minéralogique du ciment CEM III/C lorsque son hydratation est accélérée par sonification. Comme la quantité de portlandite mesurée par ATG pour cet échantillon est surestimée (cf. paragraphe 2.2), il n'est pas possible de quantifier le calcium du laitier dissous. Pour réaliser ce calcul, il a été considéré que tout le calcium contenu dans le laitier était dissous.

Données de sortie du calcul :

Le logiciel calcule la quantité de chaque hydrate qui est supposé exister à l'équilibre en fonction des quantités introduites, ainsi que la composition de la solution interstitielle. Il calcule également les rapports Ca/Si et Al/Si, Na/Si et K/Si du C-S-H, ainsi que la composition de la solution interstitielle.

Pour chaque échéance, les quantités de calcite et de CaO introduites ont été ajustées pour que la calcite restante et la quantité de portlandite formée soient identiques à celles déterminées par ATG.

2.4.2 Résultats

La Figure 94, la Figure 95, la Figure 96 et la Figure 97 illustrent les résultats obtenus avec le modèle pour les quatre ciments.

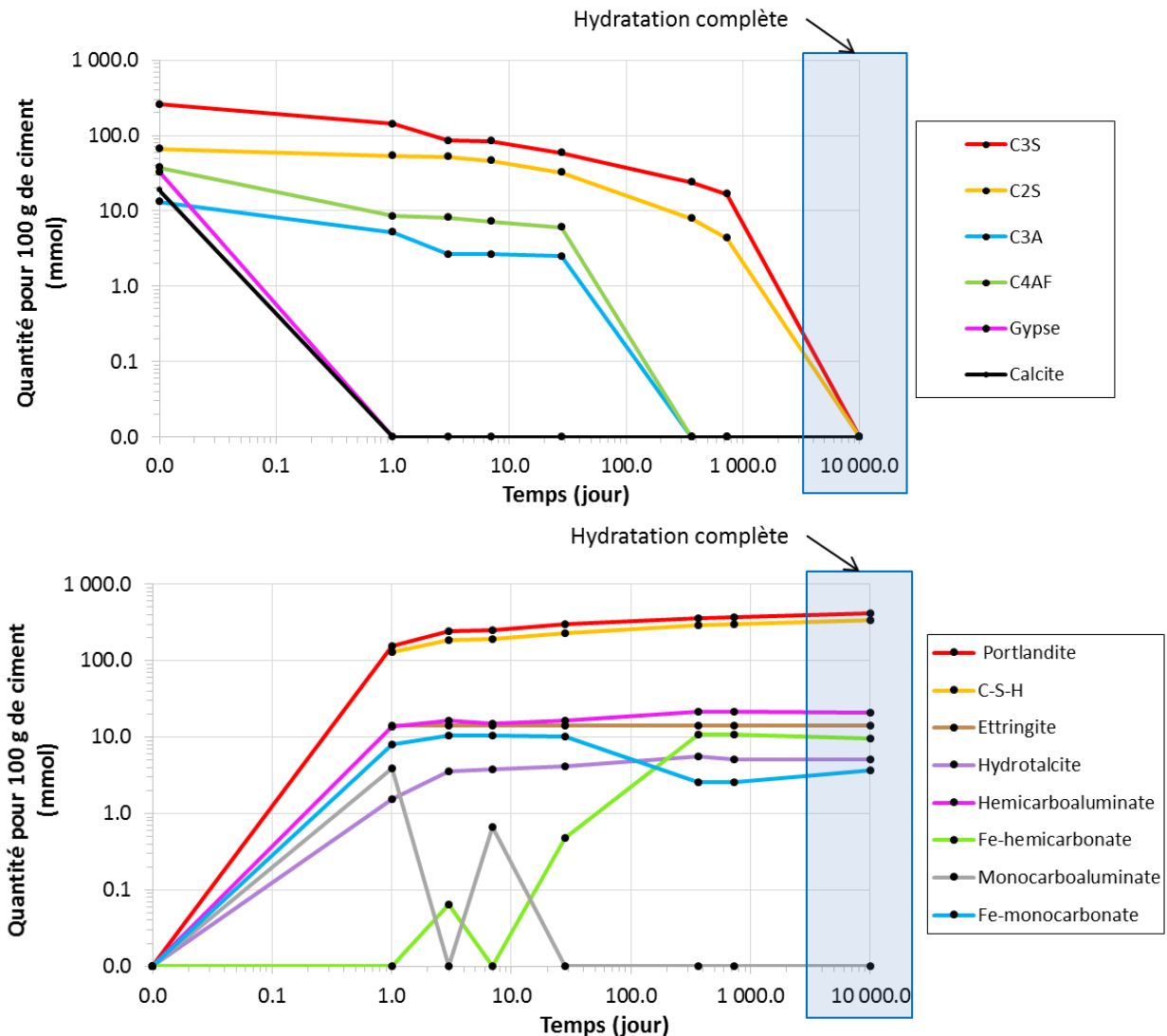


Figure 94 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM I.

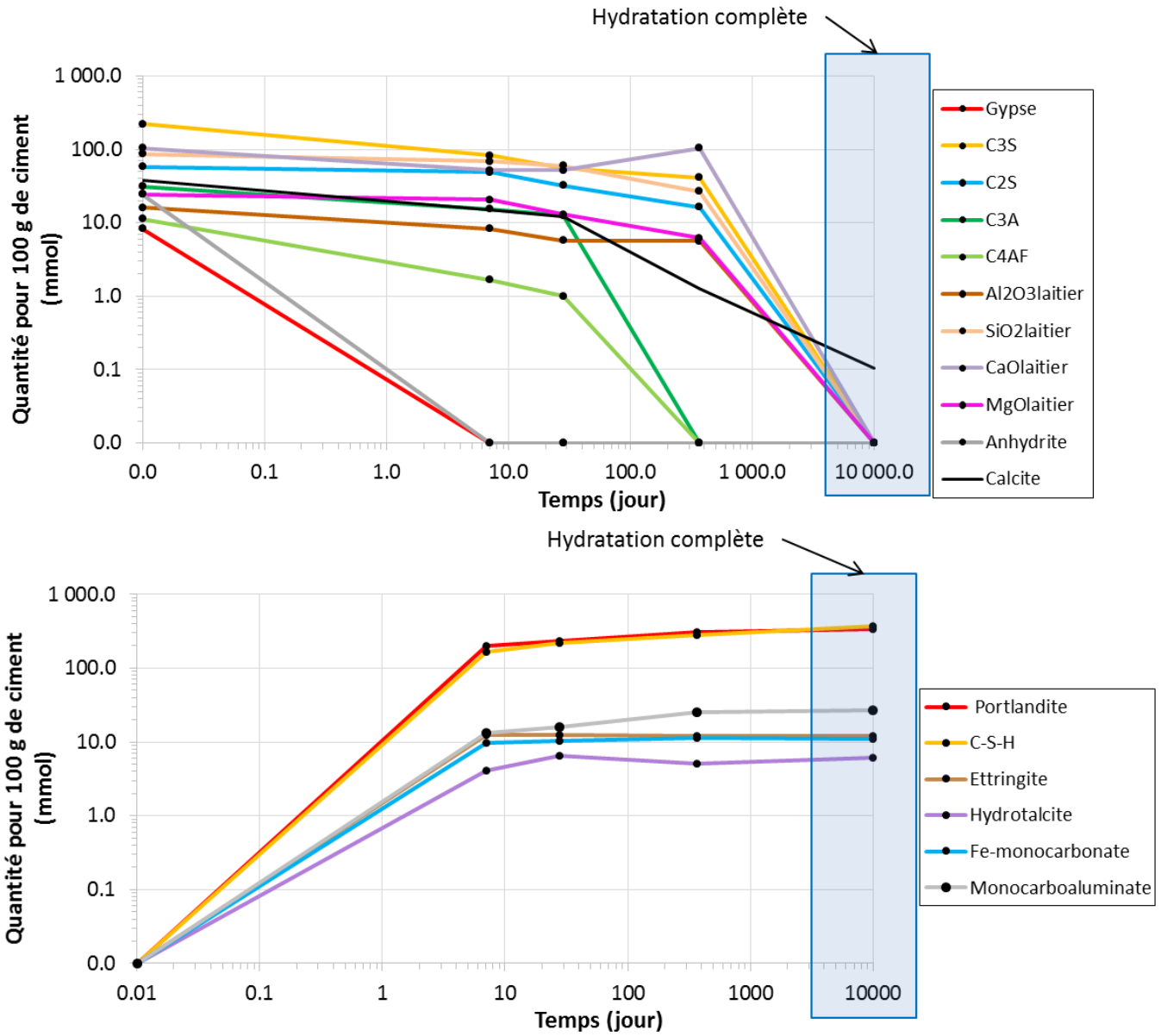


Figure 95 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM II/A.

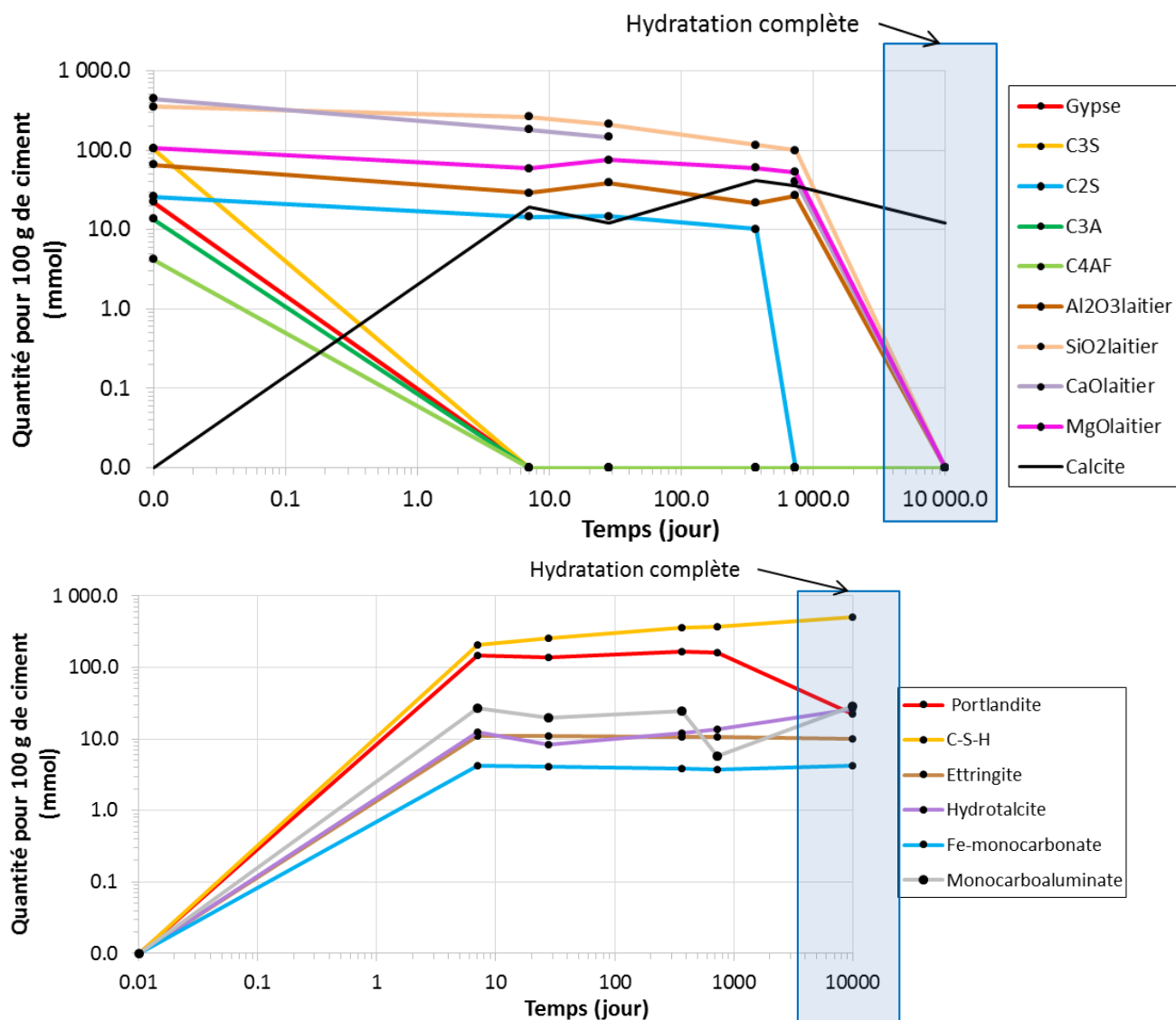


Figure 96 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM III/A.

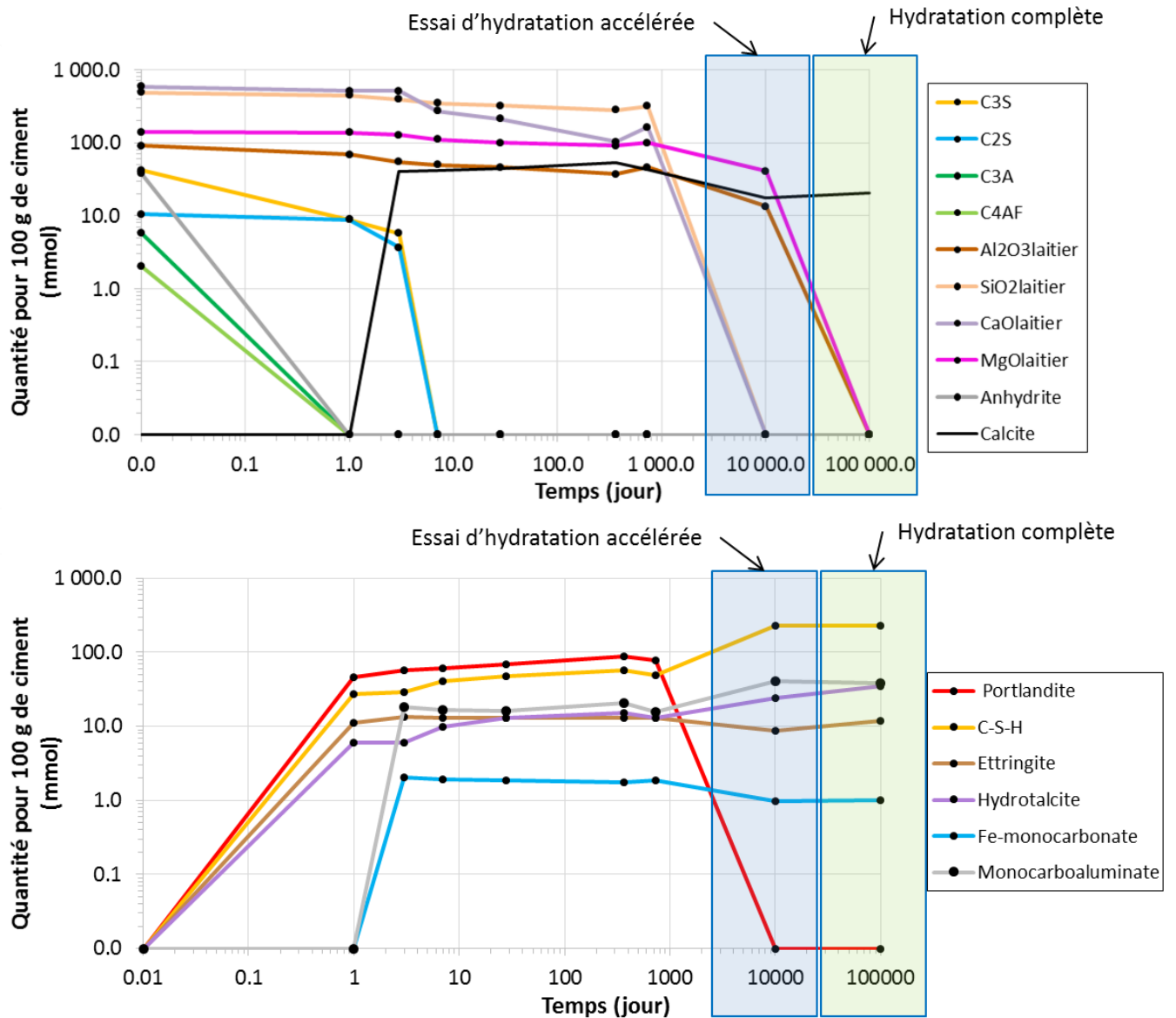


Figure 97 : Évolution de la quantité d'anhydres et d'hydrates obtenue à partir du modèle pour 100 g de ciment CEM III/C. L'assemblage minéralogique pour l'essai d'hydratation accélérée du CEM III/C a été calculé en considérant que tout le calcium du laitier était dissous.

Pour les ciments CEM I et CEM II/A, l'assemblage minéralogique calculé par le modèle est cohérent avec les analyses par DRX (cf. paragraphe 2.1).

Le fer contenu dans le C_4AF se substitue à l'aluminium dans les phases AFm. À certaines échéances, dans le cas d'un CEM I, les monocarboaluminates de calcium sont « remplacés » par des Fe-hémicarbonates au cours de la dissolution de C_4AF . Les fluctuations observées sont probablement dues à la sensibilité de la méthode vis-à-vis des degrés d'hydratation déterminés.

Pour les ciments CEM III/A et CEM III/C, le modèle ne permet pas de former du monosulfoaluminate de calcium, car de la calcite a été ajoutée pour expliquer :

- la formation des monocarboaluminates de calcium ;
- les pertes de masse entre 310 °C et 420 °C enregistrées par ATG.

L'observation de ces deux phases AFm (monocarboaluminate et sulfoaluminate de calcium) sur les diffractogrammes provient du fait que les matériaux sont hétérogènes. En effet, ces dernières ne peuvent pas coexister.

D'après le modèle, la portlandite devrait être totalement dissoute pour le ciment CEM III/C après l'essai d'hydratation accélérée ce qui est cohérent, en considérant les incertitudes de mesures, avec le très faible signal attribué à la portlandite par la DRX (cf. 2.1).

Les résultats obtenus permettent d'en déduire la quantité de calcium dissous provenant de l'hydratation de la phase vitreuse du laitier. La Figure 98 compare l'évolution des degrés d'hydratation des différents oxydes du laitier obtenus précédemment avec la RMN du silicium et de l'aluminium (Figure 73, Figure 79, Figure 88) et le calcul d'assemblage minéralogique.

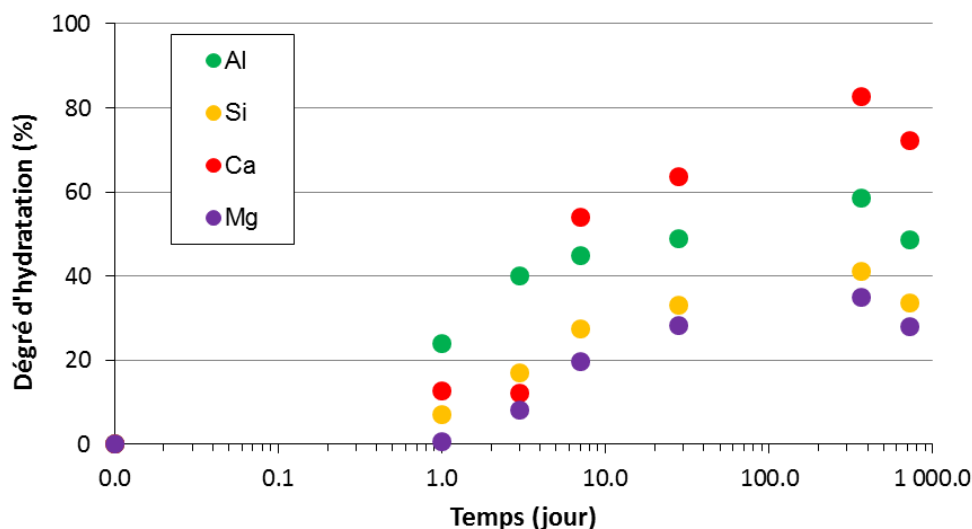


Figure 98 : Évolution du degré d'hydratation des différents oxydes de la phase vitreuse du laitier du ciment CEM III/C au cours du temps.

On constate une forte réactivité de la partie calcium du laitier. Après 1 an d'hydratation, plus de 80 % du laitier est dissous. Cette forte réactivité par rapport à la partie silicium du laitier illustre pourquoi aucune diminution de la quantité de portlandite n'a été observée au cours du temps. Ce résultat est cependant à prendre avec précaution, dans la mesure où de nombreux facteurs pouvant influencer les calculs sont à prendre en compte :

- la quantité de portlandite mesurée est probablement surestimée (cf. Chapitre II, paragraphe 4.2) ;
- le degré de sursaturation de la portlandite dans les ciments au laitier a été fixé par rapport à celle du ciment CEM I. Il est possible que la sursaturation évolue avec la teneur en laitier ;

La partie aluminium du laitier est également très réactive, puisqu'elle atteint un degré d'hydratation de 60 % à 1 an. La forte réactivité de ces éléments est probablement due au fait qu'il s'agit d'ions modificateurs de réseau.

Le magnésium et le silicium ont une vitesse de dissolution plus lente. La faible réactivité du silicium peut découler du fait qu'il s'agit d'un ion formateur de réseau. Aucune interprétation n'a pu être avancée pour expliquer la faible réactivité de la partie magnésium du laitier, qui est lui aussi un ion modificateur de réseau. Néanmoins, ce constat peut être mis en corrélation avec la faible solubilité des oxydes de magnésium.

Les degrés d'hydratation des différents oxydes décroissent entre 1 an et 2 ans, ce qui est dû à un problème lors de la cure et aux incertitudes liées à la décomposition des spectres RMN.

La Figure 99 et la Figure 100 comparent l'évolution du degré d'hydratation de la partie aluminium, silicium, calcium et magnésium du laitier dans les différents ciments composés.

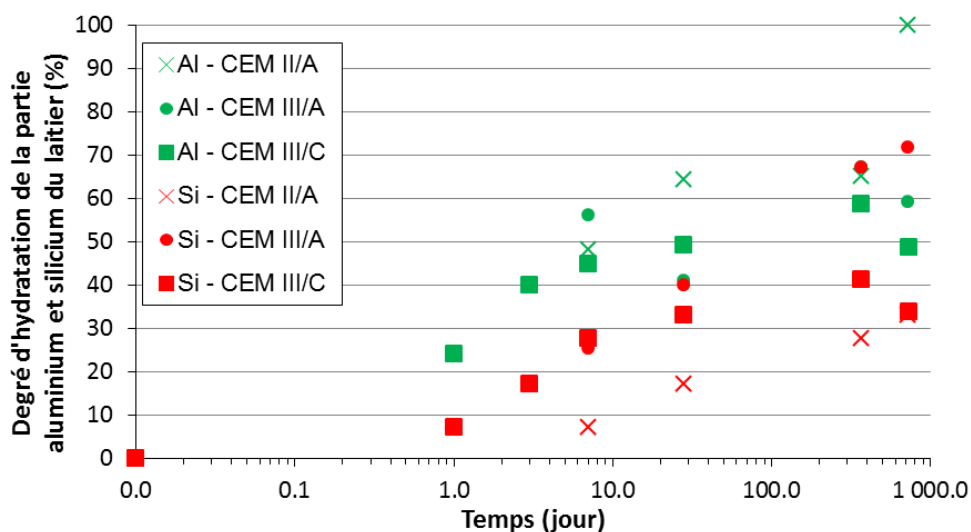


Figure 99 : Évolution du degré d'hydratation de la partie aluminium et silicium du laitier.

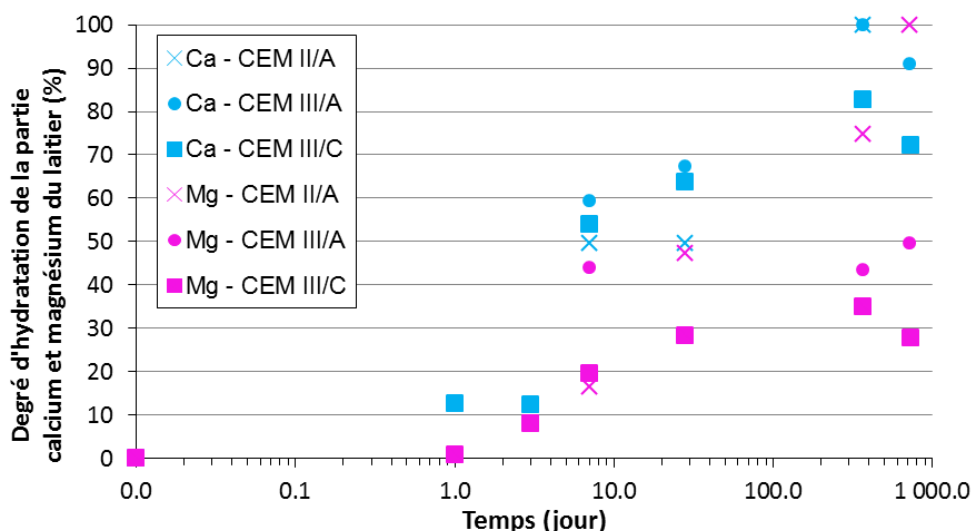


Figure 100 : Évolution du degré d'hydratation de la partie calcium et magnésium du laitier.

Jusqu'à 7 jours, le degré d'hydratation des différents ciments est similaire (différence de 5 % en moyenne). Par la suite, excepté pour la partie calcium, le degré d'hydratation du CEM II/A est plus important que celui des autres ciments au laitier. Les degrés d'hydratation des oxydes du laitier des ciments CEM III/A et CEM III/C restent quant à eux proches (en moyenne il y a une différence de 10 %). Cette divergence pourrait être due :

- à une réactivité différente du laitier, causée par la différence de pH ;
- aux incertitudes de mesure liées à la décomposition des spectres RMN. La teneur en laitier étant faible dans le ciment CEM II/A, l'estimation du degré d'hydratation est moins fiable.

2.4.3 Comparaison avec la quantité d'eau liée et le degré d'hydratation associé

Pour vérifier la validité du modèle d'hydratation utilisé, la quantité d'eau liée calculée par ce dernier est comparée avec celle mesurée par ATG (Figure 101).

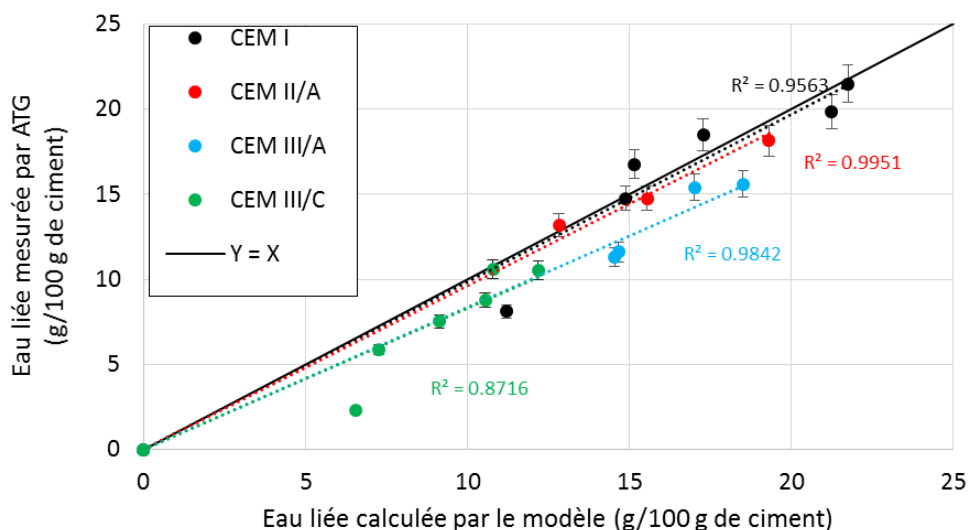


Figure 101 : Comparaison de la quantité d'eau liée calculée par le modèle avec celle mesurée par ATG. Du fait que cette grandeur est évaluée entre 105 °C et 550 °C, seules les molécules chimiquement liées (groupement hydroxyle) sont considérées pour calculer l'eau liée avec le modèle.

Les résultats obtenus par les deux approches sont très similaires, avec un écart maximal de 10 %. Ce constat est d'autant plus valide pour le ciment CEM I et CEM II/A, dont les courbes de tendance se confondent avec la droite « Y = X ». Pour les ciments CEM III/A et CEM III/C, une légère déviation peut être constatée, ce qui est probablement dû à la difficulté de décrire l'hydratation du laitier.

L'ensemble de ces résultats a été utilisé pour calculer un degré global d'hydratation. Les valeurs obtenues sont comparées aux degrés d'hydratation déterminés par mesure de la quantité d'eau liée (Figure 102).

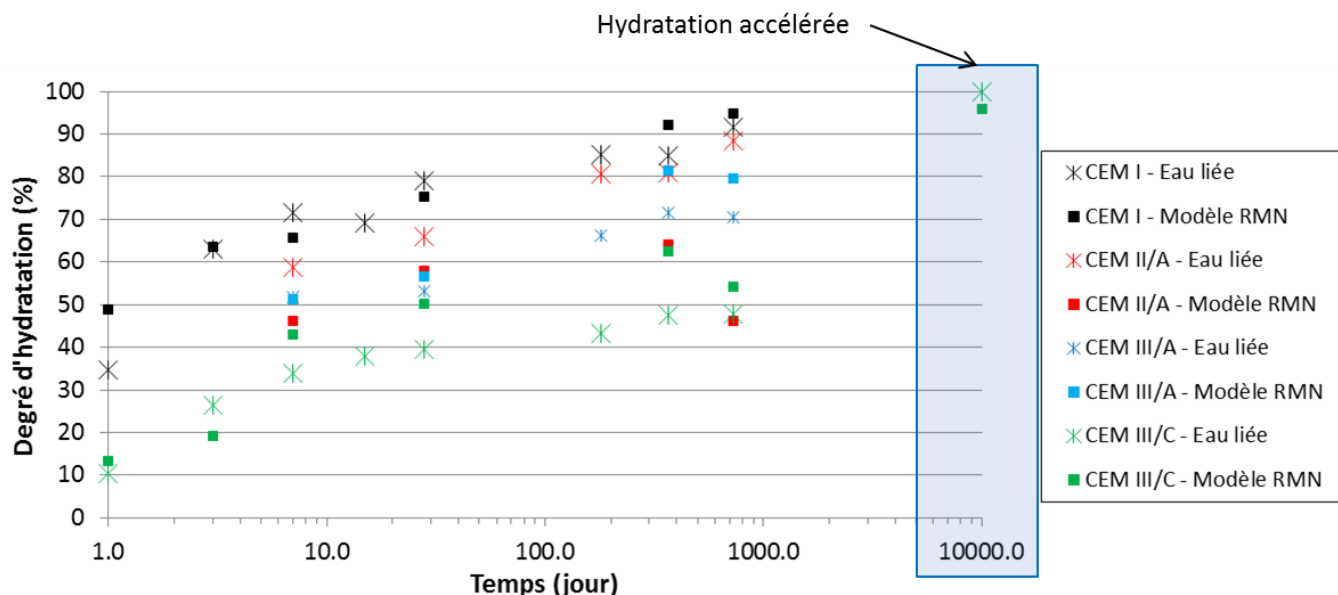


Figure 102 : Évolution des degrés globaux d'hydratation déterminée par mesure de l'eau liée et l'approche modèle/RMN.

Les résultats obtenus avec les deux méthodes sont proches dans le cas du ciment CEM I (moins de 5 % de différence). Pour les ciments au laitier, l'écart atteint 10 %. Il est maximal avec le ciment CEM II/A, où des difficultés ont été rencontrées pour décomposer les spectres RMN, du fait de la faible quantité de laitier.

L'utilisation de la quantité d'eau liée pour déterminer un degré global d'hydratation semble donc convenable. Cependant, il est indispensable de décrire oxyde par oxyde l'hydratation du laitier pour rendre compte des processus d'hydratation. En effet, comme le mettent en évidence les précédents résultats (très bonne corrélation entre l'eau liée mesurée et celle calculée par le modèle, corrélation moyenne entre le degré d'hydratation déterminé par l'eau liée et la RMN), la quantité d'eau liée n'est pas linéaire au degré global d'hydratation. Ce constat est dû au fait que les vitesses d'hydratation des différentes phases sont différentes.

2.5 ÉTUDE DE LA SOLUTION INTERSTITIELLE

L'étude de la solution interstitielle permet d'obtenir des informations complémentaires sur la dissolution de phases mineures du laitier, telles que les alcalins (K et Na) ou les sulfures. La description de l'hydratation de ces phases est importante, dans la mesure où celles-ci peuvent avoir une très grande influence sur les cinétiques d'hydratation ou le potentiel d'oxydoréduction de la solution.

2.5.1 Évolution du pH et son influence sur la concentration en calcium

Le pH a été suivi au cours du temps (Figure 103).

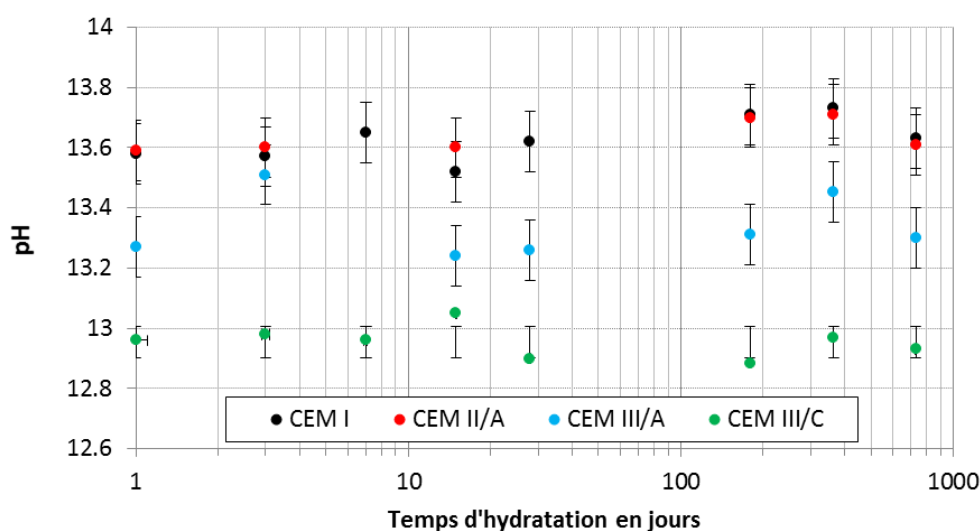


Figure 103 : Évolution du pH de la solution en fonction du temps d'hydratation pour les quatre ciments étudiés.

Le pH évolue peu dans le temps (variation incluse dans la précision de la mesure) et est compris entre 13,7 pour la pâte de ciment CEM I et 12,9 pour le CEM III/C. Ces valeurs de pH sont attribuables à la présence d'alcalins dans la solution interstitielle (Chappex et Scrivener, 2012 ; Chen et Brouwers, 2011 ; Hong et Glasser, 2002). Les concentrations en potassium et sodium (les alcalins) ont été suivies au cours du temps par ICP-AES (Figure 104).

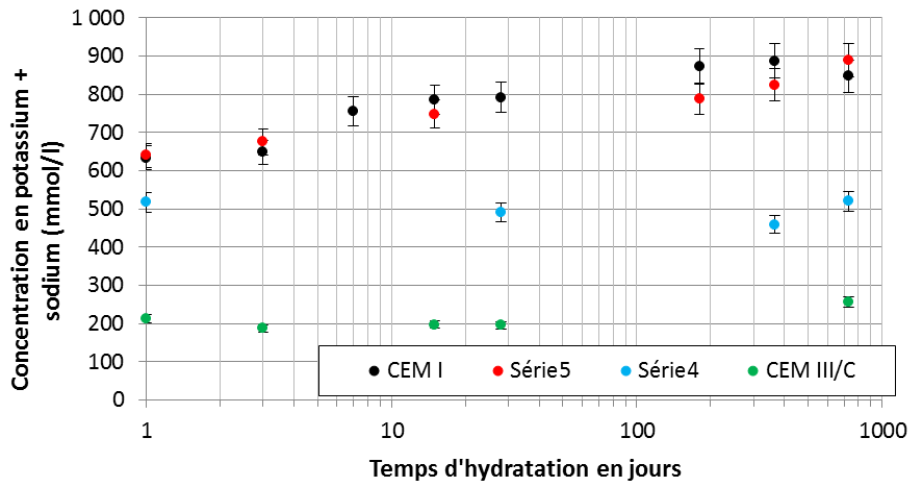


Figure 104 : Évolution de la concentration en alcalins (potassium et sodium) au cours du temps.

Dès 1 jour d'hydratation, la concentration en alcalins est très importante. Pour les ciments CEM I et CEM II/A, cette concentration augmente au cours du temps et passe de 600 mmol/l à 850 mmol/l. Cette augmentation est probablement due à la quantité d'eau capillaire qui diminue du fait des processus d'hydratation.

Pour des teneurs en laitier plus importantes, la concentration en alcalins diminue. Elle est de 500 mmol/l pour le ciment CEM III/A et de 200 mmol/l pour le ciment CEM III/C. Cette diminution provient du fait que ces éléments (potassium et sodium) sont principalement présents dans le clinker. Il est à noter que, contrairement au CEM I et CEM II/A, la concentration en alcalins ne semble pas évoluer au cours du temps.

En utilisant le logiciel géochimique Phreeqc, décrit précédemment en partie 2.4, le pH a été recalculé à partir des concentrations des éléments (K, Na, Si, Al, Ca, SO_4^{2-} et HS^-) en solution mesurée (Figure 105).

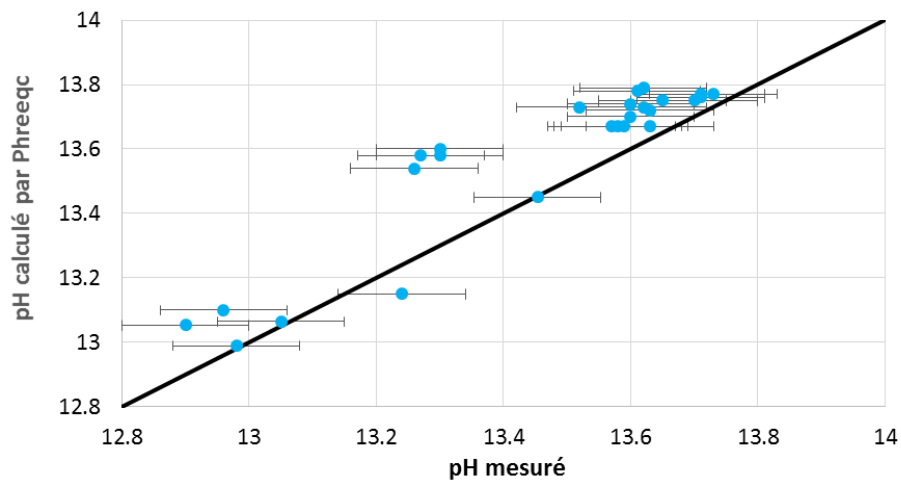


Figure 105 : Comparaison du pH mesuré et calculé par Phreeqc. Pour réaliser ce calcul, l'ensemble des concentrations en K, Na, Si, Al, Ca, SO_4^{2-} et HS^- est introduit dans le logiciel.

L'écart entre le modèle et les essais expérimentaux est relativement faible et, la plupart du temps, est compris dans la dispersion. Les principales sources d'erreur proviennent :

- du fait que Phreeqc tient compte de la balance électrique pour calculer le pH. Il est donc nécessaire de prendre en compte l'intégralité des espèces ioniques en solution, ce qui n'est pas le cas, par exemple, des nitrates ;
- en raison des alcalins qui peuvent être absorbés par les C-S-H, ce qui diminuerait la concentration en solution (Chappex et Scrivener, 2012 ; Chen et Brouwers, 2011 ; Hong et Glasser, 2002).
- de la précision des électrodes de pH. En effet, il n'existe pas d'étalon susceptible d'encadrer le pH de la solution interstitielle des matériaux cimentaires.

Ces résultats confirment que le pH élevé des solutions interstitielles est induit par leur haute concentration en alcalins.

Lorsque Phreeqc est utilisé pour calculer l'assemblage minéralogique des pâtes de ciment (paragraphe 2.4), il est nécessaire d'introduire dans le logiciel la quantité maximale d'alcalins (donnée par les fiches produits) pour retrouver les valeurs de pH mesurées. Ce constat laisse donc penser que les alcalins sont très rapidement dissous en solution, que ce soit du clinker ou du laitier.

La concentration en calcium devrait également être influencée par l'ajout de laitier, dans la mesure où la concentration de cet élément dépend, en présence de portlandite, du pH. Cette concentration a été suivie par ICP-AES au cours du temps. Les résultats sont illustrés sur la Figure 106.

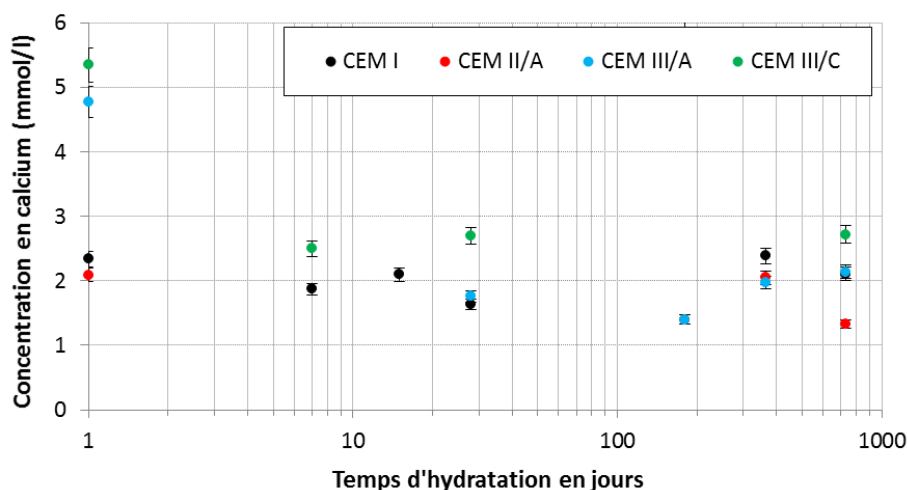


Figure 106 : Évolution de la concentration en calcium, mesurée et calculée par le modèle géochimique présenté dans le Chapitre III.

La concentration en calcium dans la solution interstitielle varie de 1 à 5 mmol/l. On constate une chute de cette concentration (5 mmol/l à 1 jour contre 2 mmol/l à 7 jours) pour le CEM III/A et le CEM III/C. Par la suite, la concentration en calcium est relativement stable dans le temps, quel que soit le ciment.

Dans la mesure où de la portlandite a été observée à toutes les échéances et pour tous les ciments, c'est cet hydrate qui impose la concentration en calcium. Cette concentration dépend donc du pH. Or ce dernier est relativement constant, ce qui explique les faibles variations de concentration en calcium observées, mis à part le ciment CEM III/A et CEM III/C hydratés 1 jour.

Les concentrations en calcium mesurées sont comparées avec celles obtenues avec Phreeqc, utilisé dans le paragraphe 2.4 (Figure 107).

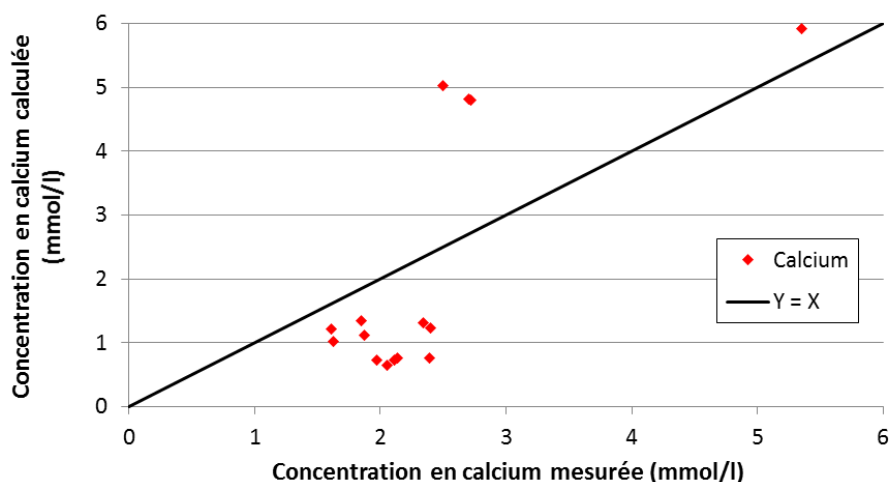


Figure 107 : Comparaison de la concentration en calcium mesurée par ICP avec celle calculée par Phreeqc dans le paragraphe 2.4.

Les concentrations calculées par Phreeqc sont cohérentes avec les mesures expérimentales. Le principal écart est dû au ciment CEM III/C. Le pH calculé par Phreeqc pour ce ciment est en moyenne de 13,1, contre 12,9 expérimentalement. En se basant sur l'équation de solubilité de la portlandite, ce plus haut pH explique pourquoi la concentration en calcium calculée par Phreeqc est plus faible.

2.5.2 Spéciation du soufre

L'une des principales conséquences de l'ajout de laitier dans la solution interstitielle est la diminution du potentiel d'oxydoréduction (Figure 108).

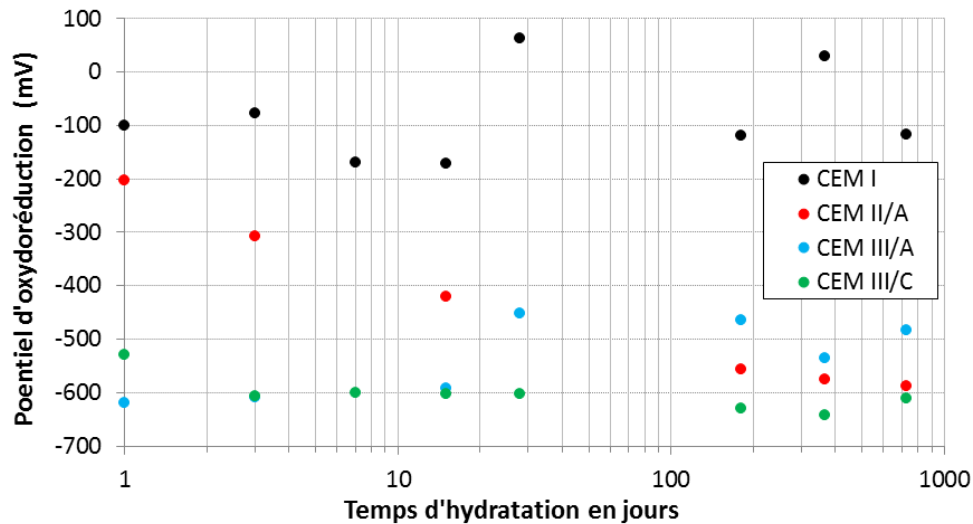


Figure 108 : Évolution du potentiel d'oxydoréduction de la solution interstitielle de la pâte de ciment CEM I.

Le potentiel d'oxydoréduction du ciment CEM I est neutre, voire légèrement réducteur. Ce potentiel réducteur peut provenir des conditions réductrices dans le four de clinkérisation (Angus et Glasser, 1985), de la présence d'espèces réduites telles que le sulfate de fer ou d'une éventuelle pollution lors du broyage. L'ajout de laitier provoque une forte diminution du potentiel d'oxydoréduction. Il est de l'ordre de - 500 mV (Ag/AgCl) pour le ciment CEM III/A et de - 600 mV (Ag/AgCl) pour le ciment CEM III/C, ce qui est cohérent avec la littérature (Angus et Glasser, 1985 ; Glasser *et al.*, 1988 ; Lothenbach *et al.*, 2012). Concernant le potentiel du ciment CEM II/A, il est tout d'abord similaire à celui du ciment CEM I, mais diminue progressivement pour atteindre celui du CEM III/C. Cette diminution pourrait être une conséquence de sa faible teneur en laitier et de l'hydratation progressive de cet ajout.

Le potentiel réducteur des ciments au laitier est généralement attribué à la présence d'espèces réduites du soufre telles que les sulfures, les thiosulfates et les sulfites (Angus et Glasser, 1985 ; Glasser *et al.*, 1988 ; Lothenbach *et al.*, 2012). Pour rappel, le potentiel d'oxydoréduction d'une solution est imposé par un couple redox. Pour déterminer si le couple à l'origine de ce potentiel réducteur contient du soufre, il est nécessaire d'étudier la spéciation de ce dernier.

Pour analyser cette spéciation, la concentration en sulfure a tout d'abord été mesurée au cours du temps (Figure 109).

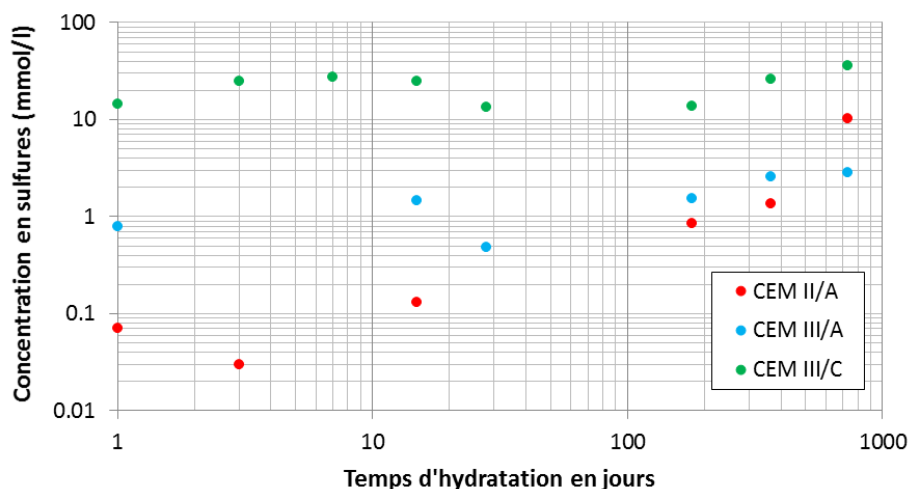


Figure 109 : Évolution de la concentration en sulfure au cours du temps. La concentration en sulfure dans la solution interstitielle du ciment CEM I a également été suivie, mais cet élément n'a pas été détecté.

La concentration en sulfure dans la solution interstitielle est d'autant plus importante que la teneur en laitier l'est également. Ainsi, la concentration en sulfure dans le CEM III/C hydraté 2 ans est de 36 mmol/l. Malgré une incertitude de mesure importante (30 %), il semblerait que la quantité de sulfure augmente au cours du temps, en particulier pour le ciment CEM III/C dont la concentration est initialement de 10 mmol/l. La concentration en sulfure du ciment CEM II/A augmente également et passe de 0,1 mmol/l à 10 mmol/l à 2 ans d'hydratation. Cette augmentation pourrait être à l'origine de la diminution du potentiel d'oxydoréduction au cours du temps de ce ciment.

Les concentrations en sulfure mesurées dans la littérature n'excèdent pas 10 mmol/l pour des temps d'hydratation supérieurs à 2 ans et pour des matériaux ayant une teneur en laitier comprise entre 70 et 75 % (Angus et Glasser, 1985 ; Longuet *et al.*, 1973 ; Tuutti, 1982 ; Vernet, 1981). Ces résultats sont cohérents avec le ciment CEM III/A, dont la teneur en laitier est de 61 %.

Glasser *et al.* (Glasser *et al.*, 1988) ont mesuré une concentration en sulfure de 3,7 mmol/l pour une pâte de ciment contenant 85 % de laitier et hydratée 25 jours (comme le ciment CEM III/C de cette étude), ce qui est inférieur aux mesures faites dans cette étude (13 mmol/l pour le ciment CEM III/C hydraté 28 jours). Cependant, la mesure a été effectuée avec une électrode « sélective », dont la précision est inférieure à d'autres techniques, telles que la chromatographie ou la spectrométrie UV. De plus, aucune indication ne mentionne les précautions prises pour éviter l'oxydation de la solution.

Il est à noter que l'écart avec la littérature peut également provenir des incertitudes de mesure liées au protocole choisi. Les principales sources d'erreur identifiées sont :

- la méthode d'étalonnage de la solution mère servant à fabriquer les étalons ;
- la sélectivité des réactifs du kit Merck (cf. Chapitre II, paragraphe 5.3.1) utilisés vis-à-vis des autres espèces présentes en solution.

D'autres techniques telles que la spectrométrie de masse pourraient permettre d'améliorer ces points.

La concentration de sulfure en solution est influencée par plusieurs paramètres :

- la vitesse de dissolution du laitier. Au même titre que les autres oxydes du laitier, le sulfure aurait une vitesse de dissolution particulière. Cette hypothèse est confortée par l'augmentation progressive de la teneur en sulfure dans les ciments CEM II/A et CEM III/C précédemment mise en évidence ;
- la précipitation d'une phase hydratée qui piloterait la concentration de sulfure. L'existence de cette phase n'est pas avérée, mais selon Vernet (Vernet, 1981) l'hydrocalumite sulfurée serait l'hydrate le plus susceptible d'accueillir du sulfure dans sa structure. Selon la base de données utilisée avec Phreeqc, de la pyrite pourrait également précipiter et imposer une concentration de 10 mmol/l dans la solution interstitielle ;
- l'oxydation de la solution qui dépend des propriétés de transport dans le matériau ;

L'augmentation progressive de la concentration en sulfure avec la teneur en laitier et le temps d'hydratation pourrait signifier qu'aucune phase hydratée ne pilote la concentration de cet élément. Cependant, les variations observées pourraient être expliquées par une modification de la composition de la solution interstitielle (comme une modification du pH). Cela dit, la composition de la solution interstitielle ne semble pas beaucoup évoluer dès 7 jours d'hydratation.

Pour compléter l'analyse de la spéciation du soufre, la quantité de sulfate, sulfite et thiosulfate a été suivie au cours du temps pour les ciments CEM III/A et CEM III/C (cf. Figure 110). Il est à noter que cette analyse a aussi été réalisée pour le ciment CEM II/A, mais, pour des problèmes expérimentaux, il n'a pas été possible de présenter les résultats.

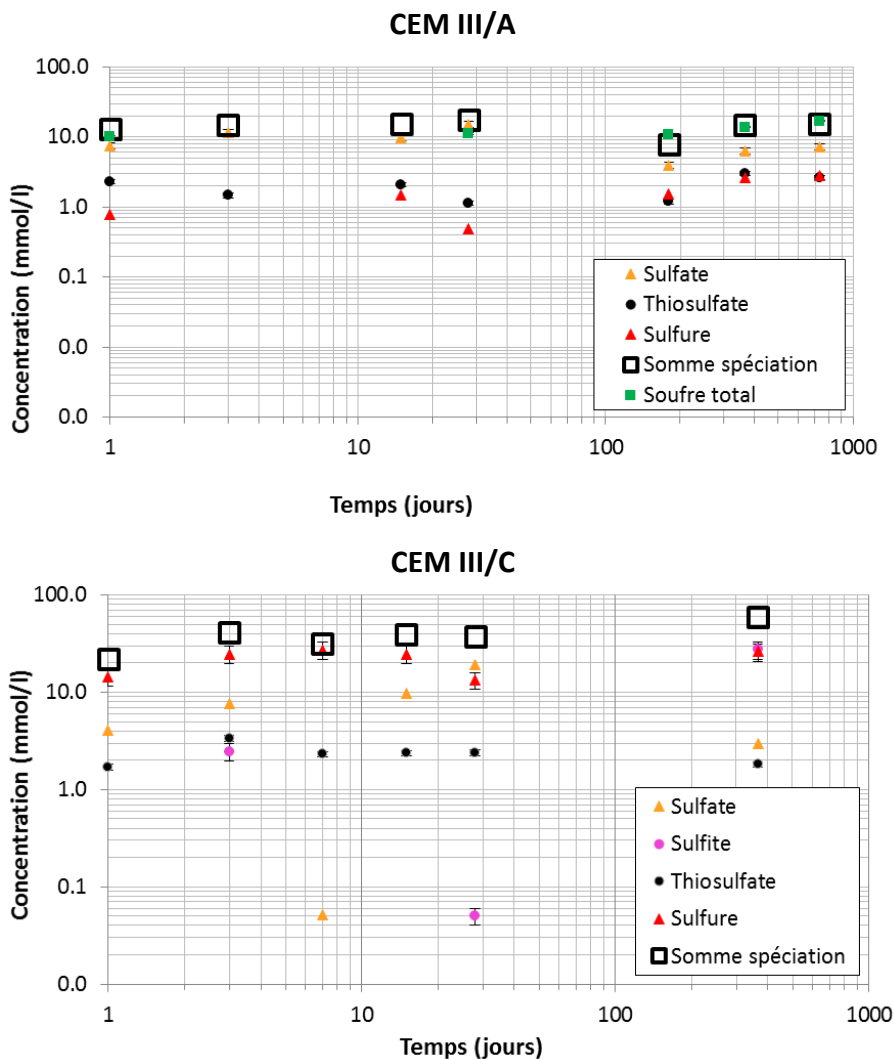


Figure 110 : Évolution de la concentration en sulfate, sulfite et thiosulfate, mesurée par chromatographie, et en soufre total, mesuré par ICP.

Pour les ciments CEM III/A et CEM III/C, du thiosulfate est détecté à toutes les échéances. La concentration de cet élément est relativement stable dans le temps puisqu'elle est comprise entre 1 et 2 mmol/l, mesure cohérente avec la littérature (Lothenbach *et al.*, 2012). La concentration en sulfate de ces deux ciments n'excède pas 12 mmol/l, ce qui est là aussi cohérent avec la littérature.

Des sulfites ont également été décelés à certaines échéances pour le ciment CEM III/C. Du fait de la proximité des temps de rétention avec les sulfates, il est complexe de quantifier ces deux composés, ce qui explique probablement les fluctuations observées.

La somme des concentrations en sulfate, thiosulfate et sulfite est similaire à la concentration en soufre total mesurée par ICP pour le ciment CEM III/A. Un écart moyen de 15 % est observable entre les deux méthodes, ce qui donne plutôt un bon résultat, dans la mesure où :

- plusieurs techniques d'analyse mesurant des grandeurs différentes sont utilisées ;
- d'autres espèces réduites peuvent également être théoriquement présentes dans la solution telles que les tétrathionates ;
- il est complexe de ne pas oxyder les échantillons.

Pour le ciment CEM III/C, il n'a pas été possible d'analyser la teneur en soufre total. En effet, pour des raisons encore inexpliquées, de nombreuses valeurs obtenues étaient aberrantes. Il est à noter que les mêmes gammes de calibration ont été utilisées pour chaque ciment. De plus, les deux raies habituellement analysées ont toujours donné les mêmes résultats. La seule différence observée provient du fait que de fortes variations de concentration ont été constatées entre deux échantillons : l'un acidifié et l'autre non, ce qui n'est pas le cas pour le ciment CEM III/A. Cette différence ne peut pas être due à la formation de sulfure d'hydrogène, qui est volatil. En effet, la concentration dans les solutions acidifiées n'était pas toujours inférieure aux échantillons non acidifiés.

À partir des concentrations mesurées dans le ciment CEM III/C, le couple d'oxydoréduction sulfate/sulfure est le seul à pouvoir expliquer les mesures de potentiel dans la solution. En effet, à partir de la loi de Nernst, le potentiel calculé est de - 592 mV (électrode Ag/AgCl) pour le ciment CEM III/C, ce qui est proche du potentiel mesuré. Concernant le ciment CEM III/A, les fluctuations du potentiel d'oxydoréduction rendent plus complexes les interprétations. Suivant les échéances, le couple redox serait soit le sulfate/sulfure, soit le sulfate/sulfite.

La RMN du silicium et de l'aluminium a permis d'estimer la quantité de C-S-H, d'hydrotalcite, d'ettringite et de phases AFm. Cependant, la quantification de ces deux dernières phases n'est pas parfaite, du fait de la difficulté à décomposer les spectres RMN. Il est remarquable qu'à long terme la quantité de C-S-H formés soit pratiquement la même, quel que soit le ciment.

La RMN nous a également permis de déterminer le degré d'hydratation des phases anhydres du clinker, mais aussi de mettre en évidence des vitesses d'hydratation très différentes suivant l'oxyde considéré dans les laitiers. Les parties sulfates et aluminates du laitier semblent être les plus réactives, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'il s'agit d'ions modificateurs de réseau. Les parties magnésium et silicium sont plus lentes à s'hydrater, ce qui peut sans doute être mis en relation avec la faible solubilité des silicates de magnésium.

En revanche, aucune information sur la quantité de calcium du laitier qui se dissout ne peut être déduite de ces analyses. Pour estimer cette quantité, nous avons utilisé un logiciel de spéciation, Phreeqc, avec lequel nous avons calculé l'assemblage de phases stables à chaque échéance. La quantité de CaO du laitier qui réagit, donnée d'entrée du calcul, a été ajustée pour obtenir la quantité de portlandite, donnée de sortie du calcul, identique avec celle mesurée par ATG. Les résultats ont mis en évidence une très forte réactivité de la partie calcium du laitier. Ces résultats sont à confirmer par une étude plus approfondie de la quantité de portlandite formée, du rapport Ca/Si des C-S-H et du degré de sursaturation de la solution par rapport à la portlandite.

L'analyse de la solution interstitielle a révélé la forte vitesse de dissolution des alcalins, ce qui explique les valeurs élevées de pH mesurées. La dissolution des sulfures semble quant à elle plus progressive. À l'heure actuelle, il n'est pas possible d'affirmer ou de réfuter la présence d'un minéral susceptible d'imposer la concentration en solution.

CHAPITRE IV. HYDRATATION ET PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

L'objectif de ce chapitre est de caractériser l'évolution des propriétés de transport en phase gazeuse et de tenter de relier leur évolution aux processus d'hydratation.

Le transport en phase gazeuse est très fortement influencé par la microstructure du matériau et son degré de saturation. C'est pourquoi, la première partie de ce rapport est dédiée à la caractérisation de la microstructure.

Dans la deuxième partie, l'étude porte sur le transfert en phase gazeuse. Celui-ci s'effectue en régime diffusif (transfert de matière sous gradient de concentration) et/ou advectif (transfert de matière sous gradient de pression).

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à relier les processus d'hydratation à la microstructure. Pour cela, des bilans volumiques des réactions d'hydratation sont réalisés. Différentes approches plus ou moins simplificatrices ont été testées dans le but de caractériser l'influence de ces réactions sur les résultats.

1. DESCRIPTION DE LA MICROSTRUCTURE

1.1 ÉVOLUTION DE LA POROSITE TOTALE

Plusieurs protocoles ont été utilisés pour déterminer la porosité totale (cf. Chapitre II, paragraphe 6) :

- porosité accessible à l'eau avec un séchage à 105 °C (Norme NF P18-459, 2010) ;
- porosité accessible à l'eau avec un séchage à 65 °C ;
- porosité accessible au mercure. L'hydratation est stoppée par échange de solvant (isopropanol). L'évaporation du solvant s'effectue sous vide.

La Figure 111, la Figure 112 et la Figure 113 présentent les résultats obtenus pour chacune des méthodes de séchage.

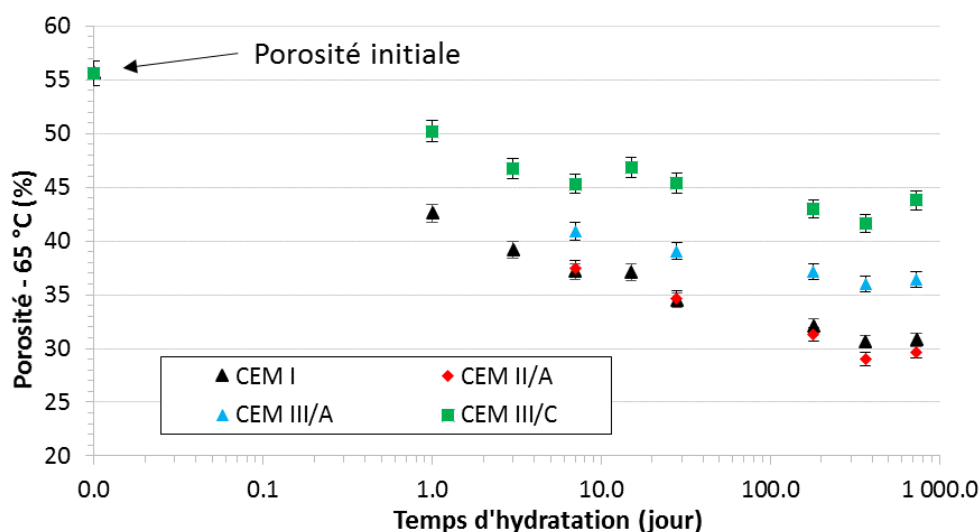


Figure 111 : Évolution au cours du temps de la porosité totale accessible à l'eau, mesurée après un séchage de 65 °C, pour toutes les pâtes de ciment.

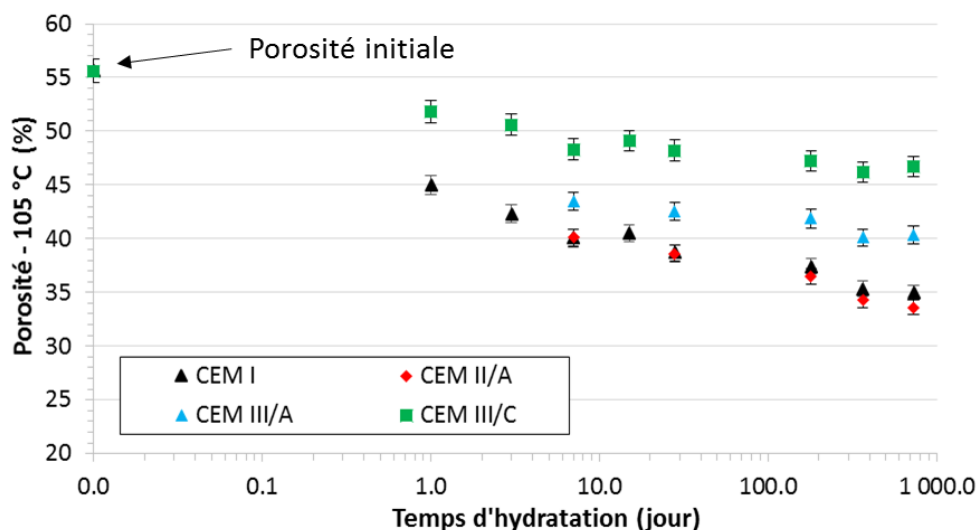


Figure 112 : Évolution au cours du temps de la porosité totale accessible à l'eau, mesurée après un séchage de 105 °C, pour toutes les pâtes de ciment.

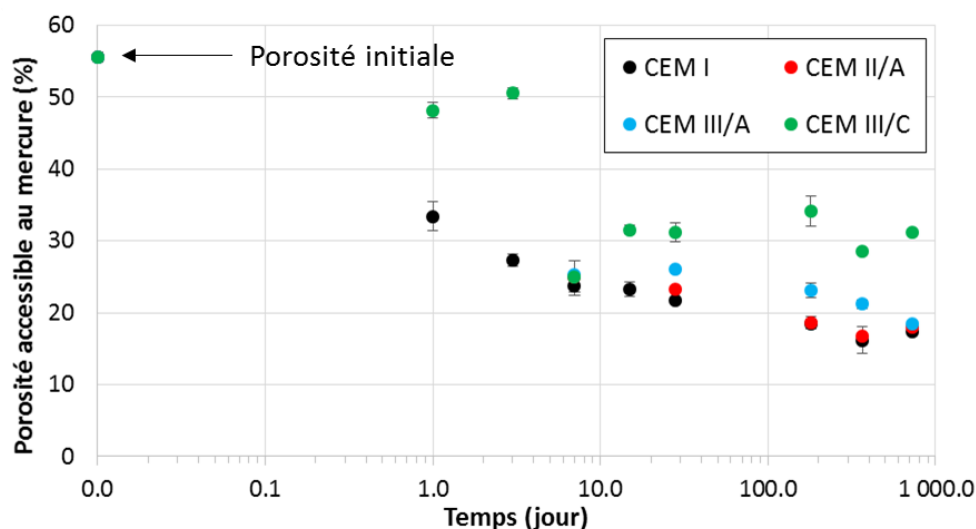


Figure 113 : Évolution au cours du temps de la porosité totale accessible au mercure pour toutes les pâtes de ciment.

Quels que soient le matériau et la méthode utilisés, la porosité totale accessible à l'eau diminue au cours du temps, du fait de la formation d'hydrates.

Les porosités des ciments CEM I et CEM II/A sont très proches. La teneur en laitier dans le ciment CEM II/A est probablement trop faible pour avoir une influence sur la porosité. Pour de plus fortes teneurs en laitier (ciment CEM III/A et CEM III/C), la porosité est plus importante, ce qui est principalement dû au plus faible degré d'hydratation de ces matériaux.

Il est possible d'observer une augmentation de la porosité, quelle que soit la méthode, entre 1 an et 2 ans ce qui n'est théoriquement pas possible. Cette diminution est probablement due à un problème lors de la cure.

La Figure 114 illustre l'évolution de la porosité en fonction du degré global d'hydratation. Ce dernier est déduit des essais RMN et du modèle d'hydratation (cf. Chapitre III).

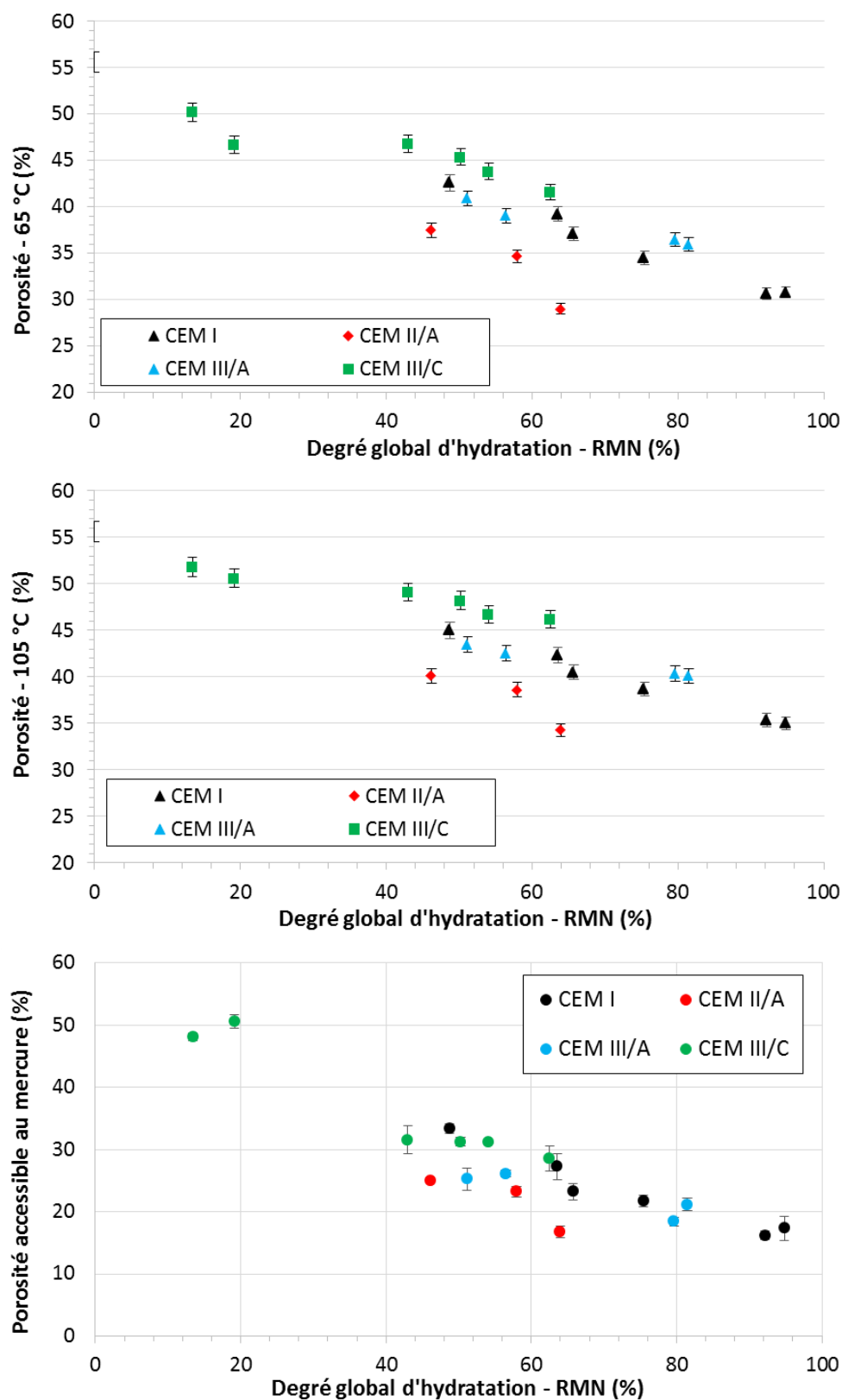


Figure 114 : Évolution de la porosité totale accessible à l'eau, mesurée après un séchage de 65 °C et 105 °C, et au mercure en fonction du degré global d'hydratation.

On constate que la porosité totale des matériaux est similaire pour un même degré d'hydratation. Il semblerait cependant que, mis à part le ciment CEM II/A dont la détermination du degré d'hydratation est délicate du fait de sa faible teneur en laitier, la porosité augmente avec l'ajout de laitier.

Il est difficile de trouver dans la littérature des résultats obtenus avec les mêmes protocoles (méthodes de séchage) et paramètres matériaux (e/c, composition). Pour un ciment Portland hydraté 3 mois, Drouet (Drouet, 2010) obtient une porosité de 38,5 %, avec un séchage à 105 °C et un rapport e/c de 0,45. Les résultats recueillis semblent donc cohérents avec ce qu'il est possible de trouver dans la littérature.

La Figure 115 compare les trois méthodes de séchage utilisées pour mesurer la porosité totale accessible à l'eau.

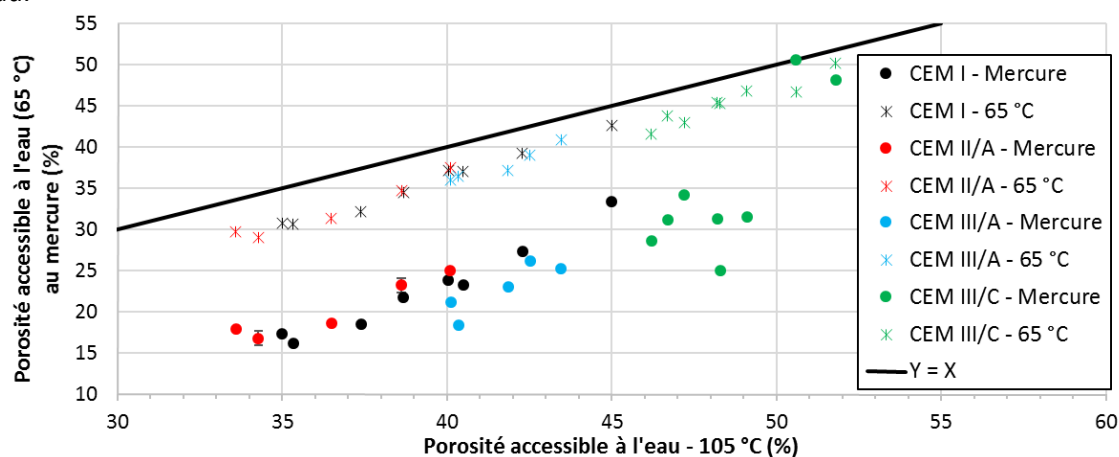


Figure 115 : Comparaison des mesures de porosité obtenues après un séchage de 65 °C et 105 °C.

La porosité totale accessible à l'eau et au mercure varie de façon similaire, quel que soit le protocole de mesure. Cependant, les données obtenues avec un séchage à 105 °C sont systématiquement supérieures aux deux autres méthodes (de 5 % pour la porosité accessible à l'eau avec un séchage à 65 °C, et de 50 % pour la porosité accessible au mercure). Ces écarts proviennent :

- de l'évaporation de l'eau contenue dans l'ettringite et les C-S-H à 105 °C (cf. Chapitre II, paragraphe 4.2) ;
- dans le cas de la porosité à l'eau obtenue par un séchage à 65 °C, d'une quantité d'eau évaporée moins importante qu'à 105 °C (Klemm, 1998 ; Ramachandran *et al.*, 2002 ; Zhou et Glasser, 2001) ;
- pour les essais de porosimétrie à intrusion, d'une pression insuffisante pour faire pénétrer le mercure dans les nanopores (Diamond, 2000).

Il est possible de noter que plus la porosité est grande (moins le matériau est hydraté), plus l'écart entre les méthodes est faible. Ceci est probablement dû au fait que :

- il y a moins d'hydrates. La différence de perte de masse entre un séchage à 65 °C et à 105 °C est donc moins importante ;
- la taille des pores est plus grande aux courtes échéances, ce qui permet au mercure de pénétrer un plus grand volume de pores. De plus, selon la loi de Kelvin-Laplace, plus la taille des pores est importante, moins il faut fournir d'énergie pour faire évaporer l'eau.

Il est à noter que, lorsque les échantillons (utilisés pour les mesures des propriétés de transport) sont séchés en imposant une humidité relative de 3 % (avec du gel de silice), la porosité de ces matériaux est comparable à ceux qui ont été séchés à 65 °C. Par exemple, la porosité des pâtes de ciment CEM I et CEM III/C hydratées 1 an est de 30,6 % et 40,6 % avec un séchage à 65 °C et de 30,7 % et 40,5% avec une humidité relative de 3 %.

Même si des écarts existent entre les différentes méthodes du fait de biais expérimentaux, l'évolution de la porosité globale est quant à elle similaire, ce qui permet de s'assurer de la cohérence des résultats. Il n'existe pas de mesure absolue de la porosité. La mesure de cette dernière est toujours dépendante de la définition de l'état sec (65 °C, 105 °C, sous vide...) et de la méthode de séchage. La mise en œuvre d'un protocole spécifique permet néanmoins d'étudier les évolutions de la porosité (qui sont similaires entre les méthodes) en fonction du temps d'hydratation et du type de ciment.

1.2 DISTRIBUTION DE LA TAILLE DES PORES

1.2.1 Analyse de la distribution de tailles d'entrée de pores par porosimétrie à intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion de mercure permet de caractériser la distribution de tailles d'entrée des pores. Les résultats pour le ciment CEM I, CEM II/A, CEM III/A et CEM III/C sont présentés dans la Figure 116, Figure 117, Figure 118 et Figure 119.

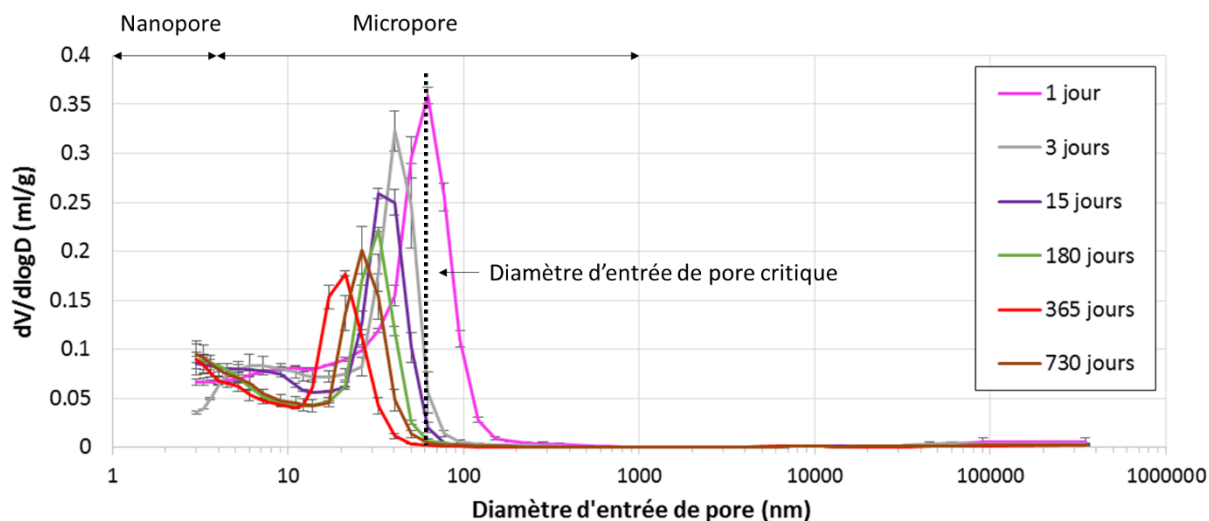


Figure 116 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM I.

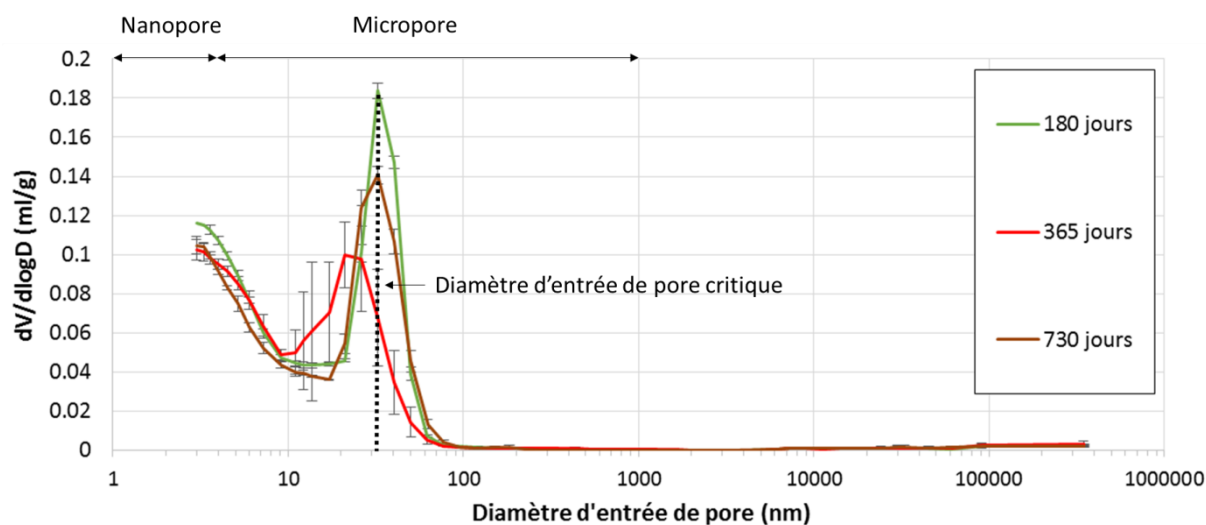


Figure 117 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM II/A.

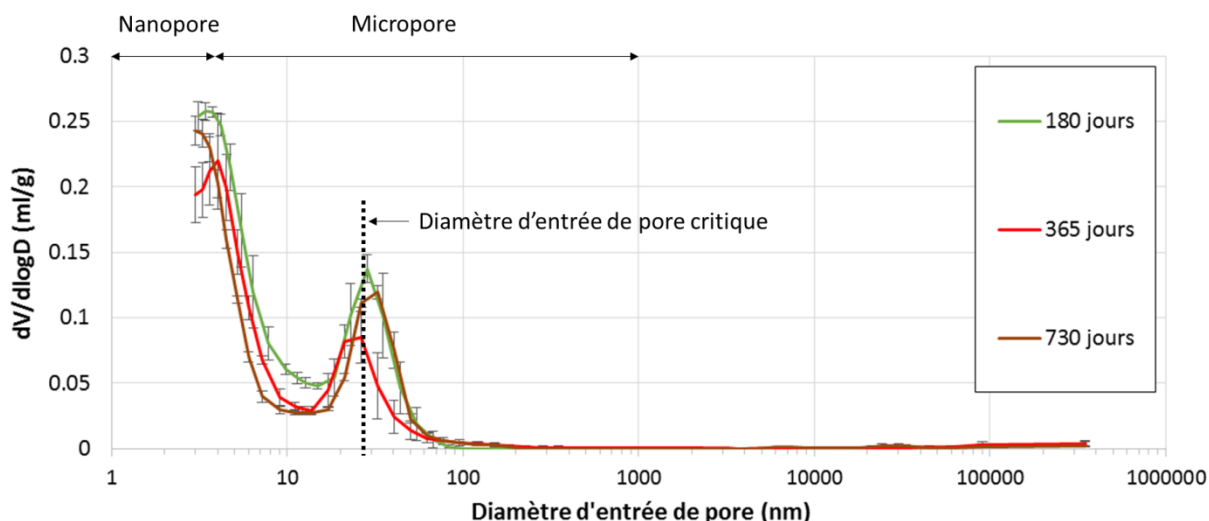


Figure 118 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM III/A.

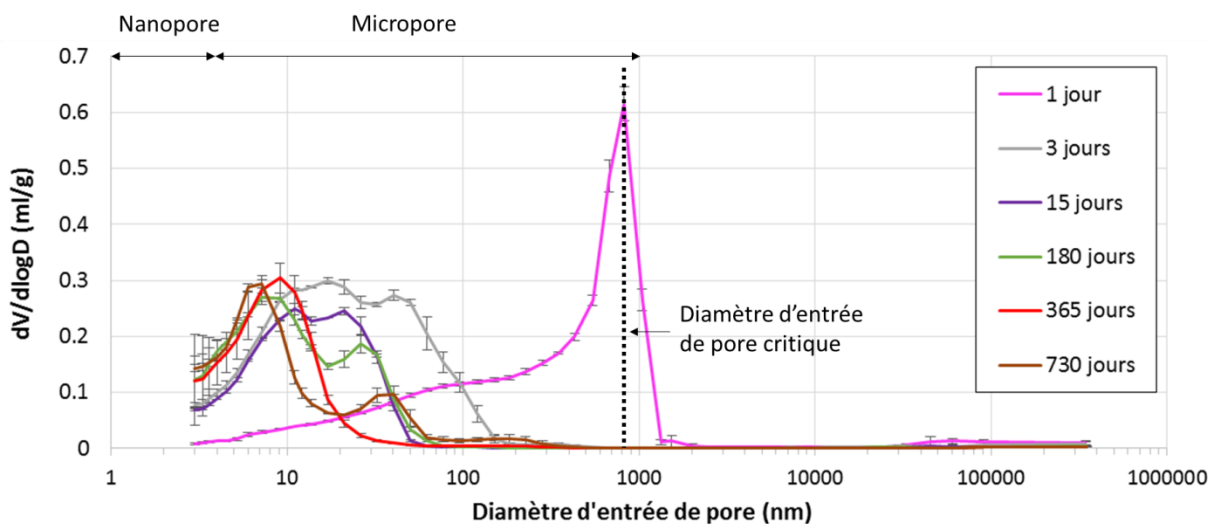


Figure 119 : Évolution de la distribution de tailles d'entrée de pores pour du ciment CEM III/C.

La pâte de ciment CEM I est caractérisée par une importante quantité de pores dont le diamètre d'entrée est compris entre 10 et 100 nm. Le volume de mercure injecté dans ces pores et leur diamètre d'entrée critique (point d'inflexion de la courbe de volume de mercure cumulé injecté en fonction du diamètre de pore investi) diminuent au cours du temps. En effet, à 1 jour d'hydratation, le diamètre d'entrée des pores capillaires est de 60 nm alors que, pour 1 an, ce diamètre est de 20 nm. Les pores dont le diamètre d'entrée est de l'ordre du nanomètre (pores généralement attribués aux C-S-H) ne sont pas observables, puisqu'aucun pic n'est visible en dessous de 3 nm. Il n'est pas possible de caractériser des pores plus fins avec la porosimétrie à intrusion de mercure.

Dans le cas de la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 jour, une importante porosité, dont le diamètre d'entrée est de 820 nm, est visible. Après 1 jour d'hydratation, la distribution de tailles d'entrée de pore est très différente. En effet, deux populations de tailles de pore sont observables :

- la première est comprise entre 25 nm et 40 nm (diamètre d'entrée critique de pores), ce qui correspond aux pores capillaires (comme pour le ciment CEM I) ;
- la deuxième est comprise entre 7 nm et 15 nm (diamètre critique d'entrée de pores). Cette porosité est probablement imputable à la formation des C-S-H.

Le comportement singulier de l'échantillon hydraté 1 jour est probablement dû au très faible degré d'hydratation de la pâte. En effet, celle-ci était friable à mains nues.

La Figure 120 compare le diamètre d'entrée critique des pores capillaires et des nanopores accessibles au mercure. Il est à noter que les courbes de porosimétrie à intrusion de mercure, d'où sont tirées les valeurs, sont en annexe 6.

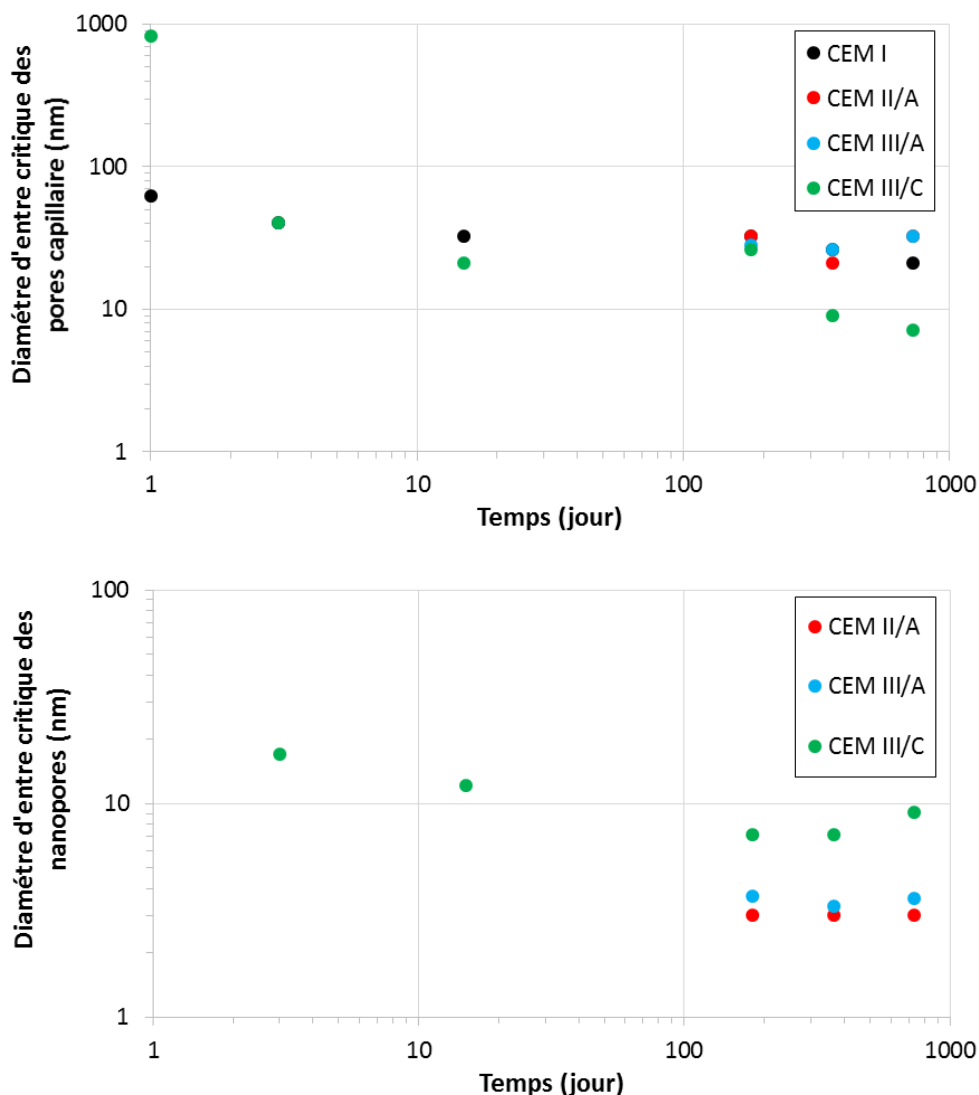


Figure 120 : Évolution des diamètres d'entrée critique des pores capillaires et des nanopores au cours de l'hydratation des matériaux.

On constate une diminution du diamètre d'entrée critique des nanopores au cours du temps d'hydratation, ce qui est dû au comblement progressif de la porosité. De plus, le diamètre d'entrée critique des nanopores augmente avec la teneur en laitier (CEM III/A à 1 an : 4 nm ; CEM III/C à 1 an : 9 nm). Pour rappel, cette porosité est attribuable à la formation des C-S-H. Or il a été vu précédemment que la quantité des C-S-H entre les différents ciments était équivalente pour une échéance donnée (cf. Chapitre III, paragraphe 2.3.2.4). Ce constat laisse penser que la microstructure des C-S-H est différente selon la teneur en laitier.

La taille d'entrée critique des pores capillaires des ciments CEM II/A et CEM III/A est similaire au CEM I. Celle du ciment CEM III/C est également équivalente au CEM I entre 3 jours et 180 jours. Au-delà, le diamètre d'entrée critique des pores est plus faible pour le ciment CEM III/C.

Cette proximité des diamètres d'entrée critique des pores capillaires est surprenante, dans la mesure où plusieurs études mettent en évidence un affinement des pores (et donc du diamètre d'entrée) lorsque la teneur en laitier augmente (Berodier et Scrivener, 2015 ; Canut, 2011). Il se pourrait cependant que le diamètre d'entrée critique des pores capillaires ne soit pas la grandeur la plus pertinente pour rendre compte de l'influence du laitier sur la porosité.

La Figure 121 et la Figure 122 illustre l'évolution de la porosité due aux pores accessibles au mercure, dont le diamètre d'entrée varie de 3 à 13 nm (appelé « nanoporosité ») et de 13 nm à 300 µm (appelé « porosité capillaire »).

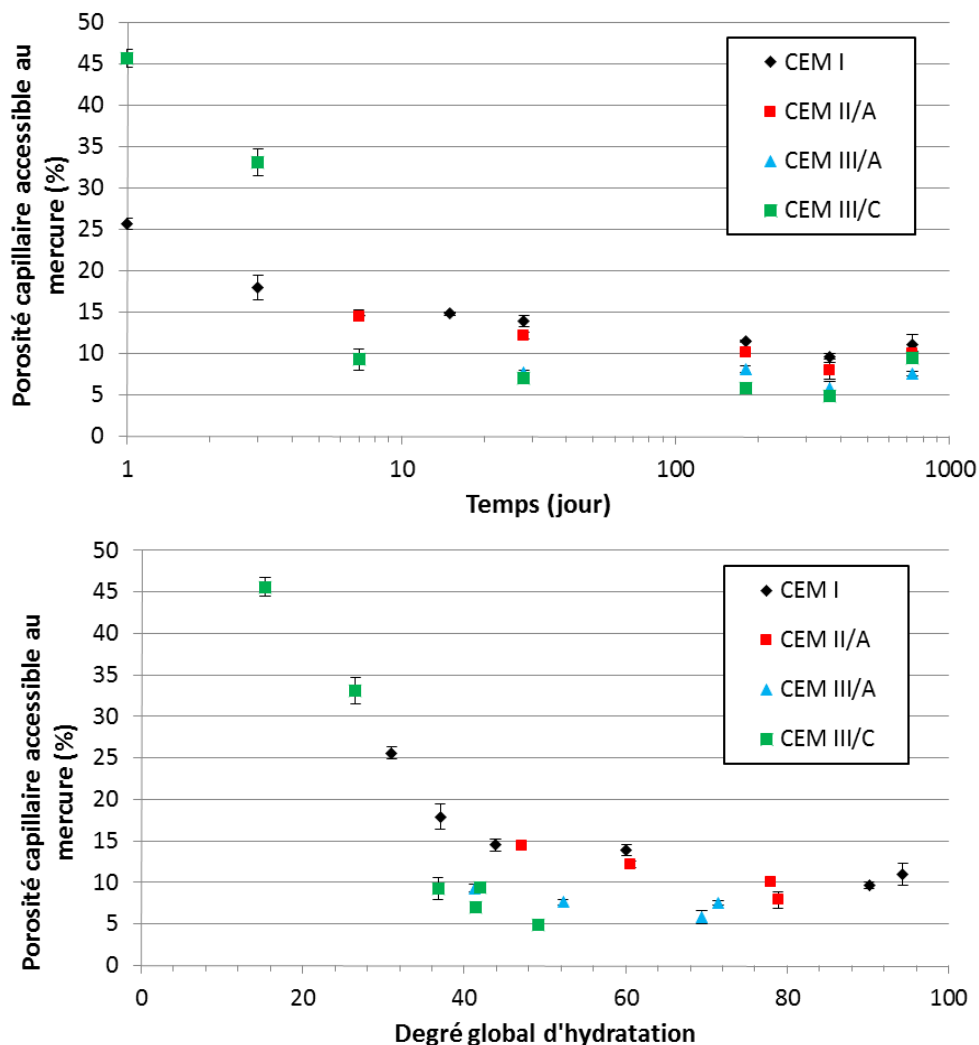


Figure 121 : Évolution de la porosité capillaire accessible au mercure au cours du temps, et du degré global d'hydratation. Le terme « porosité capillaire » correspond au volume de mercure, ramené au volume d'échantillon ayant pénétré dans les pores de 13 nm à 300 µm.

Quelle que soit la pâte de ciment, la porosité dite « capillaire » diminue au cours de l'hydratation, à l'inverse de la nanoporosité accessible au mercure, ce qui est dû à la précipitation d'hydrates et à la formation des C-S-H.

Mis à part les temps d'hydratation de 1 et 3 jours, la porosimétrie à intrusion de mercure ne permet pas de mettre en évidence l'influence de la teneur en laitier sur la porosité capillaire pour une échéance donnée, qui est comprise entre 5 % et 15 % dès 7 jours d'hydratation. Cependant, pour un même degré d'hydratation, une diminution de la porosité capillaire accessible au mercure est constatée pour les ciments au laitier (pour un temps d'hydratation de 1 an, 10 % pour le ciment CEM I contre 5 % pour le ciment CEM III/C).

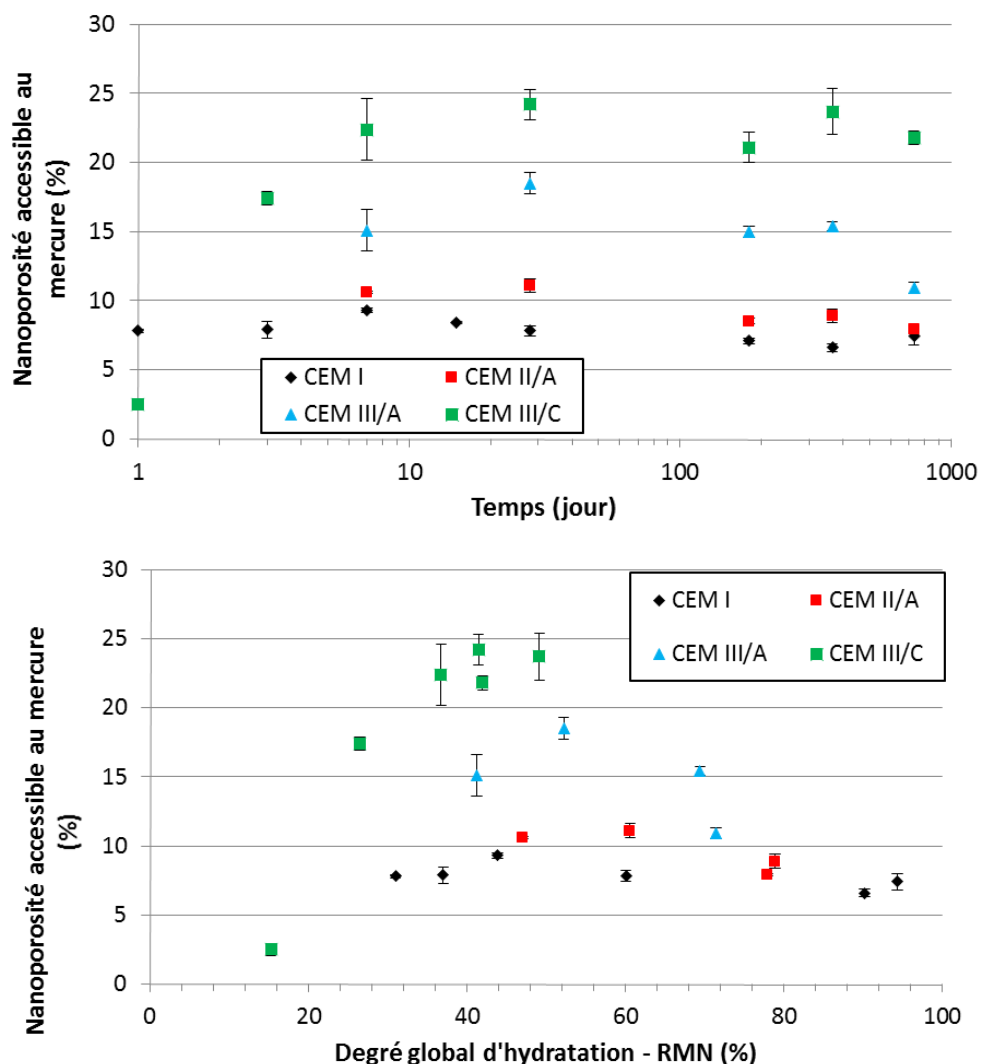


Figure 122 : Évolution de la nanoporosité accessible au mercure au cours du temps, et du degré global d'hydratation. Le terme « nanoporosité » correspond au volume de mercure, ramené au volume d'échantillon ayant pénétré dans les pores de 3 à 13 nm.

La nanoporosité accessible au mercure, liée au C-S-H, est d'environ 10 % tout au long de l'hydratation pour les pâtes de ciment CEM I et CEM II/A. Le volume de mercure introduit dans les pores dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre augmente avec l'ajout de laitier pour une même échéance ou un même degré global d'hydratation. En effet, la « nanoporosité » est de 23 % pour la pâte de ciment CEM III/C hydraté 2 ans. Cette plus grande nanoporosité peut s'expliquer :

- par une densité des C-S-H plus faible ;
- par une quantité de C-S-H plus importante dans les ciments au laitier pour un même degré d'hydratation.

1.2.2 Analyse de la distribution porale par balance de sorption

Les essais de désorption permettent de caractériser la distribution de tailles de pores entre 1 nm et 20 nm (cf. Chapitre II, paragraphe 6.2.1). La Figure 123 illustre la distribution de tailles de pores obtenue pour les pâtes de ciment CEM I et CEM III/C au cours de leur hydratation.

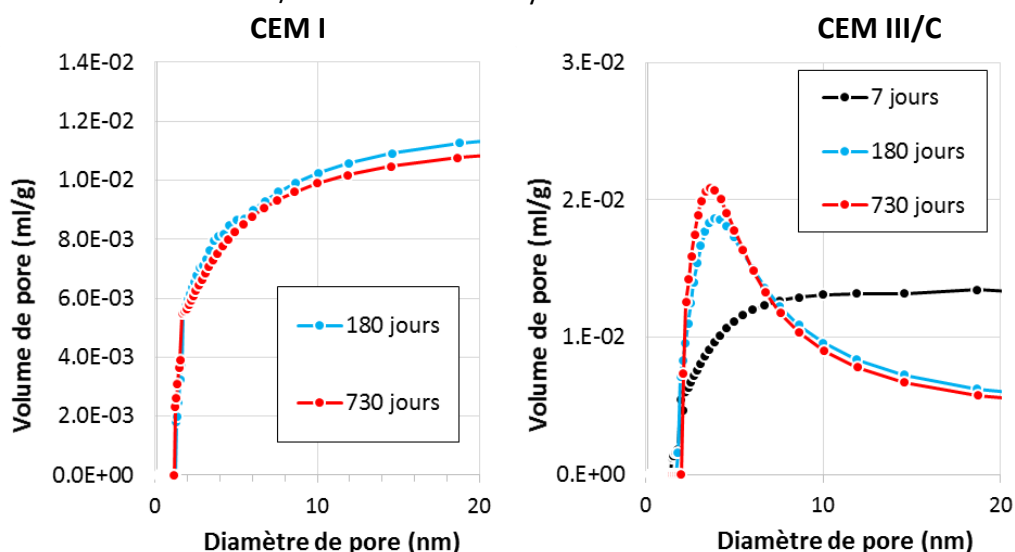


Figure 123 : Évolution de la distribution de tailles de pores pour les pâtes de ciment CEM I et CEM III/C.

La distribution de tailles de pores est similaire pour la pâte de ciment CEM I hydratée 6 mois et 2 ans, ce qui est dû au fait que ce ciment est déjà presque totalement hydraté à 6 mois. Pour le CEM III/C en revanche, il est possible de noter une augmentation de la nanoporosité.

L'ensemble de ces observations est donc en adéquation avec les essais de porosimétrie à intrusion de mercure. Il est toutefois à noter que le diamètre critique des nanopores est moins important avec la porosimétrie par désorption. En effet, à 6 mois, le diamètre critique des nanopores est de 3 nm pour la porosimétrie par désorption contre 8 nm pour la porosimétrie à intrusion de mercure. Cette différence est sans doute due aux artefacts de mesure liée à la porosimétrie à intrusion de mercure (Diamond, 2000) :

- cette méthode permet de caractériser uniquement le diamètre d'entrée des pores ;
- pour caractériser la nanoporosité, la pression exercée par le mercure sur l'échantillon doit être supérieure à 130 Mpa, ce qui est suffisant pour casser la paroi des pores.

La Figure 124 compare la distribution porale des différentes pâtes pour quelques échéances.

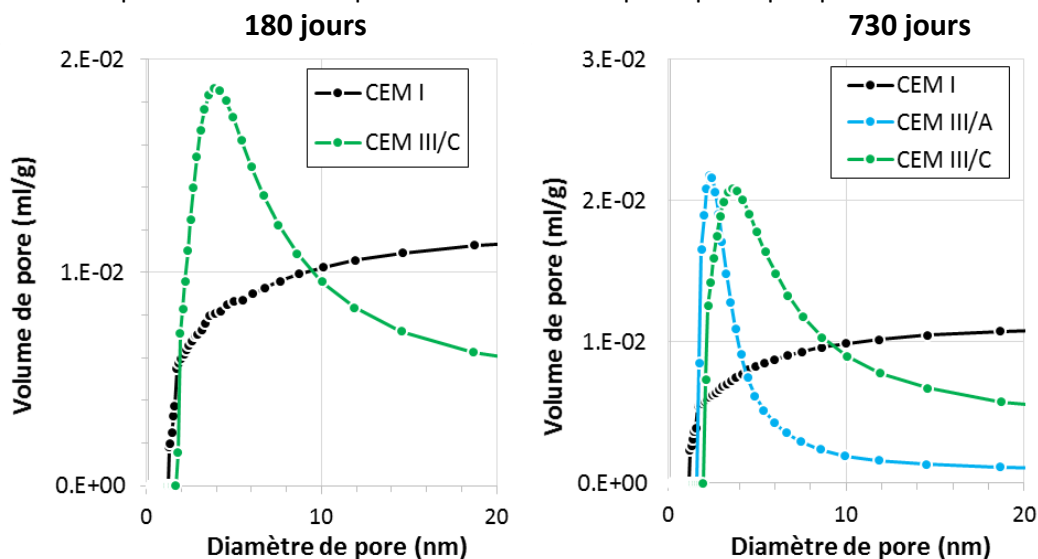


Figure 124 : Comparaison de la distribution de tailles de pores des pâtes de ciment CEM I, CEM III/A et CEM III/C hydratée 6 mois et 2 ans.

Les ciments au laitier sont caractérisés par un plus grand volume de nanopore (celui du ciment CEM I est peu visible). Ce volume est d'autant plus grand que la teneur en laitier est élevée (la surface développée par le CEM III/C est supérieure à celle du CEM III/A, qui est elle-même supérieure à celui du CEM I à 2 ans). Il est également à noter que le diamètre de ces nanopores semble augmenter avec la teneur en laitier, ce qui rejoint les précédentes conclusions. En effet, le diamètre des nanopores du ciment CEM III/C (entre 2 et 8 nm) est nettement plus étendu que celui du ciment CEM III/A (entre 2 et 4 nm).

1.3 SURFACE SPÉCIFIQUE

La surface spécifique développée par le ciment et les hydrates peut être estimée à partir des essais de porosimétrie par désorption d'eau et intrusion de mercure. La Figure 125 et Figure 126 illustrent les résultats obtenus pour les deux techniques d'analyses.

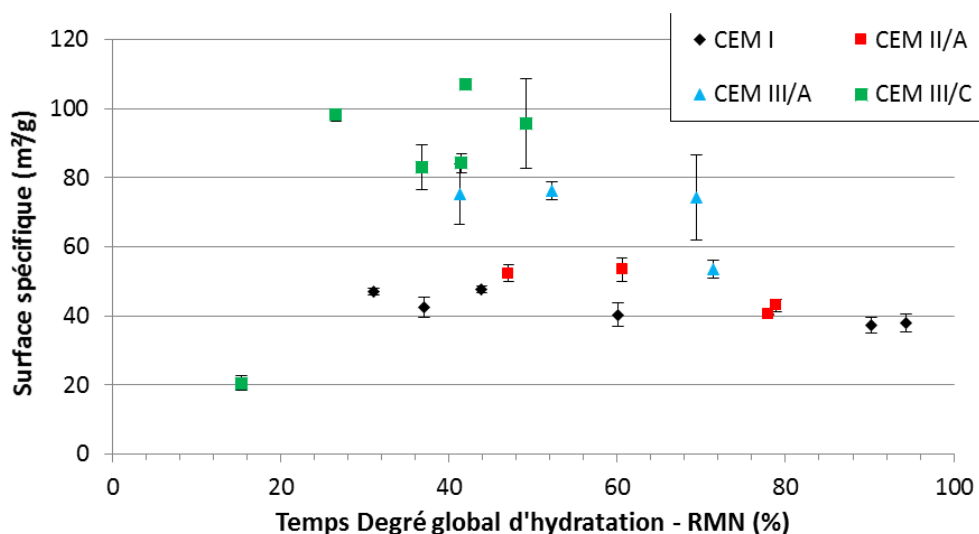


Figure 125 : Évolution de la surface spécifique déterminée par porosimétrie à intrusion de mercure.

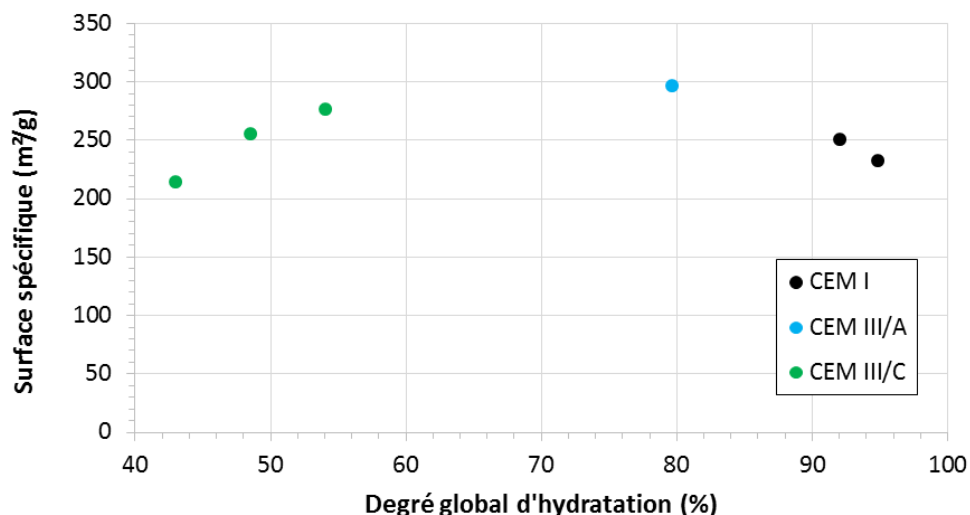


Figure 126 : Évolution de la surface spécifique déterminée par essai de désorption.

La surface spécifique accessible au mercure des pâtes de ciment est relativement constante au cours de l'hydratation. En effet, elle est comprise entre 40 m²/g et 50 m²/g pour les pâtes de ciment CEM I et CEM II/A. Cette surface augmente pour des teneurs en laitier plus importantes : 80 m²/g pour le ciment CEM III/A hydraté 50 % et 100 m²/g pour le ciment CEM III/C ayant le même taux d'hydratation. Cette observation est due à l'augmentation du volume nanoporeux avec la teneur en laitier observée précédemment.

Les faibles variations de surface spécifique en fonction du degré d'hydratation sont cohérentes avec les résultats de Jennings (Jennings, 2000) puisque, dès 1 jour d'hydratation, la surface spécifique n'évolue quasiment plus. Ce constat s'explique par la diminution de la taille des pores et également par le fait que la porosimétrie à intrusion de mercure ne permet d'accéder qu'aux pores les plus fins.

De plus, les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature puisque la surface spécifique accessible au mercure d'une pâte de ciment varie de 10 à 70 m²/g (Jennings et Tennis, 1994 ; Thomas *et al.*, 1999).

Il semblerait que la surface spécifique du ciment CEM I, déterminée par porosimétrie par désorption, diminuerait avec un degré global d'hydratation entre 91 % et 95 %. Cependant cette diminution est probablement due à la variabilité de la mesure et à l'hétérogénéité du matériau. Concernant le ciment CEM III/C, la surface spécifique augmente de façon continue pour atteindre 254 m²/g (contre 232 m²/g pour le ciment CEM I) pour un degré global d'hydratation de 54 %.

En se basant sur l'évolution de la surface spécifique des différents ciments, il semble possible de dire que, pour un même degré d'hydratation, la surface spécifique est d'autant plus importante que la teneur en laitier est grande, ce qui rejoint les précédentes conclusions.

Les résultats obtenus par porosimétrie par désorption sont supérieurs à ceux obtenus par porosimétrie à intrusion de mercure, ce qui est dû au fait que le mercure ne pénètre pas dans la nanoporosité. Thomas *et al.* obtenaient une surface spécifique du même ordre de grandeur (200 m²/g) pour des pâtes de ciment Portland hydratées 44 jours (Litvan, 1976 ; Thomas, Hsieh et Jennings, 1996 ; Thomas *et al.*, 1999).

1.4 DEGRÉ DE CONNECTIVITÉ

L'évolution du degré de connectivité des pores a également été étudiée au cours de l'hydratation des matériaux cimentaires. Pour rappel, ce degré est déduit des essais de porosimétrie à intrusion de mercure (Chapitre II, paragraphe 6.2.2). Les résultats sont illustrés dans la Figure 127 et la Figure 128.

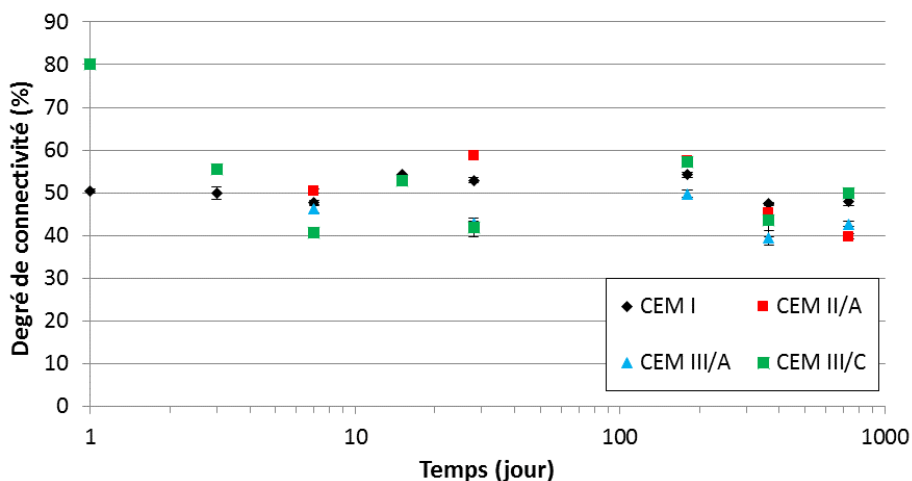


Figure 127 : Évolution du degré de connectivité des pores des différentes pâtes de ciment au cours du temps.

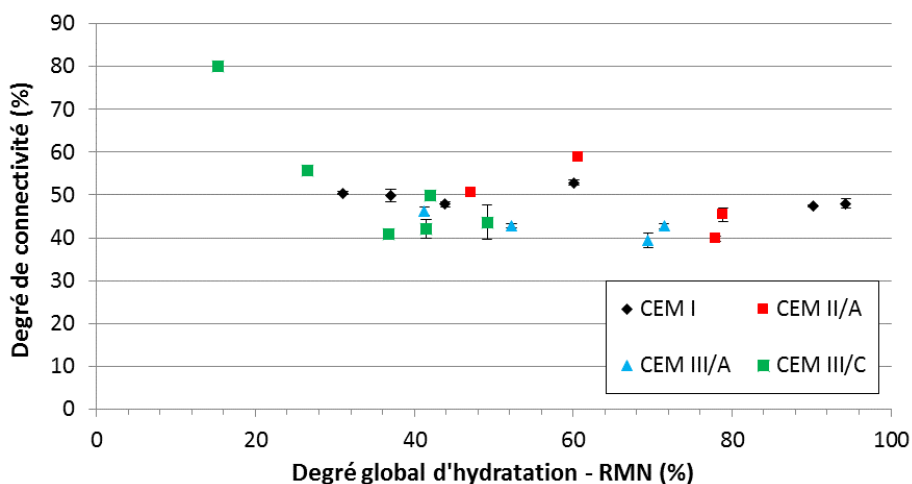


Figure 128 : Évolution du degré de connectivité des pores des différentes pâtes de ciment en fonction du degré global d'hydratation déterminé RMN.

En théorie, plus le degré de connectivité des pores est important, plus ils sont connectés. Mise à part la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 jour, le degré de connectivité est stable dans le temps. Les valeurs mesurées varient de 40 % à 60 %, ce qui est cohérent avec la thèse d'Auroy (Auroy, 2014). Il n'est pas possible de mettre en évidence un effet du laitier sur cette grandeur. Ce résultat est cependant à prendre avec précaution, dans la mesure où les essais de porosimétrie au mercure ne permettent d'obtenir qu'une indication sur le degré de connectivité.

Pour la pâte de ciment CEM III/C hydraté 1 jour, la forte valeur mesurée (80 %) est probablement due à l'importante microporosité mise en évidence dans le paragraphe 1.2.1.

Du fait des faibles variations observées, cette grandeur ne semble pas être pertinente pour caractériser la microstructure.

La porosité du ciment CEM I est nettement plus faible que pour les ciments au laitier car ceux-ci sont moins hydratés. Pour un même degré d'hydratation, il a été constaté que le diamètre d'entrée des pores capillaires était le même, quel que soit le ciment. Cela dit, la porosité capillaire accessible au mercure diminue avec l'ajout de laitier.

Il a également été démontré que l'ajout de laitier provoque une augmentation du diamètre d'entrée critique des nanopores et du volume nanoporeux. Cette augmentation est probablement due à une quantité de C-S-H plus importante et à une densité plus faible de ces phases.

La surface spécifique augmente avec la teneur en laitier, ce qui est cohérent avec la plus grande nanoporosité accessible au mercure dans les ciments au laitier.

Le degré de connectivité des pores, déterminé par porosimétrie à intrusion de mercure, ne semble pas une grandeur pertinente dans notre étude, dans la mesure où elle n'évolue que très peu au cours du temps et en fonction de la teneur en laitier.

2. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DE TRANSPORT

Le coefficient de diffusion effectif et la perméabilité intrinsèque du matériau ont été mesurés pour les quatre matériaux hydratés à 28 jours, 180 jours et 365 jours.

Pour rappel, il a été choisi de sécher les matériaux en imposant une humidité relative de 3 % avec du gel de silice (le risque de fissuration des échantillons avec le séchage en four a été jugé plus important). Les variations des propriétés de transport observées dans les pâtes de ciment seront donc uniquement dues à leur différence de microstructure (précédemment caractérisée).

2.1 ÉVOLUTION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION EFFECTIF

L'évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote, en fonction du temps de cure et du degré global d'hydratation, est illustrée dans la Figure 129 pour tous les ciments étudiés.

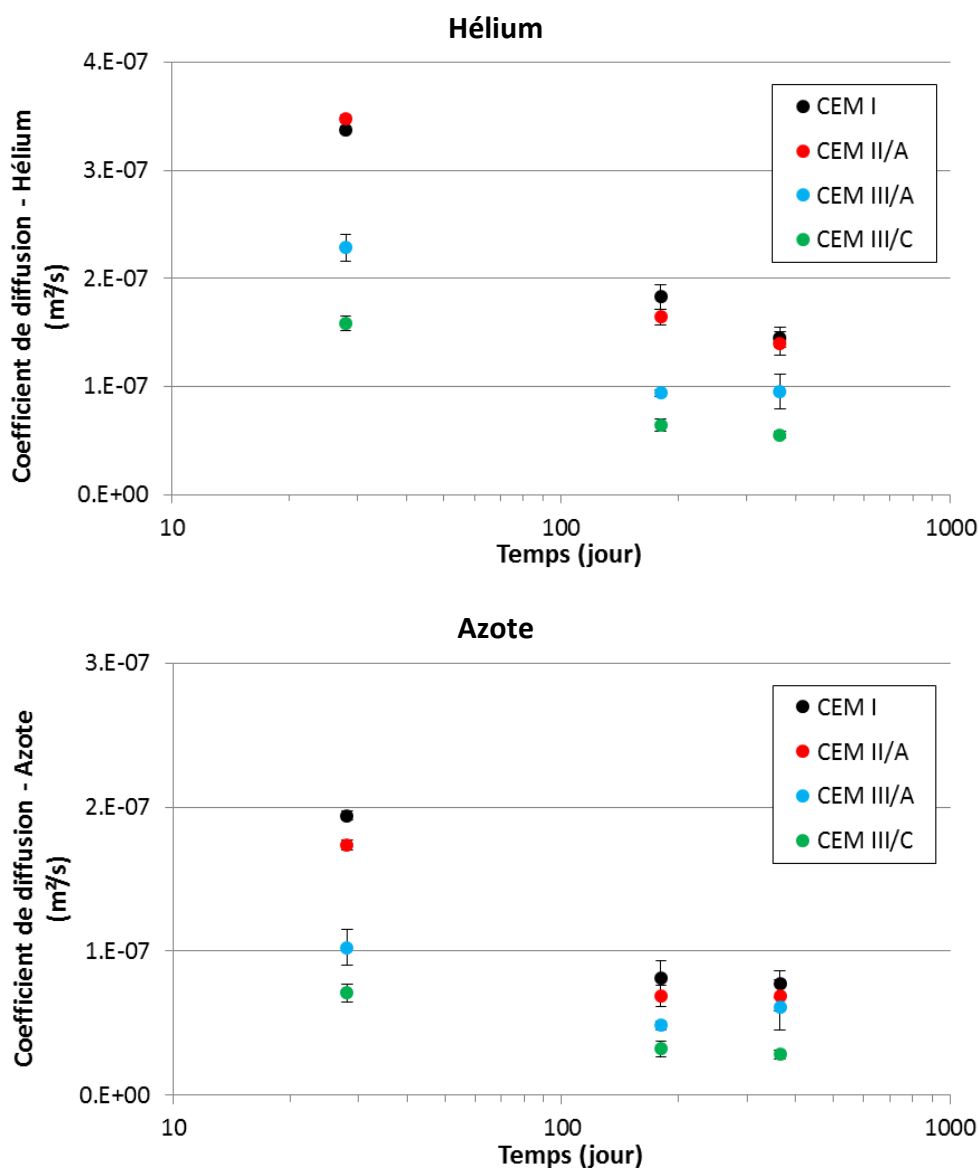


Figure 129 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote en fonction du temps.

Le coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote diminue au cours du temps. En effet, le coefficient de diffusion effectif à l'hélium passe, pour la pâte de ciment CEM I, de $3,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ à $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. La diminution de ce coefficient est due à la densification du matériau. Il n'est pas possible de comparer ces valeurs avec celles de la littérature, car cette grandeur dépend très fortement de la structure du matériau et du gaz étudiés. Par exemple, Wong *et al.* ont obtenu un coefficient de diffusion effectif à l'oxygène de l'ordre de $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ pour une pâte de ciment au laitier (67 %) séchée (en imposant une humidité relative de 3 % avec du gel de silice) ayant une porosité de 44 % (Wong *et al.*, 2007). Ce résultat est comparable avec la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an dont la porosité est de 45 % (l'oxygène étant légèrement moins diffusif que l'azote). Vu (Vu, 2009) obtient quant à lui un coefficient de diffusion effectif à l'hydrogène de $3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ pour une pâte de ciment CEM I ayant une porosité de 35 % et séchée selon le même protocole que Wong et cette étude. Ce résultat est également comparable à la pâte de ciment CEM I hydratée 1 mois (dont la porosité est de 35 %) dans la mesure où l'hydrogène est plus diffusif que l'hélium.

La Figure 130 compare l'évolution des coefficients de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote.

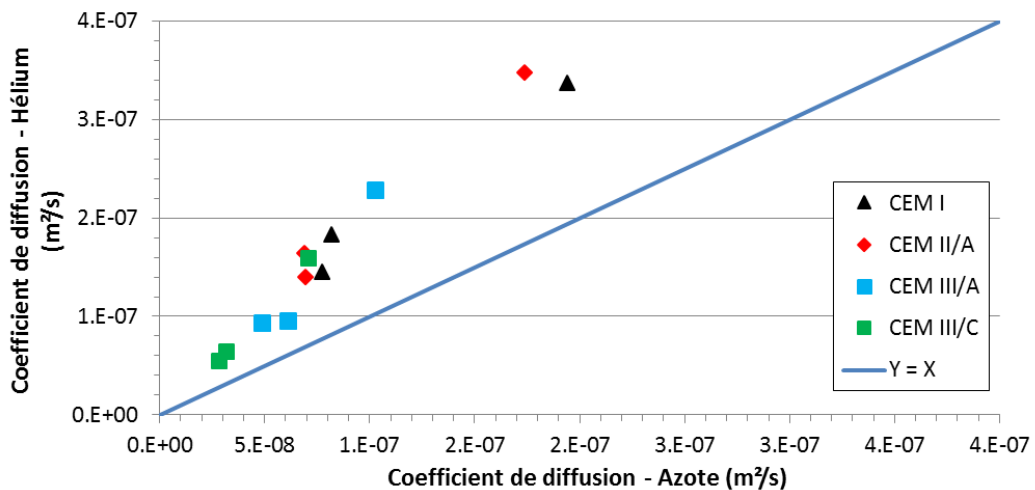


Figure 130 : Comparaison de l'évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et à l'azote.

Les coefficients de diffusion effectif à l'hélium sont systématiquement plus importants que ceux à l'azote. Il est à noter que plus le coefficient de diffusion effectif est important pour l'hélium, plus l'écart l'est également entre les deux gaz. Cet écart est dû à la plus petite taille de la molécule d'hélium (0,315 nm de diamètre pour l'azote et 0,140 nm pour l'hélium).

La Figure 131 illustre l'effet du laitier sur le coefficient de diffusion effectif.

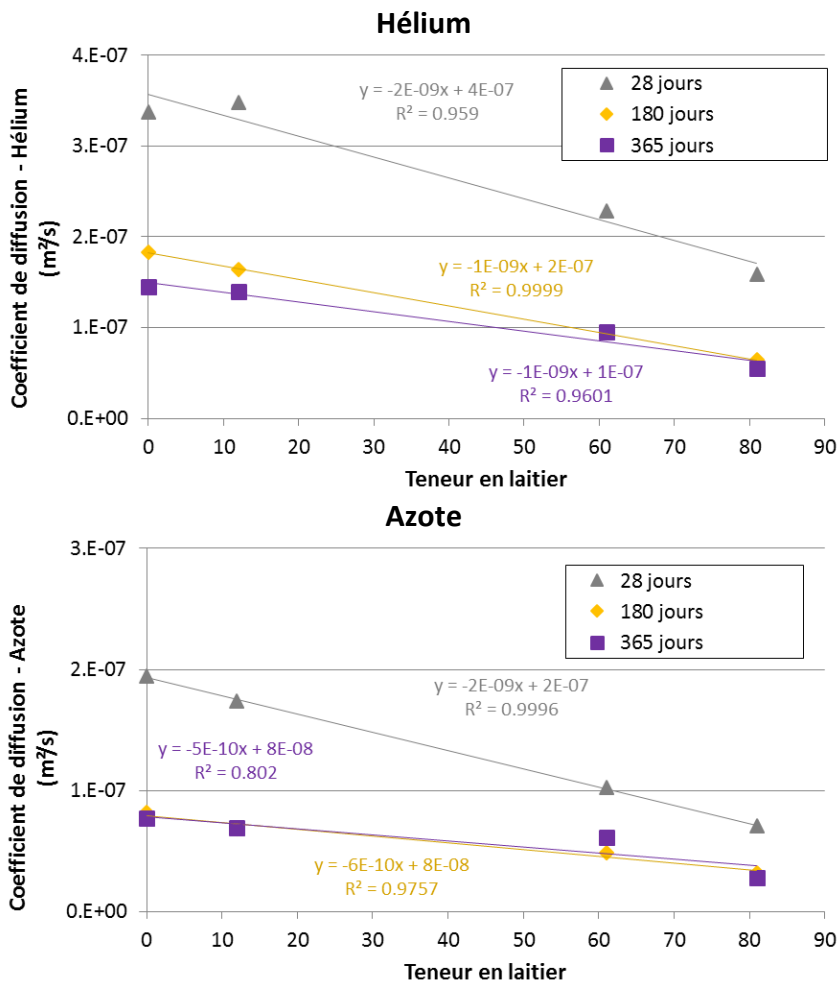


Figure 131 : Évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la teneur en laitier pour plusieurs échéances.

L'ajout de laitier a pour conséquence de diminuer le coefficient de diffusion effectif qui est à 1 an, avec l'hélium, de $1,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le ciment CEM I et de $0,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ pour le ciment CEM III/C. Cette évolution semble linéaire avec la teneur en laitier, quelle que soit l'échéance.

Pour comprendre l'effet du laitier, l'évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium est comparée à la porosité totale, la porosité capillaire et la surface spécifique accessibles au mercure (Figure 132).

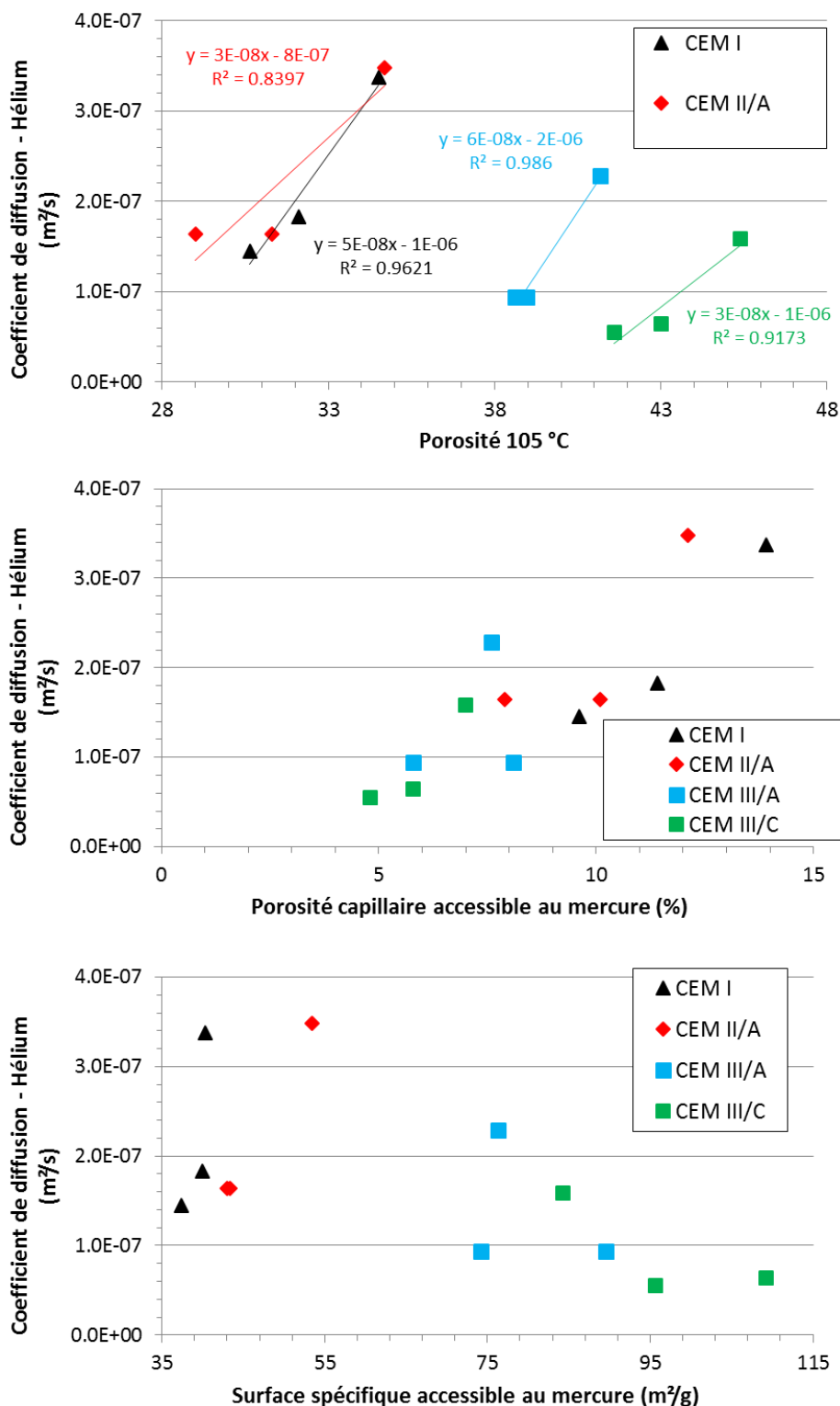


Figure 132 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium en fonction de la porosité mesurée à 105 °C, de la porosité capillaire et de la surface spécifique accessibles au mercure pour les quatre pâtes de ciment.

Malgré le nombre réduit d'analyses, il semble pouvoir être mis en évidence une relation linéaire entre le coefficient de diffusion effectif et la porosité totale pour un même matériau. Cette diminution est due au comblement progressif de la porosité et, en particulier, de la porosité capillaire. Des résultats comparables peuvent être mis en évidence dans la littérature :

- Vu (Vu, 2009) trouve une relation linéaire entre la porosité totale d'une pâte de ciment CEM I (dont le rapport e/c varie) et le coefficient de diffusion effectif ;
- Wong (Wong *et al.*, 2006) met en évidence une relation linéaire entre le coefficient de diffusion effectif à l'oxygène et la porosité capillaire mesurée par analyse d'images MEB (le diamètre minimal qu'il est possible de mesurer est de 0,22 μm) pour un même matériau ayant différent e/c.

Cette constatation met en évidence que le transport diffusif s'effectue principalement dans les pores capillaires. C'est ce qui explique le fait que la surface spécifique accessible au mercure ne semble pas être reliée à l'évolution du coefficient de diffusion effectif car cette grandeur est caractéristique de la nanoporosité.

Il est cependant à noter que la relation entre la porosité totale (ou capillaire accessible au mercure) n'est probablement pas linéaire sur toute la gamme de porosité, dans la mesure où :

- le coefficient de diffusion effectif doit être égal à 0 lorsque la porosité est nulle ;
- le coefficient de diffusion effectif doit être égal à celui de l'hélium dans l'air ($0,697 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) pour une porosité égale à 100 %.

Pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion effectif sur toute la gamme de porosité, il est indispensable d'utiliser une loi exponentielle ou de puissance (Papadakis *et al.*, 1991 ; Tognazzi, 1998). À titre exemple, une équation de la forme $Y = A e^{Bx} + C$ pourrait permettre de décrire l'évolution de la porosité et du coefficient de diffusion effectif (Figure 133).

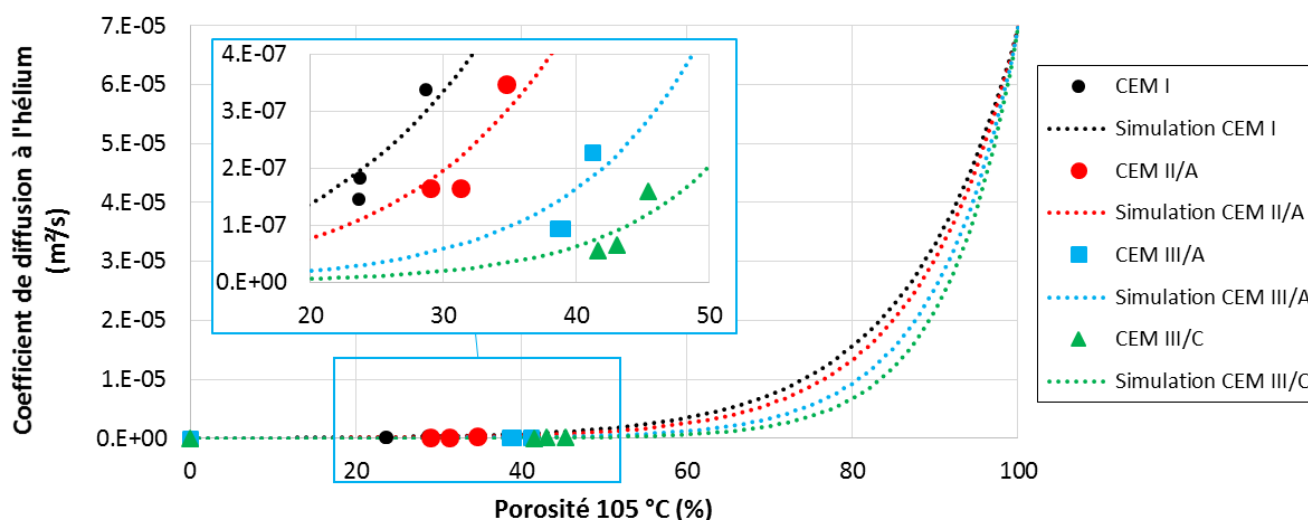


Figure 133 : Représentation théorique de l'évolution du coefficient de diffusion effectif sur toute la gamme de porosité.

La porosité totale ne permet cependant pas d'expliquer les variations du coefficient de diffusion effectif en fonction de la teneur en laitier. D'autres facteurs structuraux sont donc à l'origine de ces variations entre les ciments. La Figure 134 reprend les graphiques de la Figure 132, mais illustre l'évolution du coefficient de diffusion effectif pour une même échéance (et donc pour différents teneurs en laitier).

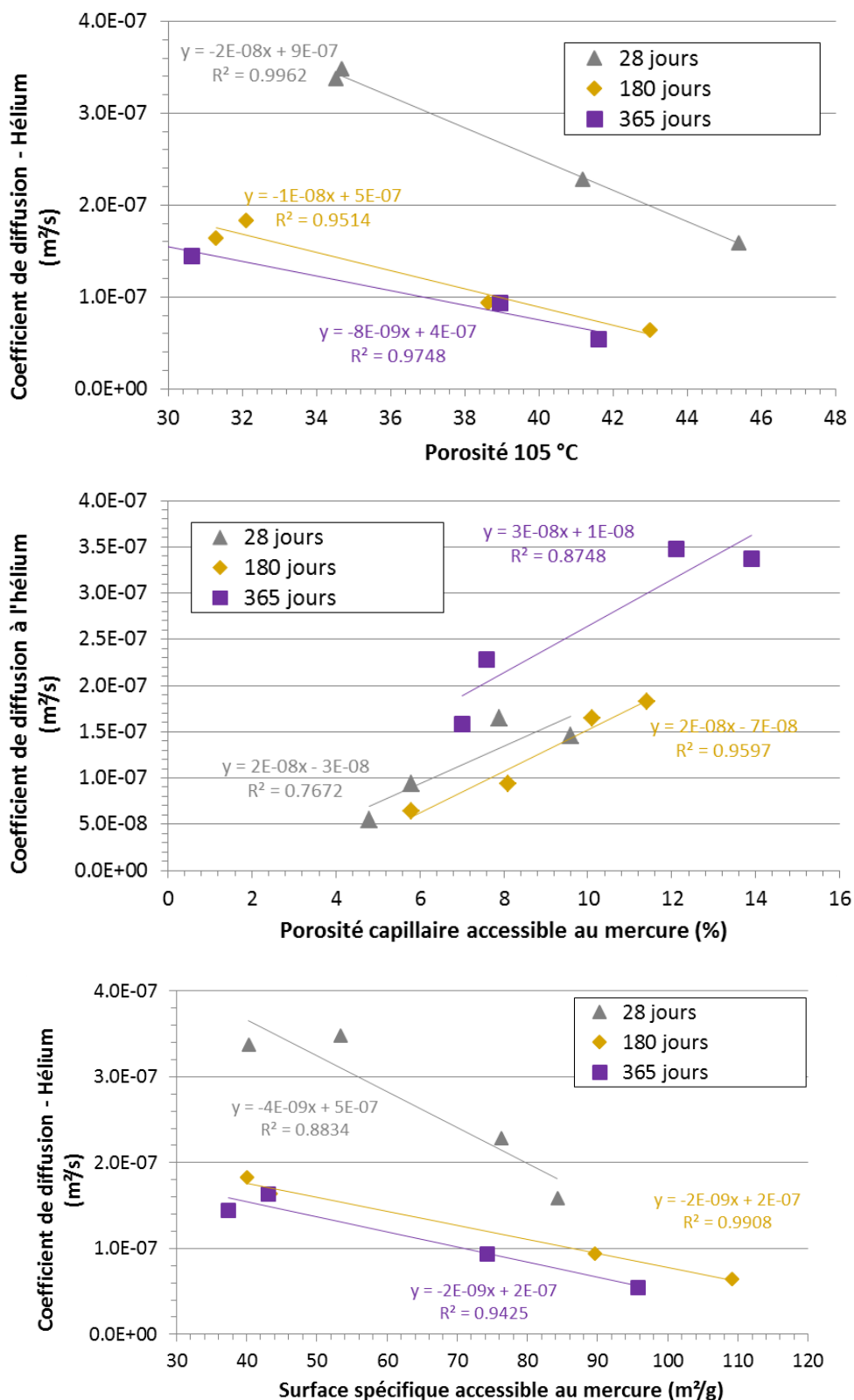


Figure 134 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium en fonction de la porosité, de la porosité capillaire et de la surface spécifique accessibles au mercure, et du degré de connectivité pour plusieurs échéances.

La porosité totale est inversement proportionnelle au coefficient de diffusion effectif, ce qui confirme ce qui a été dit précédemment (d'autres facteurs structuraux sont à l'origine des variations du coefficient de diffusion effectif entre les ciments).

En revanche, les variations du coefficient de diffusion effectif entre les ciments ayant le même temps d'hydratation semblent pouvoir être reliées à la porosité capillaire et à la surface spécifique accessible au mercure. Ce constat indique que l'évolution du coefficient de diffusion effectif entre les ciments est en grande partie due à la diminution du volume des pores capillaires accessibles au mercure et que cette diminution est une conséquence de l'augmentation du volume des nanopores (puisque le coefficient de diffusion effectif est corrélé à la surface spécifique). La Figure 135 illustre l'évolution de la microstructure en fonction du temps et de la teneur en laitier sur la base de ces résultats.

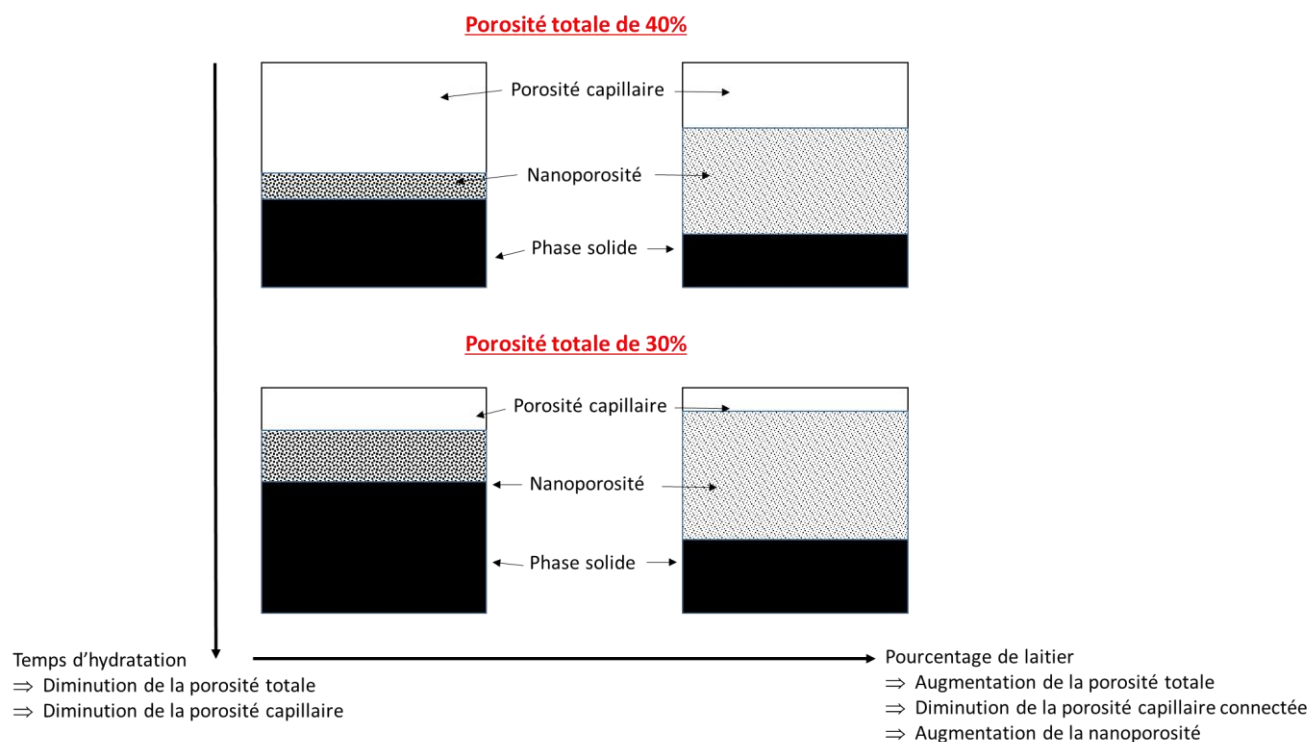


Figure 135 : Représentation simplifiée de l'évolution de la microstructure en fonction du temps (axe Y) et du taux de laitier (axe X), permettant d'expliquer l'évolution du coefficient de diffusion effectif.

Pour résumer :

- les variations du coefficient de diffusion effectif en fonction du temps sont dues, en grande partie, au comblement progressif de la porosité capillaire ;
- les variations du coefficient de diffusion effectif en fonction de la teneur en laitier sont dues à une diminution de la porosité capillaire à cause d'une augmentation du volume nanoporeux.

Néanmoins, la qualité des corrélations obtenues en fonction du temps et de la teneur en laitier laisse penser que d'autres facteurs structuraux, tels que la distribution porale (dont dépend la surface spécifique), jouent un rôle sur les évolutions du coefficient de diffusion effectif. Il est de plus à rappeler que les mesures par porosimétrie à intrusion de mercure ne permettent de caractériser que la distribution de tailles d'entrée pores, ce qui peut expliquer en partie les variabilités observées.

Il serait nécessaire de confirmer ces évolutions à d'autres échéances.

2.2 ÉVOLUTION DE LA PÉRMÉABILITÉ

La Figure 136 représente l'évolution de la perméabilité au cours du temps.

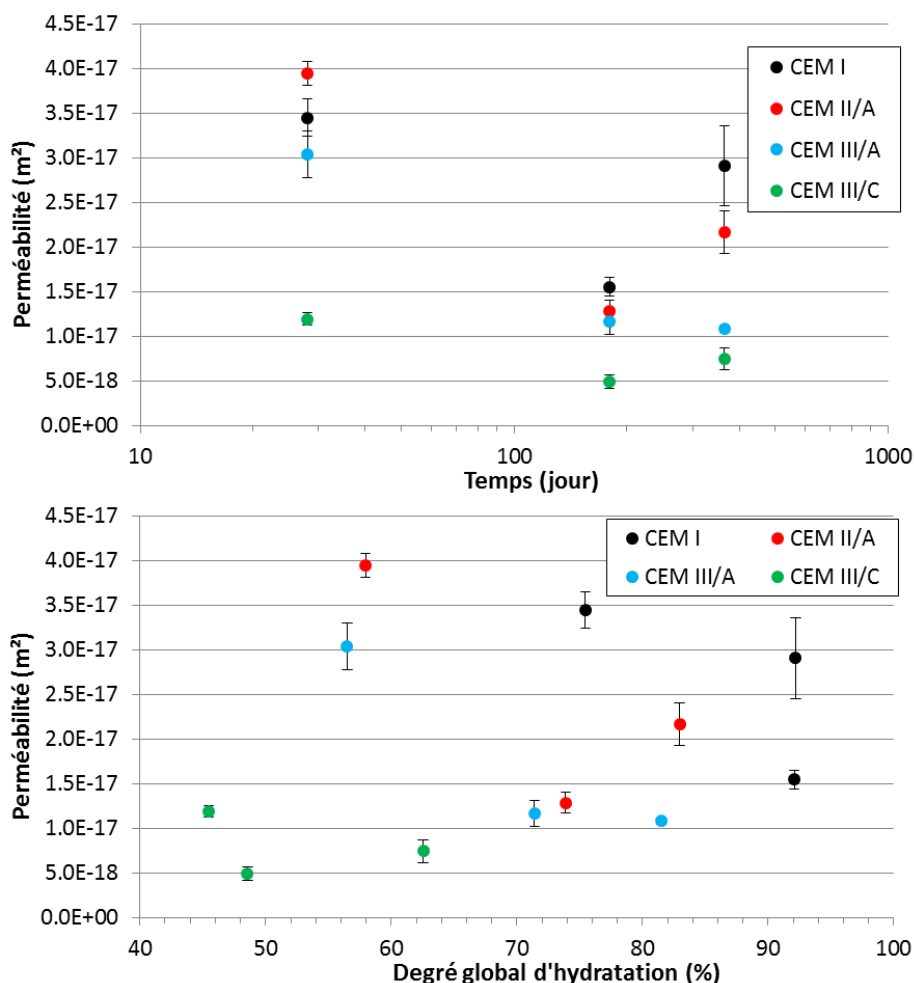


Figure 136 : Évolution de la perméabilité au cours du temps pour les différentes pâtes de ciment.

Quelle que soit la pâte de ciment, il est possible d'observer une chute de la perméabilité (environ 50 % pour la pâte de ciment CEM I et CEM III/C) entre 28 et 180 jours. En revanche, entre 180 et 365 jours, la perméabilité augmente de 50 % pour la pâte de ciment CEM I et CEM III/C. Cette augmentation pourrait être due :

- à une légère fissuration du matériau. Les échantillons hydratés 1 an ont été séchés plus longtemps que les autres échéances, ce qui aurait pu entraîner une fissuration ;
- à la variabilité de la mesure. Pour rappel, cette dernière a été estimée à 30 %.

Néanmoins, il est possible de mettre en évidence que l'ajout de laitier diminue la perméabilité intrinsèque du matériau, comme le montre la Figure 137.

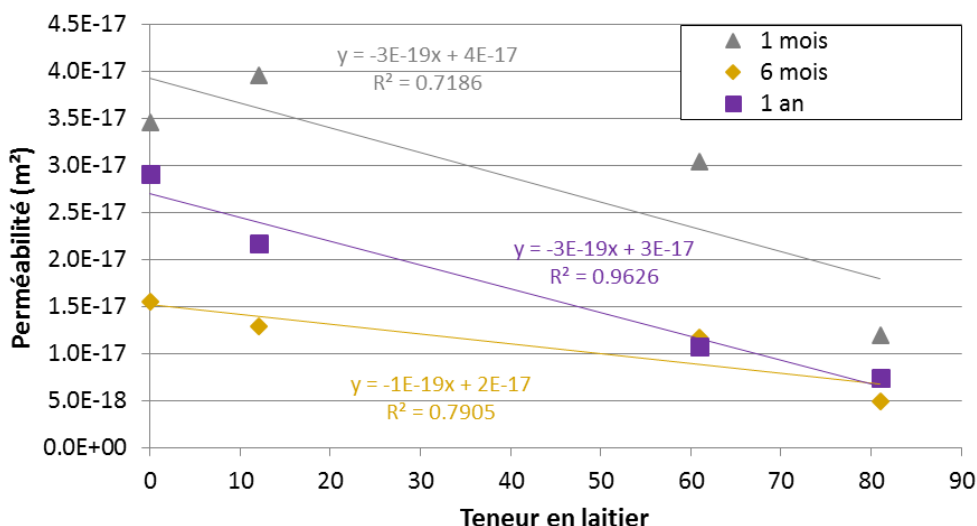


Figure 137 : Évolution de la perméabilité en fonction de la teneur en laitier et du temps d’hydratation.

Excepté pour l’échéance 1 mois, l’évolution de la perméabilité intrinsèque semble relativement linéaire à la teneur en laitier puisque les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,8.

À 6 mois d’hydratation, la perméabilité intrinsèque est de 2.10^{-17} m^2 pour la pâte de ciment CEM I et de $0,5.10^{-17} \text{ m}^2$ pour le CEM III/C. Wong *et al.* (Wong *et al.*, 2007) obtiennent une perméabilité intrinsèque à l’oxygène de l’ordre de 10^{-18} m^2 pour une pâte de ciment contenant 66 % de laitier, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus.

Dans la mesure où la perméabilité intrinsèque dépend de la microstructure, comme le coefficient de diffusion effectif, ces deux grandeurs devraient évoluer de manière similaire. La Figure 138 illustre l’évolution de la perméabilité en fonction du coefficient de diffusion effectif.

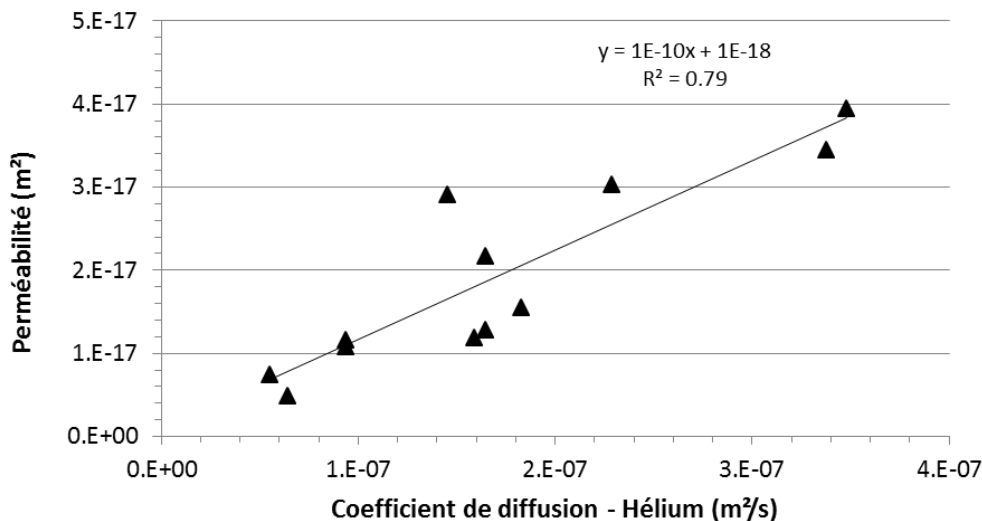


Figure 138 : Évolution de la perméabilité intrinsèque en fonction du coefficient de diffusion effectif.

L’évolution de la perméabilité intrinsèque est relativement bien corrélée à celle du coefficient de diffusion effectif, car ces deux grandeurs dépendent de la microstructure. Les écarts observés sont probablement dus aux incertitudes des mesures.

La Figure 139 permet de relier l'évolution de la perméabilité à la microstructure.

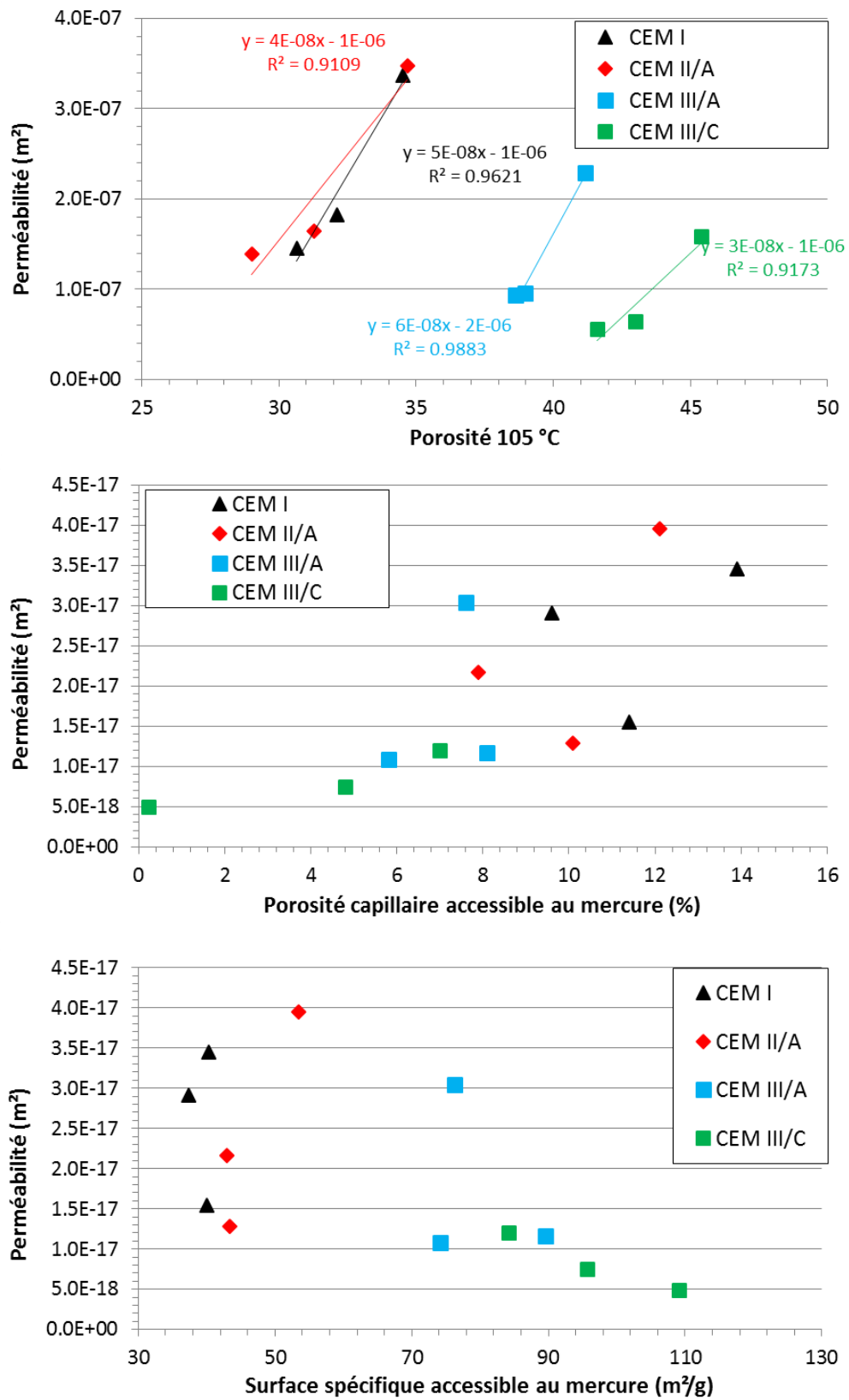


Figure 139 : Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité totale, de la porosité capillaire et de la surface spécifique accessibles au mercure pour chaque ciment.

Comme pour le coefficient de diffusion effectif, la variation de la perméabilité au cours du temps, pour un même ciment, semble être reliée de façon linéaire à l'évolution de la porosité totale, puisque les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,9. Il est cependant probable que cette évolution ne soit pas linéaire sur toute la gamme de porosité. La diminution de la perméabilité est certainement due au comblement de la porosité.

Les autres grandeurs (porosité capillaire et surface spécifique accessibles au mercure) sont difficilement corrélables au cours du temps à la perméabilité pour un même matériau. Wong (Wong *et al.*, 2006) met cependant en évidence une loi linéaire entre la perméabilité et la porosité capillaire mesurée par analyse d'images MEB, lorsque cette dernière ne varie pas plus de 15 % (comme cette étude). Pour décrire la perméabilité sur de plus grandes gammes de porosité capillaire une loi de puissance doit être utilisée. Ce constat laisse penser que la faible corrélation obtenue avec la porosité capillaire accessible au mercure est due à la technique utilisée.

La Figure 140 et la Figure 141 reprennent les graphiques de la Figure 139 et comparent l'évolution de la perméabilité pour une même échéance (et donc selon la teneur en laitier).

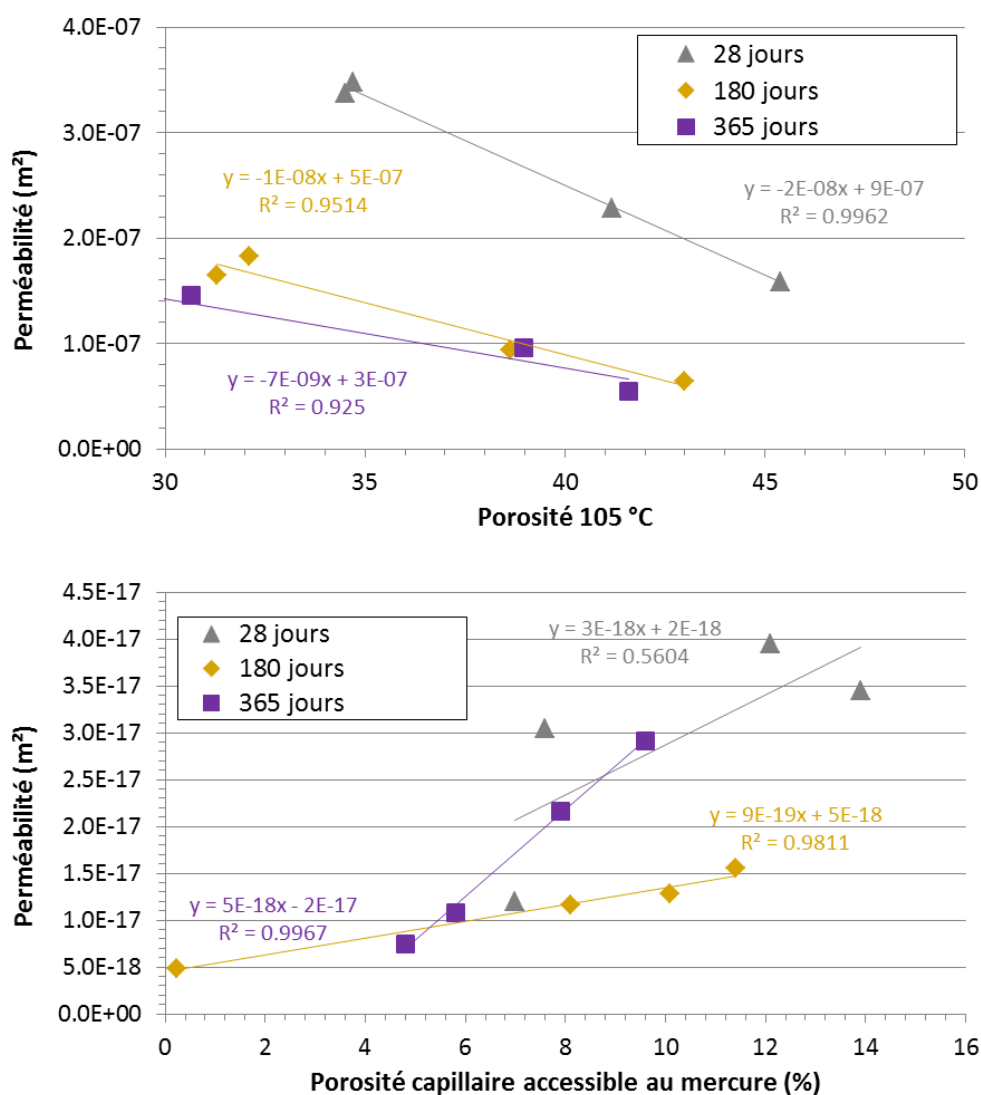


Figure 140 : Évolution de la perméabilité en fonction de la porosité totale et de la porosité capillaire pour plusieurs échéances.

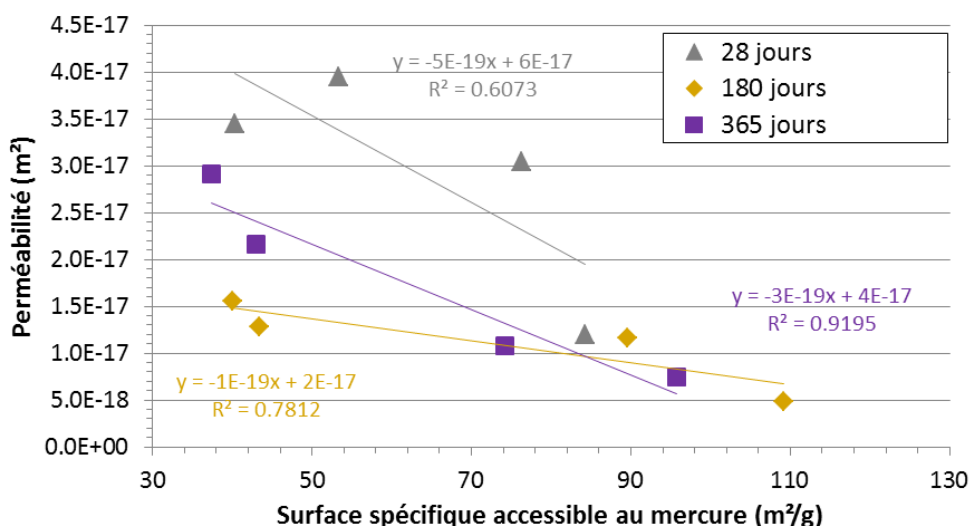


Figure 141 : Évolution de la perméabilité en fonction surface spécifique accessibles au mercure pour plusieurs échéances.

Comme pour la diffusion effectif, l'évolution de la porosité totale ne permet pas d'expliquer celle de la perméabilité lorsque la teneur en laitier varie. En effet, cette dernière est inversement proportionnelle à la porosité totale du matériau.

En revanche, la perméabilité intrinsèque semble être liée à la porosité capillaire et à la surface spécifique accessible au mercure lorsque la teneur en laitier varie. Les mêmes raisons qu'évoqué pour le coefficient de diffusion effectif peuvent donc être mises en avant :

- la perméabilité décroît au cours du temps pour un même matériau du fait du comblement de la porosité et en particulier de la porosité capillaire ;
- la perméabilité décroît avec l'ajout de laitier à cause de l'augmentation du volume nanoporeux et donc une diminution du volume des capillaires.

Ces relations sont à confirmer avec d'autres échéances et d'autres techniques (pour mesurer la porosité capillaire).

Le coefficient de diffusion effectif et la perméabilité intrinsèque diminuent au cours de l'hydratation. Pour un matériau donné, ces évolutions sont liées à la baisse de la porosité totale et, en particulier, de la porosité capillaire. Ce constat explique pourquoi les propriétés de transport ne sont pas liées à la surface spécifique, qui est caractéristique de la nanoporosité, au cours de l'hydratation d'un même matériau.

En revanche, la porosité totale ne permet pas d'expliquer l'évolution des propriétés de transport pour des pâtes de ciment ayant différentes teneurs en laitier et étant hydratées pendant la même durée. Cette évolution semble être liée à la diminution de la porosité capillaire accessible au mercure, du fait d'un plus grand volume nanoporeux (ce qui se traduit par une surface spécifique plus importante).

Il est remarquable de constater que le coefficient de diffusion effectif et la perméabilité intrinsèque évoluent de manière monotone à la teneur en laitier pour une échéance donnée.

3. LIEN ENTRE HYDRATATION ET MICROSTRUCTURE

Les précédents essais (porosimétrie à l'eau et à intrusion de mercure) ont permis de mettre en évidence un lien étroit entre les propriétés de transport (coefficient de diffusion et perméabilité) et la microstructure, et en particulier avec la porosité totale à l'eau et la porosité capillaire accessible au mercure. C'est pourquoi nous tenterons, dans cette partie, de relier l'évolution de la microstructure aux processus d'hydratation.

3.1 LIEN AVEC LA POROSITÉ TOTALE

L'une des méthodes pour relier la porosité totale aux processus d'hydratation est de réaliser un bilan volumique des réactions d'hydratation à l'aide d'un modèle. Suivant la complexité de ce modèle, soit l'hydratation du ciment est considérée de façon globale (modèles les plus simples), soit l'hydratation de chaque phase anhydre est prise en compte. Ces différents modèles ont été testés pour évaluer les conséquences des diverses hypothèses simplificatrices sur le résultat.

3.1.1 Description globale de l'hydratation du ciment à partir du modèle de Powers

Pour rappel, le modèle de Powers représente de façon simplifiée l'hydratation d'un ciment. Ce modèle décrit la répartition volumique entre les phases solides (anhydres et hydrates) et les différents états de l'eau (eau adsorbée, eau capillaire et eau liée) en fonction du degré d'hydratation (Brouwers, 2004 et 2005 ; Jensen et Hansen, 2001 ; Powers, 1935 ; Powers et Brownard, 1947).

Pour l'appliquer, il est nécessaire de connaître le rapport e/c ainsi que le volume de contraction chimique, d'eau liée et adsorbée à hydratation complète. Ce modèle est décrit par les équations suivantes :

$$\text{Contraction chimique : } V_{\text{Contraction chimique}}^t = V_{\text{Contraction chimique}}^\infty \alpha V_{\text{ciment}}^0 \rho_{\text{ciment}} \quad \text{Équation 58}$$

$$\text{Eau liée : } V_{\text{eau liée}}^t = \alpha \times V_{\text{ciment}}^0 \times V_{\text{eau liée}}^\infty \quad \text{Équation 59}$$

$$\text{Eau adsorbée : } V_{\text{eau adsorbée}}^t = \alpha \times V_{\text{ciment}}^0 \times V_{\text{eau adsorbée}}^\infty \quad \text{Équation 60}$$

$$\text{Eau capillaire : } V_{\text{eau capillaire}}^t = V_{\text{eau}}^0 - V_{\text{eau adsorbée}}^t - V_{\text{eau liée}}^t \quad \text{Équation 61}$$

$$\text{Hydrates : } V_{\text{hydrates}}^t = \alpha \times V_{\text{ciment}}^0 + V_{\text{eau liée}}^t - V_{\text{Contraction chimique}}^t \quad \text{Équation 62}$$

$$\text{Ciment anhydre : } V_{\text{ciment}}^t = V_{\text{ciment}}^0 (1 - \alpha) \quad \text{Équation 63}$$

où $V_{\text{Contraction chimique}}$, V_{ciment} , $V_{\text{eau liée}}$, $V_{\text{eau adsorbée}}$, $V_{\text{eau capillaire}}$ et V_{hydrates} sont respectivement les volumes de contraction chimique, de ciment, d'eau liée, d'eau adsorbée, d'eau capillaire et d'hydrates. Les indices 0, t et ∞ correspondent respectivement à l'instant initial, intermédiaire et maximal (à l'hydratation complète). α est le degré d'hydratation du ciment.

Pour déterminer le volume de contraction chimique à hydratation complète, il a été choisi d'extrapoler les valeurs faites après 1 an d'hydratation (il s'agit de l'échéance la plus importante au terme de laquelle des mesures de contraction chimique ont été réalisées). Pour cela, une extrapolation linéaire est réalisée à partir du degré global d'hydratation selon :

$$V_{\text{Contraction chimique}}^{t=\infty} = V_{\text{Contraction chimique}}^t / \alpha \quad \text{Équation 64}$$

avec α , le degré global d'hydratation, et $V_{\text{Contraction chimique}}^t$, le volume de retrait chimique à un instant t et à hydratation complète ($t=\infty$).

Pour déduire la quantité d'eau liée à hydratation complète, l'équation suivante est employée :

$$V_{\text{Eau liée}}^{t=\infty} = V_{\text{Eau liée clinker}}^{t=\infty} + V_{\text{Eau liée laitier}}^{t=\infty} \quad \text{Équation 65}$$

avec $V_{\text{Eau liée clinker}}^{t=\infty}$ et $V_{\text{Eau liée laitier}}^{t=\infty}$, le volume d'eau liée au clinker et au laitier à hydratation complète.

$V_{\text{Eau liée clinker}}^{t=\infty}$ est calculée en utilisant la quantité d'eau liée mesurée pour la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an selon le même principe que la contraction chimique (Équation 64).

$V_{\text{Eau liée laitier}}^{t=\infty}$ est déterminée à partir des essais d'hydratation accélérée du ciment CEM III/C (cf. Chapitre III, paragraphe 1.3).

La quantité d'eau adsorbée est déterminée selon le même principe que l'eau liée (Équation 65) :

$$V_{\text{Eau adsorbée}}^{t=\infty} = V_{\text{Eau adsorbée clinker}}^{t=\infty} + V_{\text{Eau adsorbée laitier}}^{t=\infty} \quad \text{Équation 66}$$

avec $V_{\text{Eau adsorbée clinker}}^{t=\infty}$ et $V_{\text{Eau adsorbée laitier}}^{t=\infty}$, le volume d'eau adsorbée au clinker et au laitier à hydratation complète.

$V_{\text{Eau adsorbée clinker}}^{t=\infty}$ est calculée en utilisant la quantité d'eau adsorbée mesurée pour la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an selon le même principe que la contraction chimique (Équation 64). Cette quantité d'eau adsorbée à 1 an est calculée à partir des isothermes de désorption.

Pour cela, le modèle BET est employé pour déterminer la quantité d'eau nécessaire pour former une monocouche d'eau à la surface du solide. Selon Powers (Powers, 1935) l'eau adsorbée correspond à quatre fois la quantité d'eau pour former cette monocouche.

$V_{\text{Eau adsorbée laitier}}^{t=\infty}$ est déterminée à partir des essais d'hydratation accélérée du ciment CEM III/C.

Le Tableau 18 récapitule les différentes données d'entrée du modèle pour chaque matériau.

Tableau 18 : Paramètres du modèle de Powers pour les quatre ciments.

Valeur à hydratation complète	CEM I	CEM II/A	CEM III/A	CEM III/C
Contraction chimique (ml/100 g)	6,6	7,7	9,6	9,4
Eau liée (ml/100 g)	22,1	23,1	22,5	21,4
Eau adsorbée (ml/100 g)	25,4	25,5	28,4	28,7

Pour le ciment Portland totalement hydraté, les résultats semblent cohérents avec la littérature, puisque Powers (Powers, 1935) déduisait pour un ciment Portland :

- la quantité d'eau liée à 23 ml/100 g de ciment ;
- la valeur du retrait chimique à 6,4 ml/100 g de ciment ;
- la quantité d'eau adsorbée de 19 ml/g de ciment.

Ces valeurs sont une moyenne de résultats obtenus sur plusieurs ciments. Ainsi, la quantité d'eau liée et celle d'eau adsorbée peuvent varier de 17 à 25 g/100 g de ciment. Il est également à noter que, suivant la méthode utilisée pour définir l'état d'hydratation finale (Powers utilise l'évolution de la quantité d'eau liée), des variations peuvent être observées.

Il est possible de constater que la quantité d'eau adsorbée augmente avec la teneur en laitier. Pour rappel, cette eau est présente dans la nanoporosité qui est due à la formation des C-S-H. Or cette nanoporosité est plus grande dans les ciments au laitier, ce qui explique l'augmentation de l'eau adsorbée.

Les résultats du modèle sont illustrés en Figure 142. L'évolution de la quantité de laitier anhydre (déduite de la RMN du silicium) a également été ajoutée à titre indicatif, bien que cette quantité ne soit pas explicitement prise en compte dans le modèle. De plus, des données expérimentales (points rouges) provenant des mesures de la quantité d'eau liée ont également été ajoutées pour confronter les résultats du modèle aux résultats expérimentaux.

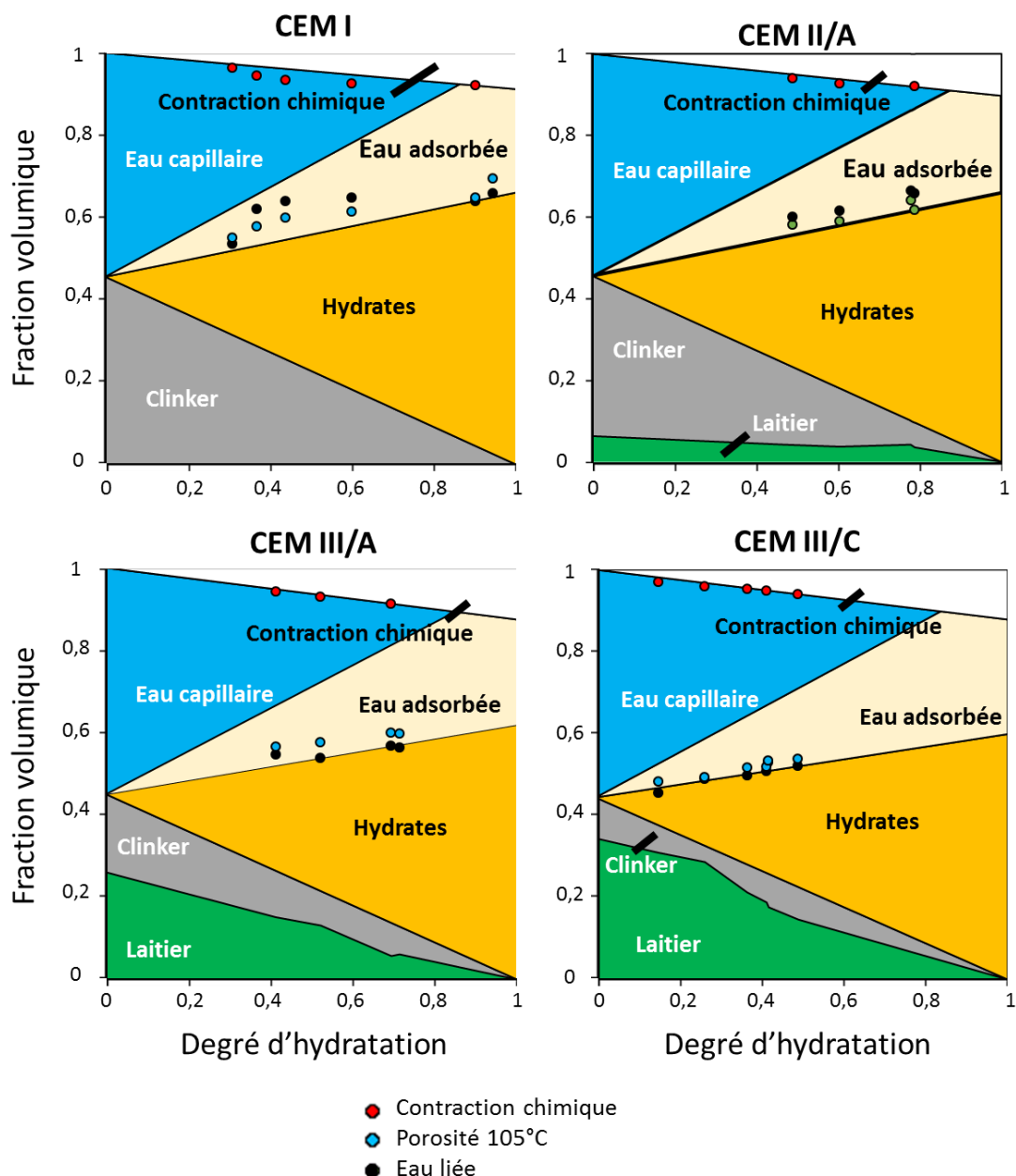


Figure 142 : Représentation du modèle de Powers pour les quatre ciments. Les points représentent les mesures de contraction chimique (points rouges), de porosité à 105 °C (points bleus) et d'eau liée (points noirs). Les points rouges doivent s'aligner avec le haut de la partie « eau capillaire », tandis que les points bleus et verts doivent s'aligner avec le haut de la partie « hydrates ».

Selon le modèle, la quantité d'eau capillaire est totalement consommée avant l'hydratation complète, quel que soit le ciment considéré. Sur la base de ce constat, l'hydratation serait limitée selon Powers. Il est cependant difficile de confirmer ou non cette affirmation, dans la mesure où la notion d'« eau adsorbée » est assez arbitraire.

L'évolution de la contraction chimique, de l'eau liée et de la porosité est globalement en accord avec les prédictions du modèle. Contrairement à ce qui aurait pu être attendu, l'écart maximal entre le modèle et les mesures expérimentales est obtenu pour la pâte de ciment CEM I. En effet, il s'agit du seul matériau où l'évolution de la contraction chimique, de la porosité et de l'eau liée ne semble pas linéaire au degré d'hydratation. Powers et Bronyard avaient obtenu une bonne corrélation entre ces différentes grandeurs et le degré global d'hydratation. Cependant, dans cette étude, le degré global d'hydratation a été déterminé à partir de la quantité d'eau liée.

Lorsque le modèle est appliqué en utilisant le degré global d'hydratation calculé avec la quantité d'eau liée, les points sont alignés. Cette différence s'explique par le fait que les différentes phases ne s'hydratent pas à la même vitesse et qu'elles ont une contribution différente sur la quantité d'eau liée (cf. Chapitre III, paragraphe 2.4.3).

Contrairement au ciment CEM I, l'évolution de la quantité d'eau liée, de la porosité et de la contraction chimique est linéaire au degré global d'hydratation déterminé par RMN pour les ciments au laitier. Cette linéarité pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse d'hydratation du laitier est plus faible. Les variations de volume engendrées par l'hydratation ne seraient donc pas suffisamment importantes pour qu'une déviation des mesures par rapport au modèle puisse être observée. Pour des degrés d'hydratation plus importants, une déviation des mesures pourrait être observée.

Malgré l'apparente linéarité entre la contraction chimique, la porosité et l'eau liée avec le degré d'hydratation pour les ciments au laitier, un écart important est mis en évidence :

- 20 % d'écart pour l'eau liée ;
- 10 % d'écart pour la porosité mesurée à 105 °C ;
- 20 % d'écart pour la contraction chimique.

Ces écarts sont dus aux incertitudes des mesures et au fait que les différentes phases du ciment ne s'hydratent pas à la même vitesse. C'est pourquoi, dans la partie suivante, le modèle utilisé décrit l'évolution de chaque phase.

3.1.2 Description de l'hydratation phase par phase

Le modèle utilisé est présenté dans le Chapitre III, paragraphe 2.4. Pour réaliser un bilan volumique des réactions d'hydratation, il est nécessaire de connaître le volume molaire de toutes les phases. L'ensemble des données utilisées est rassemblé dans le Tableau 19.

Il est à noter que les mesures de porosité à 105 °C ne peuvent pas être directement comparées à la porosité calculée par le modèle. En effet, le séchage à 105 °C provoque une évaporation de l'eau des hydrates et de toute l'eau de l'ettringite. La porosité calculée avec le modèle est donc adaptée en considérant que toute l'eau de structure des hydrates est évaporée.

Les résultats obtenus sont illustrés dans la Figure 143.

Quel que soit le ciment, les résultats du modèle sont en accord avec les essais expérimentaux. L'écart moyen observé est :

- pour l'eau liée, de 5 % pour les pâtes de ciment CEM I et CEM II/A. Pour le CEM III/A et le CEM III/C, l'écart moyen augmente à 15 % ;
- pour la porosité, de 5 % ;
- pour la contraction chimique, de 12 %.

Ce modèle d'hydratation permet donc de mieux estimer ces grandeurs. La principale source d'erreur provient des valeurs des volumes molaires et de l'évaluation du degré d'hydratation des différentes phases anhydres, et en particulier de celles du laitier.

Les résultats obtenus pour l'échéance 2 ans sont singuliers, dans la mesure où une augmentation de la quantité d'anhydres et une diminution des hydrates sont observées. Ce résultat est dû au fait que les échantillons analysés à 2 ans étaient moins hydratés que ceux de l'échéance 1 an (cf. Chapitre III, paragraphe 2.3).

Il est à noter qu'aucun des deux modèles n'a été développé pour décrire l'hydratation des ciments au laitier après 2 ans d'hydratation. Il serait nécessaire pour cela d'ajouter des cinétiques d'hydratation. Or, quel que soit le ciment, le système semble cinétiquement bloqué (il n'y a que très peu d'évolution entre 6 mois et 2 ans), ce qui rend difficile la définition de ces lois cinétiques.

Tableau 19 : Ensemble des données (volume molaire (V_m), masse molaire (M), nombre de molécules d'eau de structure et d'eau liée) utilisées pour calculer la porosité, la contraction chimique et la quantité d'eau liée à partir de l'assemblage minéralogique obtenu par le logiciel de géochimie (Balonis, 2010 ; Haas, 2012 ; Bideaux et Nicols, 2001).

Nom	Formule chimique	V_m	M	Nombre de molécules d'eau dans la structure	Nombre de molécules d'eau liée (eau de structure + groupement hydroxyle)
C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	72	228,3		
C ₂ S	Ca ₂ SiO ₃	54	172,2		
C ₃ A	3 CaO, Al ₂ O ₃	90	270,2		
C ₄ AF	4 CaO, Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	130	486,0		
SiO ₂	SiO ₂	27	60,1		
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	26	102,0		
CaO	CaO	17	56,1		
MgO	MgO	11	40,3		
Calcite	CaCO ₃	37	100,1		
Anhydrite	CaSO ₄	46	136,1		
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	75	172,2	2	2
Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	707	1255,1	26	32
Fe-ettringite	Ca ₆ Fe ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O	717	1312,8	26	32
Monosulfoaluminate	Ca ₄ Al ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ .6H ₂ O	309	622,5	6	12
Fe-monosulfoaluminate	Ca ₄ Fe ₂ (SO ₄)(OH) ₁₂ .6H ₂ O	321	680,2	6	12
Hemicarboaluminate	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃) _{0,5} (OH) _{13,5} .5H ₂ O	285	564,5	5,5	12
Fe-hemicarbonate	Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃) _{0,5} (OH) _{13,5} .5H ₂ O	296	622,2	5,5	12
Monocarboaluminate	Ca ₄ Al ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ .5H ₂ O	262	568,5	5	11
Fe-monocarbonate	Ca ₄ Fe ₂ (CO ₃)(OH) ₁₂ .5H ₂ O	290	626,21	5	11
Hydrotalcite	Mg ₄ Al ₂ (OH) ₁₄ .3H ₂ O	220	443,3	3	10
Fe-hydrotalcite	Mg ₄ Fe ₂ (OH) ₁₄ .3H ₂ O	221	501	3	10
Portlandite	Ca(OH) ₂	33	74,1	0	1
C-S-H gamma	Ca ₆ Si ₄ O ₁₆ H ₄ .8H ₂ O	288	757,1	Calculée par le modèle	
C-S-H bêta	Ca ₂ Si ₂ O ₇ H ₂ .4H ₂ O	144	322,4		

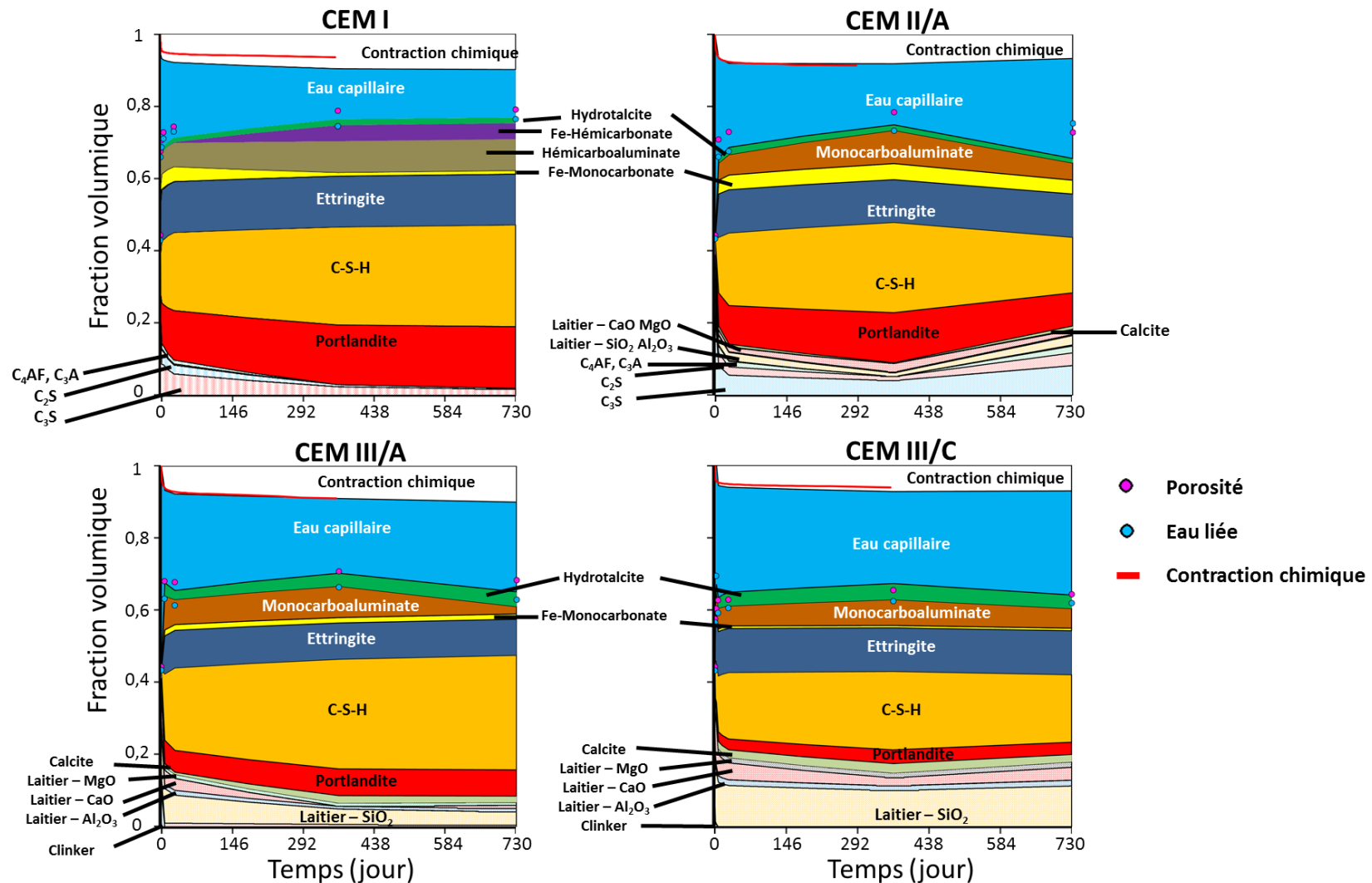


Figure 143 : Illustration des bilans volumiques réalisés avec un modèle utilisant Phreeqc et une base de données thermodynamiques. La porosité, l'eau liée et la contraction chimique mesurées sont respectivement représentées par des points roses, bleus et un trait rouge. Les points roses et bleus doivent s'aligner avec le haut de la partie « hydrotalcite », tandis que le trait rouge doit s'aligner avec le haut de la partie « eau capillaire ».

3.2 EFFET DE LA TENEUR EN C-S-H SUR LA MICROSTRUCTURE

Les précédents essais ont mis en évidence que l'évolution du coefficient de diffusion et de la perméabilité intrinsèque était fortement influencée par :

- la porosité totale et capillaire accessible au mercure pour un matériau donné au cours du temps ;
- la porosité capillaire lorsque la teneur en laitier varie. Cette variation est due à une augmentation de la nanoporosité lorsque la teneur en laitier croît, ce qui se traduit par une élévation de la surface spécifique accessible au mercure.

Pouvoir relier ces deux grandeurs (porosité capillaire et surface spécifique) au processus d'hydratation permettrait de décrire les propriétés de transport à partir des modèles précédemment utilisés.

La surface spécifique élevée des matériaux cimentaires est principalement due à la présence des C-S-H. La Figure 144 compare l'évolution de la surface spécifique accessible au mercure à la teneur en C-S-H, calculée par le modèle géochimique basé sur une base de données thermodynamiques.

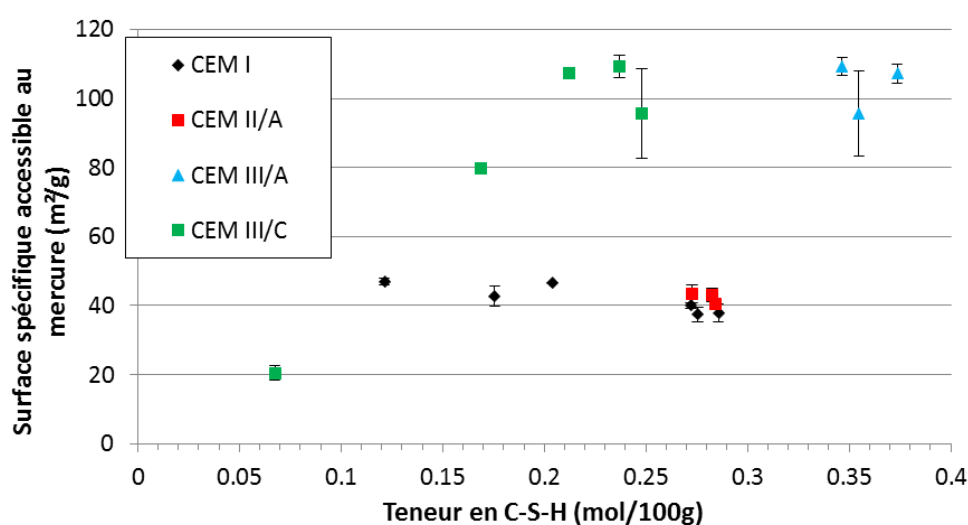


Figure 144 : Évolution de la surface spécifique accessible au mercure, mesurée par porosimétrie au mercure, en fonction de la teneur en C-S-H calculée par le modèle géochimique basé sur une base de données thermodynamiques.

La surface spécifique accessible au mercure de la pâte de ciment CEM I, CEM II/A et CEM III/A ne semble pas reliée à la teneur en C-S-H puisque la surface spécifique est constante. Concernant le ciment CEM III/C, une relation linéaire existe entre ces deux grandeurs jusqu'à l'atteinte d'un plateau à 0,2 mol/100 g de ciment.

Ces plateaux pourraient être expliqués par le fait que le diamètre d'entrée des pores des C-S-H est trop petit pour être accessible au mercure et donc être mesuré (la porosité des C-S-H n'était pas visible sur les courbes de porosimétrie à intrusion de mercure).

La relation entre la porosité capillaire accessible au mercure et la teneur en C-S-H est illustrée sur la Figure 145.

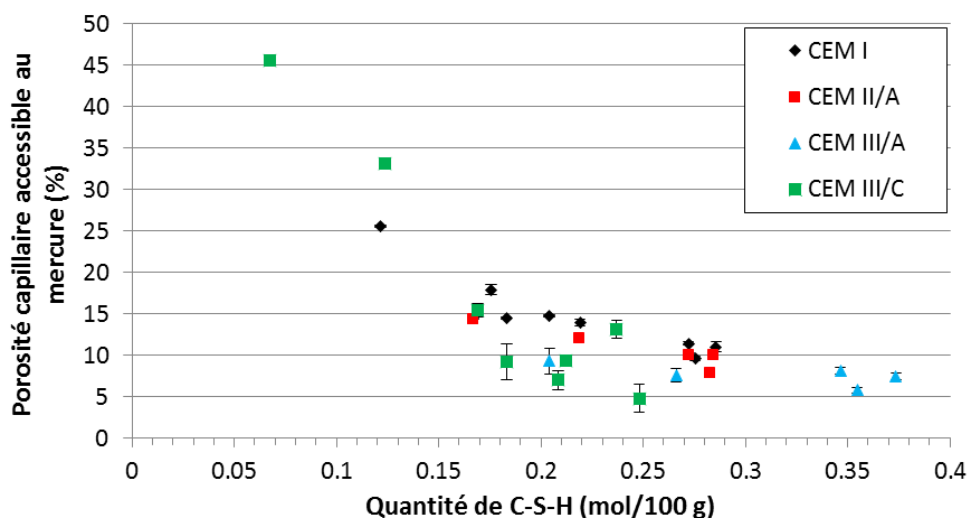


Figure 145 : Évolution de la porosité capillaire accessible au mercure avec la teneur en C-S-H calculée par le modèle basé sur un logiciel de spéciation chimique.

L'évolution de la porosité capillaire accessible au mercure des ciments au laitier semble être corrélée à la quantité de C-S-H. Toutefois, un changement de pente peut être observé lorsque la teneur en C-S-H est d'environ 0,2 g/100 g de ciment, comme pour la Figure 144. Ce changement de pente pourrait provenir du fait que la porosimétrie à intrusion de mercure ne permet pas d'accéder à toute la porosité (nanoporosité et microporosité connectées à des nanopores). Afin de compléter les observations faites ci-dessus, il serait intéressant de réaliser un grand nombre d'essais de sorption pour étudier la distribution de tailles de pores et en particulier la distribution de tailles des nanopores. Ces essais permettraient d'estimer au cours du temps une surface spécifique, une porosité capillaire et une nanoporosité représentatives des matériaux.

Si la teneur en C-S-H semble corrélable avec la porosité capillaire, il devrait donc être possible d'établir une relation avec les propriétés de transport. La Figure 146 et la Figure 147 illustre l'évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium et de la perméabilité intrinsèque du matériau en fonction de la teneur en C-S-H.

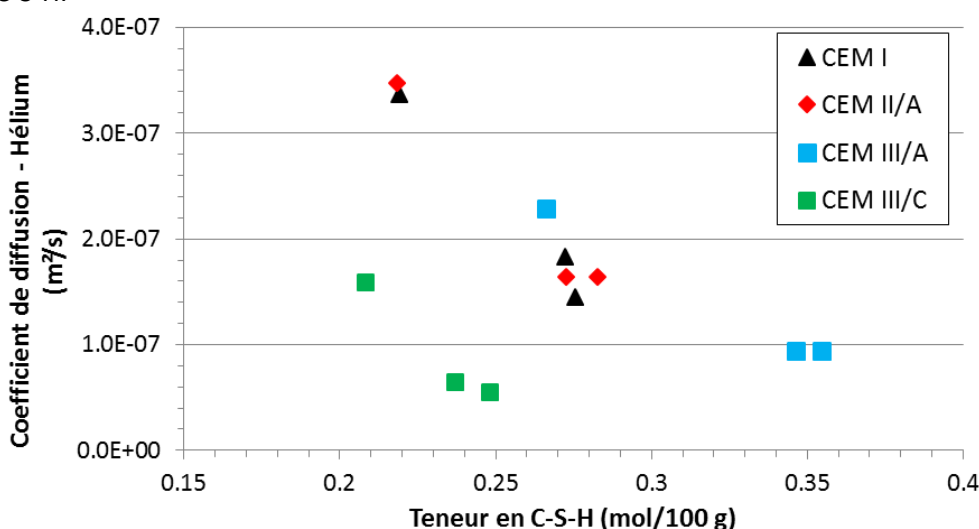


Figure 146 : Évolution du coefficient de diffusion effectif à l'hélium des matériaux en fonction de la teneur en C-S-H calculée par le modèle.

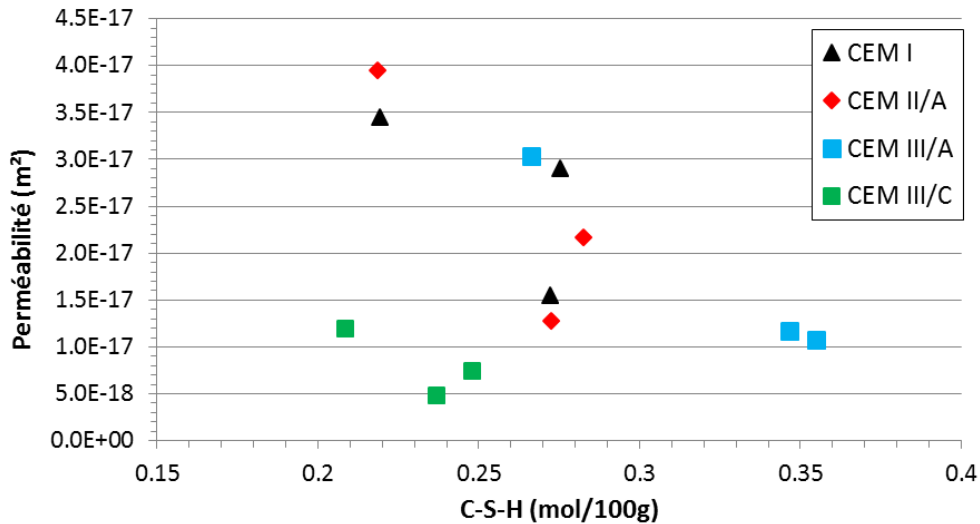


Figure 147 : Évolution de la perméabilité intrinsèque du matériau en fonction de la teneur en C-S-H calculée par le modèle.

Mis à part le ciment CEM III/C, il semble y avoir une bonne corrélation entre l'évolution du coefficient de diffusion et la perméabilité avec la teneur en C-S-H. La différence obtenue pour le ciment CEM III/C pourrait être due à une structure différente des C-S-H. Cette hypothèse est basée sur le fait que les mêmes phases se forment entre les ciments et que les C-S-H sont les seuls hydrates dont la structure peut être très différente (Richardson, 1999 ; Taylor *et al.*, 2010). Cette hypothèse est de plus étayée par :

- la Figure 144 où, pour une même teneur en C-S-H, la surface spécifique accessible au mercure est nettement plus importante pour les ciments au laitier, alors que ceux-ci sont moins hydratés, ce qui témoigne d'une structure différente ;
- le fait que le diamètre critique d'entrée des nanopores est plus important pour de fortes teneurs en laitier.

Sur la base de ce constat, une méthodologie est proposée pour déterminer le volume apparent des C-S-H (volume des C-S-H et volume des nanopores induits par la microstructure des C-S-H).

La Figure 148 reprend la Figure 133, mais la porosité indiquée est celle calculée par le modèle de spéciation chimique.

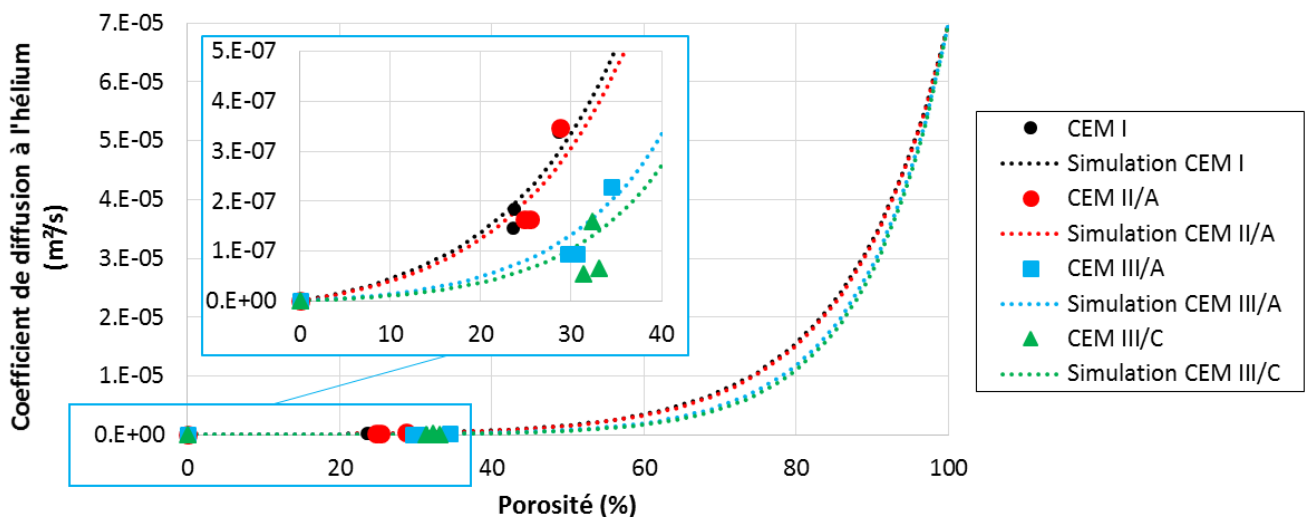


Figure 148 : Évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité calculée par le modèle géochimique basé sur une base de données thermodynamiques.

Pour rappel, les évolutions du coefficient de diffusion effectif sont simulées à l'aide d'une équation de la forme $Y = A e^{BX} + C$, avec comme contrainte :

- le coefficient de diffusion effectif doit être égal à 0 lorsque la porosité est nulle ;
- le coefficient de diffusion effectif doit être égal à celui de l'hélium dans l'air [$0,697 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (Marrero et Mason, 1972)].

Les valeurs des paramètres A, B et C pour les quatre ciments sont récapitulées dans le Tableau 20.

Tableau 20 : Paramètres de l'équation $Y = A e^{BX} + C$ utilisée pour décrire l'évolution du coefficient de diffusion effectif en fonction de la porosité totale.

	A	B	C
CEM I	$4,0 \cdot 10^{-08}$	$7,5 \cdot 10^{-02}$	$- 4,0 \cdot 10^{-08}$
CEM II/A	$3,5 \cdot 10^{-08}$	$7,6 \cdot 10^{-02}$	$- 3,5 \cdot 10^{-08}$
CEM III/A	$1,0 \cdot 10^{-08}$	$8,8 \cdot 10^{-02}$	$- 1,0 \cdot 10^{-08}$
CEM III/C	$7,0 \cdot 10^{-09}$	$9,2 \cdot 10^{-02}$	$- 7,0 \cdot 10^{-09}$

À partir de ces équations, il est possible de déterminer, pour un même coefficient de diffusion effectif, le volume de la phase solide. Par exemple, pour un coefficient d'environ $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, la porosité du CEM I est de 24 % et, pour le ciment CEM III/C, de 32 %. La fraction volumique de ces ciments est donc respectivement de 0,76 et 0,68.

Le volume initial des deux pâtes de ciment étant de $74 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment, le volume de phase solide est de $56 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment pour le CEM I et de $50 \text{ cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment pour le ciment CEM III/C.

Le volume de phase solide des ciments peut s'écrire :

$$V_{\text{solide}} = V_{\text{C-S-H}} + V_{\text{autres phases}} \quad \text{Équation 67}$$

avec V_{solide} , $V_{\text{C-S-H}}$ et $V_{\text{autres phases}}$, le volume de la phase solide, le volume apparent des C-S-H et celui des autres phases.

En décomposant le volume apparent des C-S-H, l'Équation 67 devient :

$$V_{\text{solide}} = n_{\text{C-S-H}} (V_{\text{m C-S-H}} X) + V_{\text{autres phases}} \quad \text{Équation 68}$$

avec $n_{\text{C-S-H}}$, la quantité de C-S-H calculée par le modèle, $V_{\text{m C-S-H}}$, le volume molaire d'une unité de C-S-H, et X, un facteur correcteur permettant de prendre en compte le volume des nanopores de C-S-H.

Ces différentes grandeurs, calculées par le modèle, sont récapitulées dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Résultat du modèle permettant de calculer le volume de phase solide

	CEM I	CEM III/C
Quantité de C-S-H (mmol/100 g de ciment)	293	222
Volume molaire (g/mol)	72	
Volume des autres phases ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$ de ciment)	35	34,5

Le facteur correcteur, ainsi que le volume molaire apparent des C-S-H peut alors être déduit (Tableau 22).

Tableau 22 : Valeur du coefficient correcteur du volume molaire des C-S-H et du volume molaire apparent des C-S-H

	CEM I	CEM III/C
X	0,99	0,97
Volume molaire apparent des C-S-H (cm^3/mol)	71,6	68,8

Les volumes molaires apparents des C-S-H calculés sont tout à fait cohérents avec ceux mesurés dans la littérature. En effet, un C-S-H dont la structure est similaire à la jennite a un volume molaire de $58,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, et celui de la tobermorite est de $76 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Balonis, 2010).

Il serait intéressant d'étudier l'évolution de ce facteur de correction en fonction de la porosité totale du matériau. Il est nécessaire pour cela d'ajouter des lois cinétiques pour calculer l'assemblage minéralogique, avec le modèle de spéciation chimique, sur toute la gamme de porosité. Il serait également nécessaire d'effectuer des mesures du coefficient de diffusion effectif sur une plus grande gamme de porosité pour optimiser la loi mathématique qui relie ces deux grandeurs. Ces derniers points n'ont pas pu être approfondis au cours de cette thèse.

Cette démarche devrait également pouvoir être appliquée à la perméabilité, en utilisant les mêmes facteurs correcteurs. En effet, il a été vu que le coefficient de diffusion effectif à l'hélium et la perméabilité intrinsèque suivaient les mêmes évolutions. Il n'est cependant pas possible d'utiliser la même loi mathématique que le coefficient de diffusion effectif car il n'est pas possible de connaître la perméabilité intrinsèque dans l'air. Néanmoins, certains auteurs utilisent la loi de Kozney-Carman pour décrire la perméabilité en fonction de la porosité (Delahaye et Alonso, 2002).

Il est à noter que cette approche suppose que la structure des C-S-H et la porosité soient les seuls facteurs influençant les propriétés de transport. D'autres grandeurs telles que la granularité peuvent également avoir un effet sur ces propriétés.

Le modèle de Powers et celui réalisé à partir d'une base de données thermodynamiques semblent tous les deux capables de décrire l'évolution « volumique » des ciments au laitier. Cependant, la description séparée de l'hydratation de chaque phase permet d'obtenir un net gain concernant la précision du modèle. En effet, l'écart entre les résultats du modèle et les valeurs expérimentales est au maximum de 20 % pour le modèle de Powers, contre 10 % pour le modèle de spéciation chimique.

La quantité de C-S-H calculée par le modèle basé sur un logiciel de géochimie peut être reliée à la porosité capillaire. Une relation entre la surface spécifique accessible au mercure et la quantité de C-S-H a également été mise en évidence pour le ciment CEM III/C. Cette corrélation n'est pas visible pour les autres ciments, probablement parce que les nanopores étaient trop fins pour être caractérisés par la porosimétrie à intrusion de mercure.

La teneur en C-S-H peut également être reliée, excepté pour le ciment CEM III/C, aux propriétés de transport. La différence entre le ciment CEM III/C et les autres ciments est probablement due à une morphologie différente des C-S-H.

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette thèse était de relier l'évolution des propriétés de transport en phase gazeuse au processus d'hydratation des ciments au laitier par l'intermédiaire de la microstructure.

Dans un premier temps, l'hydratation des ciments au laitier a été considérée de façon globale. La mesure de la quantité d'eau liée, de la chaleur dégagée et de la contraction chimique a mis en avant une vitesse d'hydratation beaucoup plus lente du laitier, comparée à celle du clinker. Ce constat se traduit, pour une échéance donnée, par un degré d'hydratation d'autant plus faible que la teneur en laitier est importante. À partir de 1 mois, les grandeurs mesurées ne varient quasiment plus, quel que soit le ciment, ce qui est dû à la diminution des surfaces réactives.

Pour déterminer, à partir de la quantité d'eau liée, un degré global d'hydratation, un essai d'hydratation accélérée a été réalisé pour le ciment CEM III/C. Cet essai a été effectué en utilisant un sonificateur. La RMN de l'aluminium et du silicium a permis de confirmer le très fort degré d'hydratation du laitier (96 % contre 55 % à 2 ans) atteint lors de cet essai. À hydratation complète, la quantité d'eau liée mesurée pour le ciment CEM III/C (22,8 g/100 g) est comparable à celle du ciment CEM I hydraté 1 an (23,4 g/100 g). La mesure du degré global d'hydratation a permis de mettre en évidence que, pour un même taux d'hydratation, l'eau liée et la contraction chimique étaient comparables entre les ciments, quelle que soit la quantité de laitier, ce qui rejoint les conclusions de l'essai d'hydratation accélérée.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'hydratation de chaque phase du clinker et des principaux oxydes de la phase vitreuse du laitier. La RMN du silicium et de l'aluminium a été l'une des principales techniques utilisées pour cette étude. Plusieurs contraintes dans le modèle de décomposition des spectres ont dû être ajoutées pour améliorer la précision. Cette approche a permis de déterminer un degré d'hydratation des phases du clinker (C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF) et de la plupart des oxydes (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO et SO_3) composant le laitier. La partie calcium du laitier est le seul élément qu'il n'est pas possible d'étudier avec la RMN du silicium et de l'aluminium. La quantité de calcium dissous a été déduite en faisant correspondre la quantité de portlandite (dont la teneur est directement liée à la quantité de calcium dissous) calculée par un logiciel de spéciation chimique avec celle mesurée par ATG. Les résultats obtenus confirment la faible vitesse de dissolution du laitier par rapport au clinker. De plus, la dissolution de la phase vitreuse du laitier est incongruente (vitesse de dissolution des oxydes différente). En effet, les parties sulfate, calcium et aluminat de laitier semblent être les plus réactives, probablement parce que ce sont des ions modificateurs de réseau. Les parties magnésium et silicium sont quant à elles plus lentes à s'hydrater. Ces résultats ont permis de calculer un degré global d'hydratation. Les résultats obtenus sont cohérents avec le degré global d'hydratation obtenu par mesure de la quantité d'eau liée, avec un écart maximal de 10 %.

Malgré des vitesses d'hydratation différentes entre le clinker et le laitier, les mêmes principaux hydrates ont été observés dans le ciment CEM I et dans les ciments au laitier. De la portlandite est toujours observable tout au long de l'hydratation. La présence de cet hydrate persiste dans des ciments à forte teneur en laitier, même après 2 ans d'hydratation, et sa consommation n'est pas avérée. Cette constatation expérimentale est probablement liée à l'importante réactivité de la partie calcium de la phase vitreuse du laitier. En revanche, pour le CEM III/C totalement hydraté (essai d'hydratation accélérée), la portlandite est difficilement détectable, ce qui est cohérent avec le rapport Ca/Si du ciment. Il a également été constaté que, malgré d'importantes différences de réactivité, la quantité de C-S-H (déterminée par RMN du silicium-29) dans les différentes pâtes de ciment était comparable pour une même échéance, et ce, jusqu'à 2 ans d'hydratation.

Ces processus d'hydratation expliquent les variations observées concernant la porosité totale : la porosité augmente avec la teneur en laitier, car ces derniers sont moins hydratés. Pour un même degré d'hydratation, une légère augmentation de la porosité pour le ciment CEM III/C a été observée. Cependant, il est difficile de conclure à une influence du laitier sur cette grandeur lorsque les ciments ont le même degré global d'hydratation. Pour compléter ces observations, des bilans volumiques des réactions d'hydratation ont été réalisés avec des modèles.

Un écart maximal de 10 % entre le modèle et les essais expérimentaux a été observé lorsque l'hydratation des ciments est décrite phase par phase. Les résultats obtenus confirment la précédente conclusion.

Le comblement progressif de la porosité permet d'expliquer directement la diminution du coefficient de diffusion effectif au cours de l'hydratation pour un même ciment. Il est plus difficile d'établir ce constat pour la perméabilité à cause des incertitudes des mesures. Il n'est cependant pas possible d'expliquer la diminution des propriétés de transport avec la porosité totale, lorsque la teneur en laitier augmente. Ces variations dépendent d'autres facteurs structuraux tels que la porosité capillaire ou la distribution porale.

Il a été observé que le diamètre d'entrée des pores capillaires diminue au cours de l'hydratation et est le même, quel que soit le ciment, pour une échéance donnée. Cependant, la quantité de pores capillaires accessibles au mercure diminue avec la teneur en laitier. L'ajout de laitier provoque également une augmentation du diamètre d'entrée critique des nanopores et du volume nanoporeux. Cette évolution pourrait être liée à une modification de la microstructure des C-S-H.

Cependant, aucune de ces grandeurs ne peut être reliée de façon linéaire au coefficient de diffusion effectif et à la perméabilité intrinsèque. Ce constat pourrait être dû au fait que :

- les propriétés de transport dépendent probablement de l'ensemble des facteurs caractérisant le réseau poreux (le volume porale total, capillaire et nanoporeux, ainsi que la distribution porale...);
- la porosimétrie à intrusion de mercure, qui a servi à étudier la distribution de tailles d'entrée de pores, ne permet de caractériser qu'une partie de la microstructure.

Pour établir un lien entre l'évolution de la microstructure avec l'ajout de laitier et les propriétés de transport, il a été proposé d'ajouter un facteur correcteur sur le volume apparent des C-S-H, dont la microstructure est probablement à l'origine de ces variations.

Dans des travaux ultérieurs, il serait intéressant d'étudier davantage la réactivité des ciments au laitier, dans le but de prévoir les propriétés de transport sur de plus longues périodes. Pour cela, il pourrait être envisagé de caractériser pour de longues durées les vitesses d'hydratation des différents oxydes du laitier. Cette description sur le plus long terme pourrait permettre d'utiliser des lois cinétiques en minimisant les erreurs faites avec ces dernières.

Des systèmes plus simples, tels que laitier + C_3S , où la granulométrie et la composition sont parfaitement contrôlées, pourraient permettre de décrire de façon plus détaillée l'hydratation du laitier (la décomposition des spectres RMN serait plus simple). Il pourrait également être possible d'enrichir un laitier en calcium-43 dans le but d'étudier de manière directe la dissolution de la partie calcium du laitier.

De même, il serait nécessaire d'étudier les matériaux dans d'autres conditions d'utilisation. Il faudrait ainsi caractériser l'effet de :

- la température. Dans des ouvrages massifs, le matériau est susceptible de s'échauffer, ce qui modifie les cinétiques d'hydratation ;
- le rapport e/c. L'ajout de certains types de déchet est susceptible de modifier localement le rapport e/c, et donc la microstructure et les propriétés de transport ;
- le degré de saturation des matériaux. En effet, les matériaux employés dans cette étude ont été séchés (degré de saturation inférieur à 2 %), ce qui est loin de leur condition d'utilisation. Or, la littérature met en avant une forte diminution des propriétés de transport lorsque l'humidité relative augmente.

Enfin, il serait nécessaire d'approfondir les liens entre les processus d'hydratation et les propriétés de transport. Pour cela, il peut être envisagé :

- de confirmer les relations mises en évidence entre les facteurs structuraux (porosité capillaire, surface spécifique...) et les propriétés de transport, en réalisant un plus grand nombre d'analyses. Pour rappel, ces relations ont été mises en évidence sur trois échéances (1 mois, 6 mois et 1 an) ;
- d'utiliser des modèles décrivant, au cours de l'hydratation, l'évolution des matériaux en trois dimensions, tels que Cemhyd3d (Bentz, 1997). Ces modèles devraient permettre de calculer une surface spécifique, un degré de connectivité et une distribution porale, et de combiner l'ensemble de ces grandeurs pour estimer les propriétés de transport. Il est cependant à noter que ce type de modèles ne peut pas caractériser la microstructure ($< 1 \mu\text{m}$). Des paramètres doivent donc être ajoutés pour prendre en compte la microporosité et la nanoporosité ;
- de réaliser un plus grand nombre d'essais sur la balance de sorption, dans le but d'obtenir une description représentative de la nanoporosité tout au long de l'hydratation. Ces essais permettraient d'avoir une estimation plus réaliste de la surface spécifique et de la nanoporosité (et, par déduction, de la porosité capillaire) que celle obtenue par porosimétrie à intrusion de mercure. Ces nouvelles valeurs serviraient à mettre en évidence d'autres corrélations avec les propriétés de transport.

BIBLIOGRAPHIE

- AFPC-AFREM (1997). Méthodes recommandées pour la mesure des grandeurs associées à la durabilité. Compte rendu des Journées Techniques AFPC-AFREM « Durabilité des Bétons », p. 283. Toulouse.
- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J. et Skibsted, J. (2003). Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation. *Inorganic Chemistry*, vol. 42, p. 2280-2287 (doi:10.1021/ic020607b).
- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J. et Skibsted, J. (2006). A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 3-17 (doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.010).
- Andersson, K., Allard, B., Bengtsson, M. et Magnusson, B. (1989). Chemical composition of cement pore solutions. *Cement and Concrete Research*, vol. 19, p. 327.
- Angus, M. J. et Glasser, F. P. (1985). The chemical environment in cement matrices. Communication présentée au Material research society symposium, vol. 50.
- Atkins, M., Glasser, F. P. et Kindness, A. (1992). Cement hydrate phase: Solubility at 25°C. *Cement and Concrete Research*, vol. 22, p. 241-246 (doi:10.1016/0008-8846(92)90062-Z).
- Auroy, M. (2014). Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires. Thèse de l'Université Paris-Est.
- Avrami, M. (1939). Kinetics of phase change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, p. 1103-1112 (doi:10.1063/1.1750380).
- Bach, T. T. H. (2010). Évolution physico-chimique des liants bas PH hydrates: Influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins. Thèse de l'Université de Bourgogne.
- Balonis, M. (2010). The influence of inorganic chemical accelerators and corrosion inhibitors on the mineralogy of hydrated Portland cement systems. University of Aberdeen, UK (Repéré à http://www.nanocem.org/fileadmin/nanocem_files/documents/MC-RTN/Projects/Project_1/Balonis_PhD_2010_.pdf).
- Baroghel Bouny, V., Rougeau, P., Care, S. et Gawsewitch, G. (1998). Étude comparative de la durabilité des bétons B30 et V80 des Ouvrages Jumeaux de bourges – Partie I : Microstructure, propriétés de durabilité et retrait. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées, p. 61-73.
- Baron, J. et Sauterey, R. (1993). Le béton hydraulique. Presses de l'École nationale des Ponts et Chaussées.
- Barret, P. et Bertrandie, D. (1986). Fundamental hydration features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$. *Journal de Chimie Physique*, vol. 83, p. 765-775.
- Bejaoui, S. (2003). Modélisation du transport diffusif des bétons. Note technique n° SCCME222 du CEA.
- Bentz, D. P. (1997). Guide to using CEMHYD3D: a three-dimensional cement hydration and microstructure development modelling package. Report NISTIR 5977c of NIST.

- Berger, S. (2009). Étude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc de l'hydratation à la durabilité. Thèse de l'Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I (Repéré à <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00595609>).
- Bernal, S. A., San Nicolas, R., Myers, R. J., Mejía de Gutiérrez, R., Puertas, F., van Deventer, J. S. J. et Provis, J. L. (2014). MgO content of slag controls phase evolution and structural changes induced by accelerated carbonation in alkali-activated binders. *Cement and Concrete Research*, vol. 57, p. 33-43 (doi:10.1016/j.cemconres.2013.12.003).
- Berodier, E. et Scrivener, K. (2014). Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H. *Journal of the American Ceramic Society* (doi:10.1111/jace.13177).
- Berodier, E. et Scrivener, K. (2015). Evolution of pore structure in blended systems. *Cement and Concrete Research*, vol. 73, p. 25-35 (doi:10.1016/j.cemconres.2015.02.025).
- Berryman, J. G. et Blair, S. C. (1987). Kozeny–Carman relations and image processing methods for estimating Darcy's constant. *Journal of Applied Physics*, vol. 62, p. 2221 (doi:10.1063/1.339497).
- Bideaux A., Nicols B. (2001). Elements, Sulfides, Sulfonates. Handbook of mineralogy, vol. 1.
- Bienvenu, P., Arnal, N. et Granier, G. (2012). Qualification de l'appareillage en ICP-AES. Note technique n° DEN/DRCP/CETAMA/NT/2012/02 Indice 1 du CEA.
- Biernacki, J.J. et Richardson, J. M. (2004). Kinetics of slag hydration in the presence of calcium hydroxide. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 85, p. 2261-2267 (doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00445.x).
- Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A. et Gaucher, E. C. (2010). Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C–S–H. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, p. 1360-1374 (doi:10.1016/j.cemconres.2010.04.003).
- Boivin, S. G. (1999). Retrait au jeune âge du béton : développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène. Thèse de l'École nationale des Ponts et Chaussées.
- Bouasker, M., Mounanga, P., Turcry, P., Loukili, A. et Khelidj, A. (2008). Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. *Cement and Concrete Composites*, vol. 30, p. 13-22.
- Brouwers, H. J. H. (2004). The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 1697-1716 (doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.031).
- Brouwers, H. J. H. (2005). The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 2. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, p. 1922-1936 (doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.009).
- Brown, A. I. et Marco, S. M. (1958). Introduction to Heat Transfer, 3rd Edition. Wiley.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, p. 309–319.
- Brunet, F., Bertani, P., Charpentier, T., Nonat, A. et Virlet, J. (2004). Application of ^{29}Si homonuclear and ^1H - ^{29}Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, p. 15494-15502.

- Brunet, F., Charpentier, T., Chao, C. N., Peycelon, H. et Nonat, A. (2010). Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, p. 208-219 (doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.005).
- Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G. et Turatsinze, A. (2007). Multiphasic finite element modeling of concrete hydration. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, p. 131-138 (doi:10.1016/j.cemconres.2006.11.010).
- Buil, M. (1979). Contribution à l'étude du retrait de la pâte de ciment durcissante. Rapport de recherche n°92, p. 74 du LPC.
- Canut, M. M. C. (2011). Pore structure in blended cement pastes. Thèse de l'université technique du Danemark.
- Carman, P. C. (1956). Flow of gases through porous media. Butterworths.
- CERILH. (1983). Étude Filler 1983 : mesure de la contraction de volume Le Chatelier. Rapport n°JB/PN/VM/839 du CERILH.
- Chao, C.-N. (2007). Étude sur l'hydratation des ciments composés CEM V : application au comportement à long terme des bétons. Thèse de l'Université de Bourgogne.
- Chappex, T. et Scrivener, K. (2012). Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, p. 1049-1054 (doi:10.1016/j.cemconres.2012.03.010).
- Charpentier, T. (1998). Résonance magnétique nucléaire haute-résolution sur les noyaux quadripolaires dans les solides. Thèse de l'Université Paris 11.
- Chen, W. (2006). Hydration of slag cement: theory, modeling and application. Thèse de l'Université de Twente.
- Chen, W. (2011). Étude expérimentale de la perméabilité du béton sous conditions thermiques et hydriques variables. Thèse de l'École centrale de Lille (Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00778621/document>).
- Chen, W. et Brouwers, H. J. H. (2006a). The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag, *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 428-443 (doi:10.1007/s10853-006-0873-2).
- Chen, W. et Brouwers, H. J. H. (2006b). The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *Journal of Materials Science*, vol. 42, p. 444-464 (doi:10.1007/s10853-006-0874-1).
- Chen, W. et Brouwers, H. J. H. (2011). A method for predicting the alkali concentrations in pore solution of hydrated slag cement paste. *Journal of Materials Science*, vol. 46, p. 3622-3631 (doi:10.1007/s10853-011-5278-1).
- Chowaniec, O. (2012). Limestone addition in cement. Thèse de École polytechnique fédérale de Lausanne (Repéré à <http://infoscience.epfl.ch/record/174700>).
- Collier, N. C. et Milestone, N. B. (2010). The encapsulation of Mg(OH)₂ sludge in composite cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, p. 452-459 (doi:10.1016/j.cemconres.2009.10.007).
- Condon, J. B. (dir.). (2006). Surface area and porosity determinations by physisorption, measurements and theory. Elsevier Science (Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444519641500005>).

- Cong, X. et Kirkpatrick, R. J. (1996a). ^{29}Si and ^{17}O NMR investigation of the structure of some crystalline calcium silicate hydrates. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, p. 133-143 (doi:10.1016/S1065-7355(96)90045-0).
- Cong, X. et Kirkpatrick, R. J. (1996b). ^{29}Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, p. 144-156 (doi:10.1016/S1065-7355(96)90046-2).
- Costoya Fernandes, M. M. (2008). Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate. Thèse de l'École polytechnique fédérale de Lausanne (Repéré à http://infoscience.epfl.ch/record/120546/files/EPFL_TH4102.pdf).
- Dai, Z., Tran, T. T. et Skibsted, J. (2014). Aluminum incorporation in the C–S–H phase of white Portland cement–metakaolin blends studied by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 97, p. 2662-2671 (doi:10.1111/jace.13006).
- Dalas, F. (2014). Influence des paramètres structuraux de superplastifiants sur l'hydratation, la création de surfaces initiales et la fluidité de systèmes cimentaires modèles. Thèse de l'Université de Dijon (Repéré à <http://www.theses.fr/2014DIJOS019>).
- Dangla, P. (2007). Manuel de référence de BIL : un programme d'éléments/volumes finis du LCPC.
- Darquennes, A. (2009). Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciments au laitier de haut-fourneau en condition de déformations libre et restreinte. Thèse de l'Université libre de Bruxelles (Repéré à <http://theses.ulb.ac.be/ETD-db/collection/available/ULBetd-11172009-120219/>).
- Darquennes, A., Espion, B. et Staquet, S. (2013). How to assess the hydration of slag cement concretes? *Construction and Building Materials*, vol. 40, p. 1012-1020 (doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.09.087).
- Day, R. L. et Marsh, B. K. (1988). Measurement of porosity in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 18, p. 63-73 (doi:10.1016/0008-8846(88)90122-6).
- Delahaye, C. H. et Alonso, E. E. (2002). Soil heterogeneity and preferential paths for gas migration. *Engineering Geology*, vol. 64, p. 251-271 (doi:10.1016/S0013-7952(01)00104-1).
- Diamond, S. (2000). Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 1517–1525.
- Diamond, S. (2003). A discussion of the paper « Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury porosimetry—a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying » by C. Gallé. *Cement and concrete research*, vol. 33, p. 169–170.
- Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, p. 919-933 (doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.028).
- Diamond, S. et Kjellsen, K. O. (2008). Scanning electron microscopic investigations of fresh mortars: Well-defined water-filled layers adjacent to sand grains. *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 530-537 (doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.006).
- Dridi, W. (2005). Couplage entre corrosion et comportement diphasique dans un milieu poreux : application à l'évolution d'un stockage des déchets radioactifs. Thèse de l'École des Ponts ParisTech.
- Dridi, W. et Guillot, W. (2014). Diffusion des gaz dans les géopolymères. Rapport n° DPC/SECR/NT/2014/053 indice A du CEA.

- Dron, R. et Brivot, F. (1980). Approche du problème de la réactivité du laitier granulé. Communication présentée au 7th International Congress on the chemistry of cement, Paris. Septima, vol. 2.
- Drouet, E. (2010). Impact de la température sur la carbonatation des matériaux cimentaires : prise en compte des transferts hydriques. Thèse de l'École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan (Repéré à <http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00618092/>).
- Dyson, H. M., Richardson, I. G. et Brough, A. R. (2007). A combined ^{29}Si MAS NMR and selective dissolution technique for the quantitative evaluation of hydrated blast furnace slag cement blends. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, p. 598-602 (doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01431.x).
- Escalante-García, J. I. et Sharp, J. H. (1998). Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in portland cements: part II, blended cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 28, p. 1259-1274 (doi:10.1016/S0008-8846(98)00107-0).
- Escalante, J. I., Gomez, L. Y., Johal, K. K., Mendoza, G., Mancha, H. et Mendez, J. (2001). Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions, *Cement and Concrete Research*, vol. 31, p. 1403–1409.
- d'Espinose de Lacaillerie, J.-B., Fretigny, C. et Massiot, D. (2008). MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model. *Journal of Magnetic Resonance*, vol. 192, p. 244-251.
- Faucon, P., Delagrave, A., Richet, C., Marchand, J. M. et Zanni, H. (1999). Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio. *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, p. 7796-7802 (doi:10.1021/jp990609q).
- Fazeli, A. R. et Tareen, J. a. K. (1991). Thermal decomposition of rhombohedral double carbonates of dolomite type. *Journal of Thermal Analysis*, vol. 37, p. 2605-2611 (doi:10.1007/BF01912805).
- Feldman, R. F. (1972). Factors affecting young's modulus—Porosity relation of hydrated portland cement compacts. *Cement and Concrete Research*, vol. 2, p. 375-386 (doi:10.1016/0008-8846(72)90054-3).
- Feldman, R. F. (1983). Significance of porosity measurements on blended cement performance. Proceedings of the CANMET/ACI 1st International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and other mineral by-products in concrete, Quebec. Vol. 1, p. 415-433.
- Fick, D. A. (1799). Ueber diffusion. *Annalen der Physik* (doi: 10.1002/andp.18551700105).
- Fick, D. A. (1995). On liquid diffusion reprinted. *Journal of Membrane Science*, vol. 100, p. 33-58.
- Fujii, K. et Kondo, W. (1981). Heterogeneous equilibrium of calcium silicate hydrate in water at 30 °C. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, vol. 2, p. 645-651 (doi:10.1039/DT981 0000645).
- Gagné, R., Aouad, I., Shen, J. et Poulin, C. (1999). Development of a new experimental technique for the study of the autogenous shrinkage of cement paste, *Materials and Structures*, vol. 32, p. 635–642.
- Gallé, C. (2001). 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*, vol. 31, p. 1467–1477.
- Garrault-Gauffinet, S. et Nonat, A. (1999). Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. *Journal of Crystal Growth*, vol. 200, p. 565-574 (doi:10.1016/S0022-0248(99)00051-2).

- Geuzaine, C. et Remacle, J.-F. (2009). Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre-and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 79, 1309-1331.
- Glasser, F. P., Lachowski, E. E. et Macphee, D. E. (1987). Compositional model for calcium silicate hydrate (C-S-H) gels, their solubilities, and free energies of formation. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 70, p. 481-485 (doi:10.1111/j.1151-2916.1987.tb05680.x).
- Glasser, F. P., Luke, K. et Angus, M. J. (1988). Modification of cement pore fluid compositions by pozzolanic additives. *Cement and Concrete Research*, vol. 18, p. 165.
- Granier, G., Bienvenu, P., Mermet, J. et Rivier, C. (2007). Terminologie en spectrométrie atomique. CEA et CETAMA.
- Gregg, S. J. et Sing, K. S. W. (1982). Adsorption, surface area and porosity. Academic Press (Repéré à <https://www.scribd.com/doc/48553301/Adsorption-surface-area-and-porosity>).
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Holzer, L., Figi, R. et Winnefeld, F. (2006). Hydration of alkali-activated slag: comparison with ordinary Portland cement. *Advances in cement research*, vol. 18, p. 119–128.
- Gruskovnjak, A., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Figi, R., Ko, S.-C., Adler, M. et Mäder, U. (2008). Hydration mechanisms of super sulphated slag cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 983-992 (doi:10.1016/j.cemconres.2008.03.004).
- Guillon, E., Termkhajornkit, P. et Chen, J. J. (2011). Analysis of chemical shrinkage experiments on blended cement paste via a coupled thermodynamic/kinetic hydration model. Proceedings of 13th International Congress on the chemistry of cement, Madrid.
- Haas, J. (2012). Étude expérimentale et modélisation thermodynamique du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{)-H}_2\text{O}$. Thèse de l'Université de Bourgogne (Repéré à <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00845956/>).
- Haas, J. et Nonat, A. (2015). From C-S-H to C-A-S-H: Experimental study and thermodynamic modelling. *Cement and Concrete Research*, vol. 68, p. 124-138 (doi:10.1016/j.cemconres.2014.10.020).
- Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G. et Winnefeld, F. (2011). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO . *Cement and Concrete Research*, vol. 41, p. 955-963 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.05.002).
- Haha, M. B., Lothenbach, B., Le Saout, G. et Winnefeld, F. (2012). Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part II: Effect of Al_2O_3 . *Cement and Concrete Research*, vol. 42, p. 74-83 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.08.005).
- Häkkinen, T. (1993). The influence of slag content on the microstructure, permeability and mechanical properties of concrete — Part 1: Microstructural studies and basic mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, vol. 23, p. 407-421 (doi:10.1016/0008-8846(93)90106-J).
- Halamickova, P., Detwiler, R. J., Bentz, D. P. et Garboczi, E. J. (1995). Water permeability and chloride ion diffusion in portland cement mortars: Relationship to sand content and critical pore diameter. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, p. 790-802 (doi:10.1016/0008-8846(95)00069-O).
- Harrison, A. M., Winter, N. B. et Taylor, H. F. W. (1987). Microstructure and microchemistry of slag cement pastes. Proceeding of Material research society symposium.

- Hassan, K. E., Cabrera, J. G. et Maliehe, R. S. (2000). The effect of mineral admixtures on the properties of high-performance concrete. *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, p. 267-271 (doi:10.1016/S0958-9465(00)00031-7).
- Hewlett, P. (2003). *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Butterworth-Heinemann.
- Hong, S.-Y. et Glasser, F. P. (2002). Alkali sorption by CSH and CASH gels: Part II. Role of alumina. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, p. 1101–1111.
- Hornain, H. (2007). *GranDuBé: grandeurs associées à la durabilité des bétons*. Presses des Ponts.
- Hosoglu, F., Faye, J., Mareseanu, K., Tesquet, G., Miquel, P., Capron, M., Dumeignil, F. (2015). High resolution NMR unraveling Cu substitution of Mg in hydrotalcites–ethanol reactivity. *Applied Catalysis A: General*, vol. 504, p. 533-541 (doi:10.1016/j.apcata.2014.10.005).
- Hou, X. et Jones, B. T. (2000). Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Repéré à <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470027318.a5110.pub2/full>).
- Hu, J. et Stroeven, P. (2003). Application of image analysis to assessing critical pore size for permeability prediction of cement paste. *Image Analysis and Stereology*, vol. 22, p. 97–103.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F. J. et Thoenen, T. (2002). *Chemical Thermodynamic Data Base. Technical Report n°NTB 02-16 of NAGRA*.
- Jander, W. (1927). Reactions in the Solid State at High Temperatures: I. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 163, p. 130.
- Jennings, H. M. (2000). A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 101-116 (doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(99\)00209-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(99)00209-4)).
- Jennings, H. M., Dalgleish, B. J. et Pratt, P. L. (1981). Morphological development of hydrating tricalcium silicate as examined by electron microscopy techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 64, p. 567-572 (doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb10219.x).
- Jennings, H. M. et Tennis, P. D. (1994). Model for the Developing Microstructure in Portland Cement Pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, p. 3161–3172 (doi:10.1111/j.1151-2916.1994.tb04565.x).
- Jensen, O. M. et Hansen, P. F. (2001). Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background. *Cement and concrete research*, vol. 31, p. 647–654.
- Joyner, L. G., Barrett, E. P. et Skold, R. (1950). The determination of pore volume and area distributions in porous substances. II: Comparison between nitrogen isotherm and mercury porosimeter methods. *Journal of the American society*, vol. 73, p. 373-380.
- Justnes, H., Reyniers, B. et Sellevold, E. J. (1994). An evaluation of methods for measuring chemical shrinkage of cementitious pastes.
- Justnes, H., Sellevold, E. J., Reyniers, B., Van Loo, D., Van Gemert, A., Verboven, F. et Van Gemert, D. (1999). The influence of cement characteristics on chemical shrinkage. *Autogenous Shrinkage of concrete*, p. 71. Ei-ichi Tazawa.

- Kalousek, G. L. (1957). Crystal chemistry of hydrous calcium silicates: I, Substitution of aluminum in lattice of tobermorite. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 40, p. 74-80 (doi:10.1111/j.1151-2916.1957.tb12579.x).
- Kanezaki, E. (1998). Thermal behavior of the hydrotalcite-like layered structure of Mg and Al-layered double hydroxides with interlayer carbonate by means of in situ powder HTXRD and DTA/TG. *Solid State Ionics*, vol. 106, p. 279–284.
- Kim, T. et Olek, J. (2012). Effects of sample preparation and interpretation of thermogravimetric curves on calcium hydroxide in hydrated pastes and mortars. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, n° 2290, p. 10-18 (doi:10.3141/2290-02).
- Klemm, W. A. (1998). Ettringite and oxyanion-substituted ettringites, their characterization and applications in the fixation of heavy metals: A synthesis of the literature. Portland Cement Association.
- Kloprogge, J. T., Krisof, J. et Frost, R. L. (2001). Thermogravimetric analysis-mass spectrometry (TGA-MS) of hydrotalcites containing CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} or ClO_4^- . Proceedings of the 12th International clay conference, Bahai-Blanca (Repéré à <http://eprints.qut.edu.au/924/>).
- Klur, I. (1996). Étude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés. Thèse de l'université Paris 6.
- Knapen, E., Cizer, O., Van Balen, K. et Van Gemert, D. (2009). Effect of free water removal from early-age hydrated cement pastes on thermal analysis. *Construction and Building Materials*, vol. 23, p. 3431-3438.
- Knudsen, T. (1984). The dispersion model for hydration of portland cement I. General concepts. *Cement and Concrete Research*, vol. 14, p. 622-630 (doi:10.1016/0008-8846(84)90024-3).
- Kocaba, V. (2009). Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. Thèse de l'École polytechnique fédérale de Lausanne.
- Kocaba, V., Gallucci, E. et Scrivener, K. L. (2012). Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, p. 511-525 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.010).
- Kök, M. V. et Smykatz-Kloss, W. (2001). Thermal Characterization of Dolomites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 64, p. 1271-1275 (doi:10.1023/A:1011521802817).
- Kolani, B. (2012). Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers. Thèse de l'université Toulouse 3.
- Kolani, B., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., Boutillon, L. et Linger, L. (2012). Hydration of slag-blended cements. *Cement and Concrete Composites*, vol. 34, p. 1009-1018 (doi:10.1016/j.cemconcomp.2012.05.007).
- Korpa, A. et Trettin, R. (2006). The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 634-649 (doi:10.1016/j.cemconres.2005.11.021).
- Kulik, D. (2009). GEMS-PSI 2.38. Report of PSI, Villigen.
- Kulik, D. A. (2011). Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models. *Cement and Concrete Research*, vol.41, p. 477-495 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.01.012).

- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, p. 2221-2295 (doi:10.1021/ja02268a002).
- Larbi, B. (2013). Caractérisation du transport diffusif dans les matériaux cimentaires : influence de la microstructure dans les mortiers. Thèse de l'Université Paris-Est.
- LCPC. (2002). *Caractéristiques microstructurales et propriétés relatives à la durabilité des bétons* (Méthode d'essai n° 58). Rapport du LCPC, p. 89.
- Le Chatelier, H. (1890). Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. Bulletin de la société d'encouragement pour l'industrie nationale, tome 5.
- Lecoq, X. (1993). Étude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique et des caractéristiques de ses produits de réaction. Thèse de l'Université de Bourgogne.
- Le Saoût, G., Ben Haha, M., Winnefeld, F. et Lothenbach, B. (2011). Hydration degree of alkali-activated slags: A ²⁹Si NMR study. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 94, p. 4541-4547 (doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04828.x).
- Le Saout, G., Füllmann, T., Kocaba, V. et Scrivener, K. L. (2008). Quantitative study of cementitious materials by X-ray diffraction/ Rietveld analysis using an external standard. Proceeding of the 12th International Congress on the chemistry of cement, Montréal.
- Le Saoût, G., Kocaba, V. et Scrivener, K. (2011). Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, p. 133-148 (doi:10.1016/j.cemconres.2010.10.003).
- Litvan, G. G. (1976). Variability of the nitrogen surface area of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Research*, vol. 6, p. 139-143 (doi:10.1016/0008-8846(76)90058-2).
- Longuet, P., Burglen, L. et Zelwer, A. (1973). La phase liquide du ciment hydraté. Rapport du CERILH n° 219.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Ben Haha, M., Figi, R. et Wieland, E. (2012). Hydration of a low-alkali CEM III/B-SiO₂ cement (LAC). *Cement and Concrete Research*, vol. 42, p. 410-423 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.008).
- Lothenbach, B., Matschei, T., Möschner, G. et Glasser, F. P. (2008). Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 38, p. 1-18 (doi:10.1016/j.cemconres.2007.08.017).
- Lothenbach, B. et Nonat, A. (2015). Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. *Cement and Concrete Research*, vol. 78, Part A, p. 57-70 (doi:10.1016/j.cemconres.2015.03.019).
- Lothenbach, B., Scrivener, K. et Hooton, R. D. (2011). Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, p. 1244-1256 (doi:10.1016/j.cemconres.2010.12.001).
- Lothenbach, B. et Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 209-226 (doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.001).
- Luke, K. et Lachowski, E. (2008). Internal composition of 20-year-old fly ash and slag-blended ordinary portland cement pastes. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, p. 4084-4092 (doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02783.x).

- Lumley, J. S., Gollop, R. S., Moir, G. K. et Taylor, H. F. W. (1996). Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, p. 139–151.
- Maitra, S., Choudhury, A., Das, H. S. et Pramanik, M. J. (2005). Effect of compaction on the kinetics of thermal decomposition of dolomite under non-isothermal condition. *Journal of Materials Science*, vol. 40, p. 4749-4751 (doi:10.1007/s10853-005-0843-0).
- Marrero, T. R. et Mason, E. A. (1972). Gaseous diffusion coefficients. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 1.
- Maso, J. C. (1967). La nature minéralogique des agrégats, facteur essentiel de la résistance des bétons à la rupture et à l'action du gel. Institut national des sciences appliquées.
- Mata, V. G., Lopes, J. C. B. et Dias, M. M. (2001). Porous media characterization using mercury porosimetry Simulation. 1. Description of the simulator and its sensitivity to model parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, p. 3511-3522 (doi:10.1021/ie010112e).
- Mata, V. G., Lopes, J. C. B. et Dias, M. M. (2001). Porous media characterization using mercury porosimetry Simulation. 2. An iterative method for the determination of the real pore size distribution and the mean coordination number. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, p. 4836-4843 (doi:10.1021/ie0101137).
- Meller, N., Kyritsis, K. et Hall, C. (2009). The hydrothermal decomposition of calcium monosulfoaluminate 14-hydrate to katoite hydrogarnet and β -anhydrite: An in-situ synchrotron X-ray diffraction study. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, p. 2743-2747 (doi:10.1016/j.jssc.2009.07.029).
- Mendes, A., Gates, W. P., Sanjayan, J. G. et Collins, F. (2011). NMR, XRD, IR and synchrotron NEXAFS spectroscopic studies of OPC and OPC/slag cement paste hydrates. *Materials and Structures*, vol. 44, p. 1773-1791 (doi:10.1617/s11527-011-9737-6).
- Merzouki, T., Bouasker, M., Houda Khalifa, N. E. et Mounanga, P. (2013). Contribution to the modeling of hydration and chemical shrinkage of slag-blended cement at early age. *Construction and Building Materials*, vol. 44, p. 368-380 (doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.02.022).
- Mindess, S., Young, J. F. et Darwin, D. (2002). *Concrete*, 2nd edition. Prentice Hall.
- Montaser, A. et Fassel, V. A. (1976). Inductively coupled plasmas as atomization cells for atomic fluorescence spectrometry. *Analytical Chemistry*, vol. 48, p. 1490-1499 (doi:10.1021/ac50005a021).
- Mounanga, P., Khelidj, A., Loukili, A. et Baroghel-Bouny, V. (2004). Predicting $\text{Ca}(\text{OH})_2$ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 255-265 (doi:10.1016/j.cemconres.2003.07.006).
- Mouret, M., Bascoul, A. et Escadeillas, G. (1997). Study of the degree of hydration of concrete by means of image analysis and chemically bound water. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 6, p. 109–115.
- Muller, A. C. A., Scrivener, K. L., Gajewicz, A. M. et McDonald, P. J. (2013). Densification of C–S–H measured by ^1H NMR relaxometry. *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, p. 403-412 (doi:10.1021/jp3102964).
- Murgier, S., Zanni, H. et Gouvenot, D. (2004). Blast furnace slag cement: a ^{29}Si and ^{27}Al NMR study. *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, p. 389-394 (doi:10.1016/j.crci.2004.02.004).
- Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 1521-1528 (doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.035).

- Nonat, A. (2008). L'hydratation des ciments. Dans *La durabilité des bétons*, Chapitre 2. Presses de l'École nationale des Ponts et Chaussées.
- Nonat, A. et Lecoq, X. (1998). The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C₃S hydration under controlled condition. Dans D. P. Colombet, P. H. Zanni, D. A.-R. Grimmer et P. P. Sozzani (dir.), *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, p. 197-207. Springer Berlin Heidelberg (Repéré à http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-80432-8_14).
- Norman, E. (1989). On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chemical Engineering Science*, vol. 44, p. 777-779.
- Norme EN 196-3. (2009). Méthodes d'essais des ciments - Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité. AFNOR.
- Norme EN 197-1. (2001). Composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants. AFNOR.
- Norme EN 197-1 - Méthode d'essai des ciments : Détermination de la finesse. (2001). AFNOR.
- Norme NF P18-459. (2010). Essai de porosité et de masse volumique. AFNOR.
- Ollivier, J.-P. et Torrenti, J.-M. (2008). La structure poreuse des bétons et les propriétés de transfert. Dans *La durabilité des bétons*, Chapitre 3. Presses de l'école nationale des ponts et chaussées.
- Olson, R. A. et Jennings, H. M. (2001). Estimation of CSH content in a blended cement paste using water adsorption. *Cement and concrete research*, vol. 31, p. 351-356.
- Pane, I. et Will, H. (2005). Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research*, vol. 35, p. 1155-1164 (doi:10.1016/j.cemconres.2004.10.027).
- Papadakis, V. G., Vayenas, C. G. et Fardis, M. N. (1991). Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation. *Materials Journal*, vol. 88, p. 363-373.
- Pardal, X., Brunet, F., Charpentier, T., Pochard, I. et Nonat, A. (2012). ²⁷Al and ²⁹Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate. *Inorganic Chemistry*, vol. 51, p. 1827-1836 (doi:10.1021/ic202124x).
- Passaglia, R. (1984). Katoite, a new member of the Ca₃Al₂(SiO₄)₃-Ca₃Al₂(OH)₁₂ series and a new nomenclature for the hydrogrossular group of minerals. *Bulletin de Minéralogie*, vol. 107, p. 605-618.
- Pellerin, F., Baillet-Guffroy, A. et Baylocq-Ferrier, D. (1991). Titrages par iodométrie. *Technique de l'ingénieur*, n° P330.
- Pietersen, H. S. (1993). *Reactivity of fly ash and slag in cement*. Thèse de l'Université de technologie de Delft.
- Pourbaix, M. et Pourbaix, A. (1992). Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H₂O from 25 to 150°C: Influence of access of oxygen in sulphide solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 56, p. 3157-3178 (doi:10.1016/0016-7037(92)90295-T).
- Powers, T. C. (1935). Absorption of water by Portland cement paste during the hardening process. *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 27, p. 790-794.
- Powers, T. C. et Brownyard, T. L. (1947). Studies of the physical properties of hardened portland cement paste. *Journal of american concrete institute*, vol. 18, p. 845.

- Radwan, J., Hainos, D. et Grenut, B. (2006). *Qualification expérimentale de la plate-forme ALLIANCES. 1^{re} partie : calculs préliminaires*. Note technique n° NT DPC/SECR 06-051-A du CEA.
- Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J. et Delgado, A. H. (2002). *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*. William Andrew.
- Regourd, M. (1986). Characteristics and activation of additive products. Proceeding of the International Congress on the chemistry of cement, Rio de Janeiro.
- Regourd, M., Thomassin, J. H., Baillif, P. et Touray, J. C. (1983). Blast-furnace slag hydration. Surface analysis. *Cement and Concrete Research*, vol. 13, p. 549-556 (doi:10.1016/0008-8846(83)90014-5).
- Renaudin, G., Filinchuk, Y., Neubauer, J. et Goetz-Neunhoeffler, F. (2010). A comparative structural study of wet and dried ettringite. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, p. 370-375 (doi:10.1016/j.cemconres.2009.11.002).
- Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Frizon, F. et Cau-dit-Coumes, C. (2009a). Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, p. 3320–3329.
- Renaudin, G., Russias, J., Leroux, F., Frizon, F. et Cau-dit-Coumes, C. (2009b). Structural characterization of C–S–H and C–A–S–H samples—part I: long-range order investigated by Rietveld analyses, vol. 182, p. 3312–3319.
- Rey. (1950). Nouvelle méthode de mesure de l'hydratation des liants hydrauliques. Publications techniques du CERILH.
- Richardson, I. G. (2000). The nature of the hydration products in hardened cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, vol. 22, p. 97-113 (doi:10.1016/S0958-9465(99)00036-0).
- Richardson, I. G. (1999). The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, p. 1131-1147 (doi:10.1016/S0008-8846(99)00168-4).
- Richardson, I. G. (2014). Model structures for C-(A)-S-H(I). *Acta Crystallographica Section B, Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 70, p. 903-923 (doi:10.1107/S2052520614021982).
- Richardson, I. G. et Groves, G. W. (1992). Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *Journal of materials science*, vol. 27, p. 6204–6212.
- Richet, C., Le Bescop, P., Peycelon, H., Toyenal, I., Pointeau, I., L'Hostis, V. et Lovera P. (2004). *Synthèse des connaissances sur le comportement à long terme des bétons applications aux colis cimentés*. Rapport n° CEA-R-6050 du CEA.
- Rivas-Mercury, J.M. Pena, P., de Aza, A.H. et Turrillas, X. P. P. (2008). Dehydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, p. 1737-1748 (doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.038).
- de Schutter, G. et Taerwe, L. (1995). General hydration model for Portland cement and blast furnace slag cement, *Cement and Concrete Research*, vol. 25, p. 593–604.
- Scrivener, K. L., Füllmann, T., Gallucci, E., Walenta, G. et Bermejo, E. (2004). Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 1541-1547 (doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.014).

- Scrivener, K. L. et Nonat, A. (2011). Hydration of cementitious materials, present and future. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, p. 651-665 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.026).
- Scrivener, L. (2004). Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, vol. 26, p. 935-945 (doi:10.1016/j.cemconcomp.2004.02.029).
- Sidérurgie générale. (1975). Sollac.
- Sierra, R. (1974). Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques. Rapport de recherche n° 39 du LPC.
- Skibsted, J., Henderson, E. et Jakobsen, H. J. (1993). Characterization of Calcium Aluminate Phases in Cements by ²⁷Al MAS NMR Spectroscopy. *Inorganic Chemistry*, vol. 32, p. 1013.
- Skibsted, J., Jakobsen, H. J. et Hall, C. (1995). Quantification of calcium phases in Portland cements by ²⁹Si MAS NMR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society*, vol. 91, p. 4423-4430.
- Skoczylas, F., Coussy, O. et Lafhaj, Z. (2003). Sur la fiabilité des mesures des perméabilités hétérogènes par injection de gaz. Micropulse tests. *Revue Française de Génie Civil*, vol. 7, p. 451-469 (doi:10.1080/12795119.2003.9692504).
- Snellings, R., Salze, A. et Scrivener, K. L. (2014). Use of X-ray diffraction to quantify amorphous supplementary cementitious materials in anhydrous and hydrated blended cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 64, p. 89-98 (doi:10.1016/j.cemconres.2014.06.011).
- Tam Air. (2013). Brochure Tam Air Isothermal Calorimeter. TA Instrument.
- Taylor. (1997). *Cement chemistry*. Telford.
- Taylor, R., Richardson, I. G. et Brydson, R. M. D. (2007). Nature of C-S-H in 20 year old neat ordinary Portland cement and 10% Portland cement-90% ground granulated blast furnace slag pastes. *Advances in Applied Ceramics*, vol. 106, p. 294-301 (doi:10.1179/174367607X228106).
- Taylor, R., Richardson, I. G. et Brydson, R. M. D. (2010). Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement-ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. *Cement and Concrete Research*, vol. 40, p. 971-983 (doi:10.1016/j.cemconres.2010.02.012).
- Tennis, P. D. et Jennings, H. M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, vol. 30, p. 855-863 (doi:10.1016/S0008-8846(00)00257-X).
- Theiss, F. L., Palmer, S. J., Ayoko, G. A. et Frost, R. L. (2012). Sulfate intercalated layered double hydroxides prepared by the reformation effect. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 107, p. 1123-1128 (doi:10.1007/s10973-011-1369-0).
- Thiery, M. (2005). Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires Prise en compte des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques. Thèse de l'École des Ponts ParisTech.
- Thoenen, T. et Kulik, D. (2003). Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code. Report n°TM-44-02-09 of PSI.

- Thomas, J. J., Hsieh, J. et Jennings, H. M. (1996). Effect of carbonation on the nitrogen BET surface area of hardened portland cement paste. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, p. 76-80 (doi:10.1016/S1065-7355(96)90074-7).
- Thomas, J. J., Jennings, H. M. et Allen, A. J. (1999). The surface area of hardened cement paste as measured by various techniques. *Concrete Science and Engineering*, vol. 1, p. 45–64.
- Todd, S. S. (1951). Low-temperature heat capacities and entropies at 298.16° K. of crystalline calcium orthosilicate, zinc orthosilicate and tricalcium silicate. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 73, p. 3277–3278.
- Tognazzi, C. (1998). Couplage fissuration - dégradation chimique dans les matériaux cimentaires : caractérisation et modélisation. Thèse de l'INSA.
- Tuutti, K. (1982). Corrosion of steel in concrete. Lund University.
- Vanhamme, G. (2011). Étude de la réactivité des laitiers de haut-fourneau dans les ciments de type CEM III. Thèse de l'Université libre de Bruxelles.
- Van Rompaey, G. (2006). Étude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloré. Thèse de l'Université libre de Bruxelles.
- Vernet, C. (1981). Comportement de l'ion S^{2-} au cours de l'hydratation des ciments riches en laitiers. Proceeding de la Conférence sur les laitiers et ciments aux ajouts, Mons.
- Villain, G., Thiery, M. et Platret, G. (2007). Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cement and Concrete Research*, vol. 37, p. 1182-1192 (doi:10.1016/j.cemconres.2007.04.015).
- Vu, T.-H. (2009). Caractérisation de la phase solide et transferts de gaz dans les milieux poreux insaturés : étude expérimentale et modélisation appliquées à la diffusion de l'hydrogène dans les matériaux cimentaires. Thèse de l'Université de Toulouse.
- Wang, S. et Scrivener, K. L. (1995). Hydration products of alkali activated slag cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, p. 561-571 (doi:10.1016/0008-8846(95)00045-E).
- Wang, X.-Y., Lee, H.-S., Park, K.-B., Kim, J.-J. et Golden, J. S. (2010). A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends. *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, p. 468-477 (doi:10.1016/j.cemconcomp.2010.03.006).
- Warren, B. E. et Bischof, J. (1938). The Structure of Silica Glass by X-Ray Diffraction Studies. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 21, p. 49-54 (doi:10.1111/j.1151-2916.1938.tb15742.x).
- Wendt, R. H. et Fassel, V. A. (1965). Induction-Coupled plasma spectrometric excitation source. *Analytical Chemistry*, vol. 37, p. 920-922 (doi:10.1021/ac60226a003).
- Wendt, R. H. et Fassel, V. A. (1966). Atomic absorption with induction-coupled plasmas. *Analytical Chemistry*, vol. 38, p. 337-338 (doi:10.1021/ac60234a003).
- Whittaker, M., Zajac, M., Ben Haha, M., Bullerjahn, F. et Black, L. (2014). The role of the alumina content of slag, plus the presence of additional sulfate on the hydration and microstructure of Portland cement-slag blends. *Cement and Concrete Research*, vol. 66, p. 91-101 (doi:10.1016/j.cemconres.2014.07.018).

- Wolter, A., Frischat, G. H. et Olbrich, E. (2003). Investigation of granulated blast furnace slag (gbfs) reactivity by SNMS. Proceeding of the 11th International Congress on chemistry of cement, Durban.
- Wong, H. S. et Buenfeld, N. R. (2006). Patch microstructure in cement-based materials: Fact or artefact? *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 990-997 (doi:10.1016/j.cemconres.2006.02.008).
- Wong, H. S., Buenfeld, N. R. et Head, M. K. (2006). Estimating transport properties of mortars using image analysis on backscattered electron images. *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 1556-1566 (doi:10.1016/j.cemconres.2006.05.002).
- Wong, H. S., Buenfeld, N. R., Hill, J. et Harris, A. W. (2007). Mass transport properties of mature wasteform grouts. *Advances in cement research*, vol. 19, p. 35–46.
- Wong, H. S., Zimmerman, R. W. et Buenfeld, N. R. (2012). Estimating the permeability of cement pastes and mortars using image analysis and effective medium theory. *Cement and Concrete Research*, vol. 42, p. 476-483 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.11.018).
- Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T. et Dangla, P. (2013). Water Removal by Freeze-Drying of Hardened Cement Paste. *Drying Technology*, vol. 31, p. 67-71 (doi:10.1080/07373937.2012.717326).
- Zhang, J. et Scherer, G. W. (2011). Comparison of methods for arresting hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 41, p. 1024-1036 (doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.003).
- Zhang, L. et Glasser, F. P. (2000). Critical examination of drying damage to cement pastes. *Advances in Cement Research*, vol. 12, p. 79-88 (doi:10.1680/adcr.2000.12.2.79).
- Zhou, Q. et Glasser, F. P. (2001). Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, p. 1333-1339 (doi:10.1016/S0008-8846(01)00558-0).
- Zhou, Q., Lachowski, E. E. et Glasser, F. P. (2004). Metaettringite, a decomposition product of ettringite. *Cement and Concrete Research*, vol. 34, p. 703-710 (doi:10.1016/j.cemconres.2003.10.027).

ANNEXES

1. FICHE PRODUIT DES CIMENTS



Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 15/02/2010

N° certificat CE : 0333-CPD-2102

Fiche produit de

Couvrot
CEM I 52,5 N CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques									
Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
24	39	53	62	30.5	180	371	3.09	4000	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	2.4	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	19.5	Clinker (K) de	98.0	Clinker (K) Couvrot	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	5.2	<i>Couvrot</i>			C3S+C2S	79
Fe ₂ O ₃	2.3	Laitier (S)			MgO (%)	1.0
TiO ₂	0.3	Cendres (V)			C3S (%)	66
MnO	0.0	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	13
CaO	64.2	Fumées de silice (D)			C3A (%)	11
MgO	0.9				C4AF (%)	7
SO ₃	3.5	Secondaires		Laitier (S)	Laitier vitreux (%)	
K ₂ O	1.07	Calcaire (L ou LL)	2.0		(CaO+MgO)/SiO ₂	
Na ₂ O	0.07			CaO+MgO+SiO ₂ (%)		
P ₂ O ₅	0.2	Sulfate de calcium		Cendres (V)	PF (%)	
S ⁻	< 0,02	Gypse	6.0		CaO réactive (%)	
Cl ⁻	0.01			SiO ₂ réactive (%)		
Insoluble CEM	0.2	Additifs		Calcaire (L ou LL)	CaCO ₃ (%)	99.5
Na ₂ O éq. actif	0.77	Agent de mouture <i>Cloter F5903 (AXIM)</i>	0.046		Adsorption bleu méthylène (g/100g)	0.2
Colorimétrie (L*)	65	Agent réducteur <i>Sulfate de fer</i>	0.20	TOC (%)	0.08	
		Fumées de silice (D)		SiO ₂ amorphe (%)		
				PF (%)		
				Aire massique BET (m ² /kg)		

Mouture	
Broyeur(s)	2 et 1

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Couvrot	Oui	Non
Dépôt de Tolbiac	Oui	Non
Dépôt de Strasbourg	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 993 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

Figure 149 : Fiche produit du CEM I.



Ciments Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 15/02/2010
N° certificat CE : 0333-CPD-2208

Fiche produit de

Rombas
CEM II/A-S 42,5 N CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques									
Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
nd	28	nd	56	30.0	240	334	3.06	nd	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	2.3	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	21.9	Clinker (K) de	81.0	<u>Clinker (K)</u>	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	6.1	<i>Couvrot</i>		<u>Couvrot</u>	C3S+C2S	79
Fe ₂ O ₃	2.2	Laitier (S)	15.0		MgO (%)	1.0
TiO ₂	0.3	Cendres (V)			C3S (%)	66
MnO	0.1	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	13
CaO	61.7	Fumées de silice (D)			C3A (%)	11
MgO	1.9				C4AF (%)	7
SO ₃	3.1	Secondaires		<u>Laitier (S)</u>	Laitier vitreux (%)	96.9
K ₂ O	1.03	Calcaire (L ou LL)	4.0		(CaO+MgO)/SiO ₂	2.0
Na ₂ O	0.07				CaO+MgO+SiO ₂ (%)	83.1
P ₂ O ₅	0.2	Sulfate de calcium		<u>Cendres (V)</u>	PF (%)	
S ²⁻	0.09	Gypse	1.5		CaO réactive (%)	
Cl ⁻	0.03	Anhydrite	3.5		SiO ₂ réactive (%)	
		Additifs		<u>Calcaire (L ou LL)</u>	CaCO ₃ (%)	91.6
Insoluble CEN	0.5	<i>Agent de mouture</i>			Adsorption bleu méthylène (g/100g)	0.2
Na ₂ O éq. actif	0.66	<i>Cider F5903 (AXIM)</i>	0.030	<u>Fumées de silice (D)</u>	TOC (%)	0.05
		<i>Agent réducteur</i>			SiO ₂ amorphe (%)	
Colorimétrie (L*)	65	<i>Sulfate de fer</i>	0.40		PF (%)	
					Aire massique BET (m ² /kg)	

Mouture	
Broyeur(s)	5

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Rombas	Oui	Non
Dépôt de Strasbourg	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

Figure 150 : Fiche produit du CEM II/A.



Cimements Calcia
Italcementi Group

Direction Industrielle
et Technique
Les Technodes
B.P. 01
78931 Guerville cedex

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 15/02/2010

N° certificat CE : 0333-CPD-2204

Fiche produit de

Rombas
CEM III/A 52,5 L CE PM-ES-CP1 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
nd	21	42	63	35.0	210	283	2.97	4600	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	1.8	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	29.2	Clinker (K) de	36.0	<u>Clinker (K)</u>	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	9.0	<i>Couvrot</i>		<u>Couvrot</u>	C3S+C2S	79
Fe ₂ O ₃	1.3	Laitier (S)	64.0		MgO (%)	1.0
TiO ₂	0.5	Cendres (V)			C3S (%)	66
MnO	0.3	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	13
CaO	50.0	Fumées de silice (D)			C3A (%)	11
MgO	4.8				C4AF (%)	7
SO ₃	2.6	Secondaires		<u>Laitier (S)</u>	Laitier vitreux (%)	96.9
K ₂ O	0.68	Calcaire (L ou LL)			(CaO+MgO)/SiO ₂	2.0
Na ₂ O	0.38			<u>Cendres (V)</u>	CaO+MgO+SiO ₂ (%)	83.1
P ₂ O ₅	0.1	Sulfate de calcium			PF (%)	
S ⁻	0.57	Gypse	4.0	<u>Calcaire</u>	CaO réactive (%)	
Cl ⁻	0.31	Anhydrite		<u>(L ou LL)</u>	SiO ₂ réactive (%)	
		Additifs			CaCO ₃ (%)	
Insoluble CEN	0.5	Agent de mouture	0.022	<u>Fumées</u>	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
Na ₂ O éq. actif	0.81	Cloter F5903 (AXIM)		<u>de silice (D)</u>	TOC (%)	
Colorimétrie (L*)	74	Agent réducteur	0.20		SiO ₂ amorphe (%)	
		Sulfate de fer			PF (%)	
					Aire massique BET (m ² /kg)	

Mouture

Broyeur(s)	6 et 5
------------	--------

Stockage

Silo(s)	cf plan de silotage
---------	---------------------

Etablissement

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Rombas	Oui	Non
Dépôt de Chelles	Oui	Non
Dépôt de Gennevilliers	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



Siège social :
Rue des Technodes
78930 Guerville
Tél. : 01 34 77 78 00
Fax : 01 34 77 79 06

SAS au capital de 593 836 525 €
Siren 654 800 689 RCS Versailles

Figure 151 : Fiche produit du CEM III/A.

Version du : 15/02/2010

N° certificat CE : 0333-CPD-2205

Fiche produit de

Rombas
CEM III/C 32,5 N CE PM-ES NF "HRC"

Caractéristiques physiques et mécaniques

Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
nd	10	28	42	35.5	260	200	2.91	4800	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	1.4	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	32.0	Clinker (K) de	15.0	<u>Clinker (K)</u>	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	10.3	<i>Couvrot</i>		<u>Couvrot</u>	C3S+C2S	79
Fe ₂ O ₃	0.8	Laitier (S)	85.0		MgO (%)	1.0
TiO ₂	0.5	Cendres (V)			C3S (%)	66
MnO	0.4	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	13
CaO	45.1	Fumées de silice (D)			C3A (%)	11
MgO	6.1	Secondaires			C4AF (%)	7
SO ₃	2.9	Calcaire (L ou LL)		<u>Laitier (S)</u>		
K ₂ O	0.55				Laitier vitreux (%)	96.9
Na ₂ O	0.18	Total	100.0		(CaO+MgO)/SiO ₂	2.0
P ₂ O ₅	0.1	Sulfate de calcium			CaO+MgO+SiO ₂ (%)	83.1
S ²⁻	0.77	Gypse		<u>Cendres (V)</u>		
Cl ⁻	0.04	Anhydrite	5.5		PF (%)	
		Additifs			CaO réactive (%)	
Insoluble CEN	0.5	Agent de mouture		<u>Calcaire</u>	SiO ₂ réactive (%)	
Na ₂ O éq. actif	0.50	Cloter F5903 (AXIM)	0.016	<u>(L ou LL)</u>	CaCO ₃ (%)	
					Adsorption bleu méthylène (g/100g)	
Colorimétrie (L*)	81			<u>Fumées</u>	TOC (%)	
				<u>de silice (D)</u>	SiO ₂ amorphe (%)	
					PF (%) ¹	
					Aire massique BET (m ² /kg)	

Mouture

Broyeur(s) 6 et 5

Stockage

Silo(s) cf plan de silotage

Etablissement

Usine de Rombas
Dépôt de Gennevillien

Vrac

Oui
Oui

Ensachage

Oui*
Non

* Produit éventuellement disponible en sacs dans les dépôts et ou usines

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients


 Siège social :
 Rue des Technodes
 78930 Guerville
 Tél. : 01 34 77 78 00
 Fax : 01 34 77 79 06

 SAS au capital de 593 836 525 €
 Siret 654 800 689 RCS Versailles

Figure 152 : Fiche produit du CEM III/C.

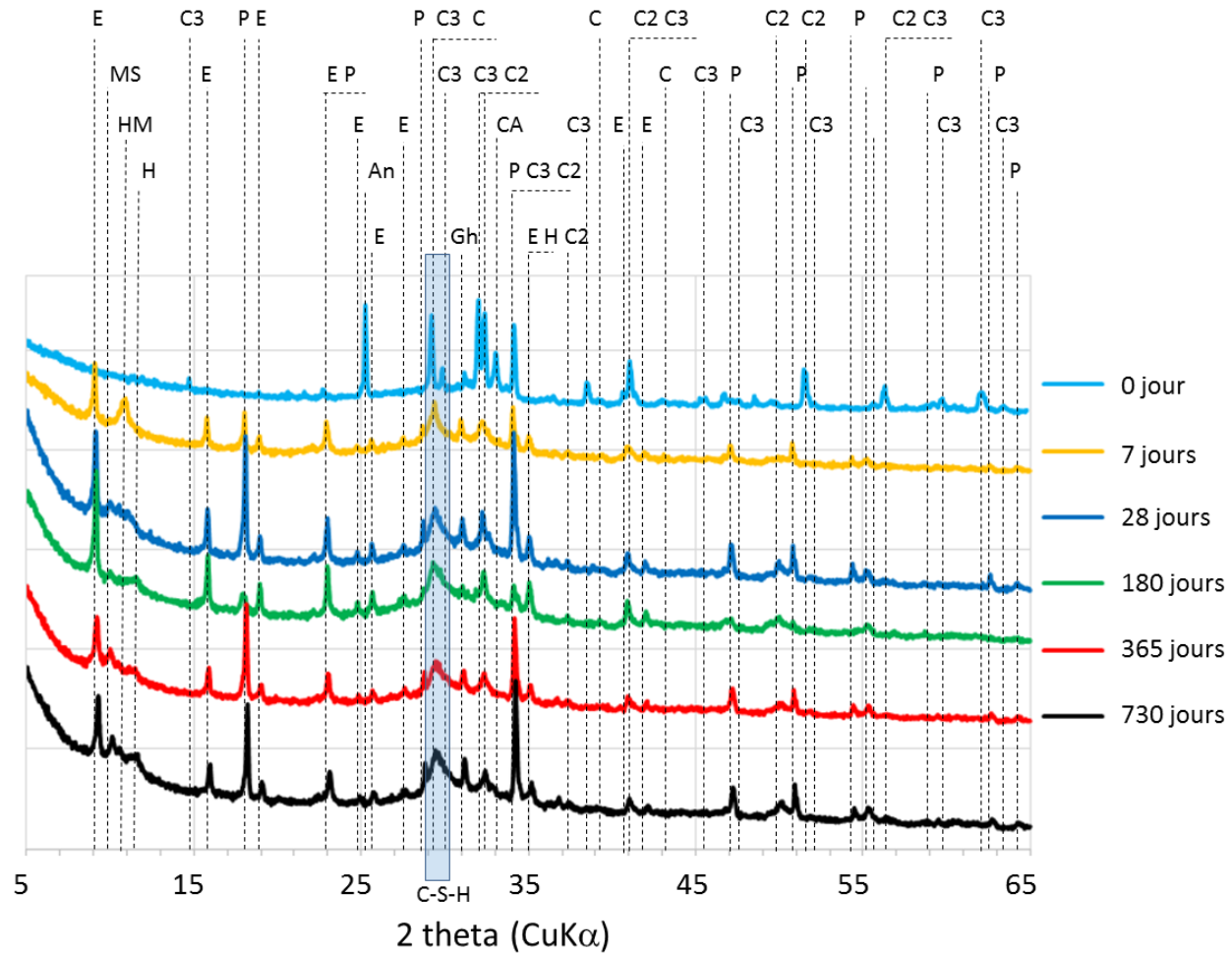


Figure 154 : Évolution des diffractogrammes de la pâte de ciment CEM III/A curée sous eau en fonction du temps (en jour). E : Ettringite, MS : Monosulfoaluminate, H : Hydrotalcite, HM : Hémicarboaluminate, P : Portlandite, Gh : Ghélénite, C : Calcite, C3 : C₃S, C2 : C₂S, CA : C₃A, C4 : C₄AF, An : Anhydrite.

3. RÉSULTATS OBTENUS PAR RMN DE L'ALUMINIUM

Les résultats représentent la contribution (en pourcentage) de chacune des raies.

CEM I

	0	1	3	7	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Ettringite		18.0	28.4	27.9	28.8	28.1	28.4	28.6		%
AFm		17.7	25.2	22.5	26.3	36.9	41.3	32.8		%
Hydrotalcite		15.5	7.1	7.4	8.1	10.8	10.9	10.0		%
C-A-S-H – Al(IV)		17.7	13.7	16.1	13.2	18.2	14.5	21.3		%
C-A-S-H – Al(V)		4.2	4.4	6.7	6.7	6.0	4.7	7.0		%
C ₃ A	74.0	16.7	16.0	14.1	11.9	0.0	0.0	0.0		%
C ₄ AF	26.2	10.1	5.2	5.2	4.9	0.0	0.0	0.0		%

CEM II/A

	0	1	3	7	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Ettringite			17.3		19.1	19.7	22.0	23.2		%
AFm			19.4		23.6	31.5	39.7	30.4		%
Hydrotalcite			7.0		11.2	13.3	8.5	11.9		%
C-A-S-H – Al(IV)			11.5		11.1	12.0	11.8	10.9		%
C-A-S-H – Al(V)			2.0		2.5	2.5	8.6	4.4		%
C ₃ A	53.0		26.1		21.3	0.0	0.0	0.0		%
C ₄ AF	19.0		2.8		1.7	0.0	0.0	0.0		%
Laitier	27.0		14.0		9.7	21.0	9.5	19.2		%

CEM III/A

	0	1	3	7	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Ettringite			11.5		11.3	11.4	11.1	11.4		%
AFm			23.8		19.3	21.8	31.2	25.1		%
Hydrotalcite			14.6		9.9	16.2	14.4	16.4		%
C-A-S-H – Al(IV)			11.5		10.1	12.4	13.0	10.4		%
C-A-S-H – Al(V)			4.2		3.4	4.5	4.5	4.9		%
C ₃ A	16.0		0.0		0.0	0.0	0.0	0.0		%
C ₄ AF	5.0		0.0		0.0	0.0	0.0	0.0		%
Laitier	78.0		34.4		46.1	33.7	25.8	31.9		%

CEM III/C

	0	1	3	7	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Ettringite		8.1	10.1	11.3	11.3	11.5	10.8	11.3	11.2	%
AFm		1.0	5.5	5.2	5.4	22.8	11.4	5.4	10.7	%
Hydrotalcite		3.5	6.1	10.2	13.3	13.8	15.6	13.1	24.4	%
C-A-S-H – Al(IV)		10.6	16.1	14.6	15.0	13.7	16.8	14.9	31.8	%
C-A-S-H – Al(V)		7.0	7.0	7.9	8.2	7.4	7.3	8.1	8.5	%
C ₃ A	5.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	%
C ₄ AF	2.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	%
Ettringite	92.0	69.9	55.2	50.8	46.9	30.6	38.1	47.2	13.3	%

4. RÉSULTATS OBTENUS PAR RMN DU SILICIUM

Les résultats représentent la contribution (en pourcentage) de chacune des raies.

CEM I

	0,01	1	3	7	15	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Q ₁		28,2	43,7	42,0	46,3	50,5	57,4	49,5	50,9		%
Q ₂		3,5	5,9	9,6	11,2	12,1	19,5	23,7	24,9		%
Q _{2p}		1,8	2,9	4,8	5,6	6,1	9,8	11,9	12,5		%
Q _{2(1AI)}		6,3	5,0	3,6	3,8	3,1	2,4	5,1	5,2		%
C ₂ S	20,5	16,6	16,2	14,2	9,2	10,0	3,2	2,4	1,3		%
C ₃ S	79,5	43,7	26,4	25,8	24,0	18,2	7,7	7,4	5,1		%

CEM II/A

	0,01	7	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Q ₁		33,1	40,9	48,5	51,4	40,3		%
Q ₂		5,9	9,4	14,4	14,7	22,4		%
Q _{2p}		2,9	4,7	7,2	7,4	11,2		%
Q _{2(1AI)}		3,6	4,6	4,2	3,5	3,6		%
C ₂ S	15,9	13,2	8,8	4,5	4,4	2,8		%
C ₃ S	60,7	22,6	15,3	10,3	11,2	7,2		%
Laitier	23,5	18,6	16,4	10,9	7,3	12,5		%

177,41

CEM III/A

	0,01	7	28	180	365	730	Hydratation accélérée	Jours
Q ₁		27,5	33,6	52,8	50,4	47,6		%
Q ₂		7,1	11,2	10,2	12,4	17,6		%
Q _{2p}		3,6	5,6	5,1	6,3	8,8		%
Q _{2(1AI)}		4,3	5,0	4,2	5,0	3,9		%
C ₂ S	5,4	3,0	3,0	1,6	2,1	1,5		%
C ₃ S	21,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		%
Laitier	72,9	54,4	43,9	26,2	24,0	20,6		%

CEM III/C

	0,01	1	3	7	15	28	180	365	730	Hydratation accélérée	jours
Q ₁		1045	14,9	16,9	15,5	17,6	21,4	21,9	17,9	64,0	%
Q ₂		0,1	2,5	7,0	6,5	9,7	12,0	11,6	9,7	16,9	%
Q _{2p}		0,0	1,2	3,5	3,3	4,9	6,0	5,8	4,8	8,4	%
Q _{2(1AI)}		2,2	4,8	7,3	6,8	7,3	5,4	7,7	7,8	7,7	%
C ₂ S	1,9	1,6	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	%
C ₃ S	7,9	1,6	1,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	%
Laitier	90,1	83,8	74,8	65,3	67,9	60,6	55,1	53,0	59,8	3,0	%

5. SYNTHÈSE DE LA PROCEDURE DE DÉCOMPOSITION DES SPECTRES RMN

5.1. RMN DE L'ALUMINIUM-27

La Figure 155 récapitule la répartition de l'aluminium dans les différentes phases considérées dans cette étude.

<u>Phases anhydres</u>	<u>Phases hydratées</u>	Déplacement Chimique (ppm)	Coordination de l'aluminium
C ₃ A C ₄ AF Partie vitreuse du laitier	C-A-S-H	50 - 100	Al(IV)
	C-A-S-H	20 - 50	Al(V)
	Etringitte Afm Hydrotalcite	-10 - 20	Al(VI)

Figure 155 : Répartition de l'aluminium dans les ciments

Il est à noter que l'aluminium est également présent dans d'autres phases. Cependant, la proportion d'aluminium dans ces dernières est inférieure à la précision de la méthode. C'est pourquoi elles n'ont pas été considérées.

Pour déterminer la contribution de chacune de ces phases sur les spectres RMN obtenus, il est nécessaire d'attribuer une ou plusieurs raies à chacune des phases considérées, dont les paramètres (déplacement chimique, largeur à mi-hauteur, ratio Gaussien/Lorentzien, interaction quadripolaire) sont à définir. La stratégie employée pour les caractériser est d'utiliser des spectres ayant un minimum de phases et d'employer un maximum de contraintes (forme raie, quantité et déplacement chimique).

Phases anhydres

Le spectre du ciment CEM I anhydre est celui qui comprend le moins de phases (C₃A et C₄AF). C'est pourquoi, il est utilisé pour définir la forme des raies du C₃A et du C₄AF. De plus, la teneur en C₃A et C₄AF, donnée par la fiche produit du ciment CEM I, est employée pour contraindre le modèle de décomposition. Il est à noter que deux raies sont utilisées pour décrire le C₄AF, car, dans cette phase on trouve de l'aluminium en sites tétraédriques et octaédriques. Le ratio d'intensité entre ces deux raies est supposé constant, quelle que soit l'échéance (Al(IV)/Al(VI) = 11).

La Figure 156 illustre la désomation du spectre du ciment CEM I anhydre.

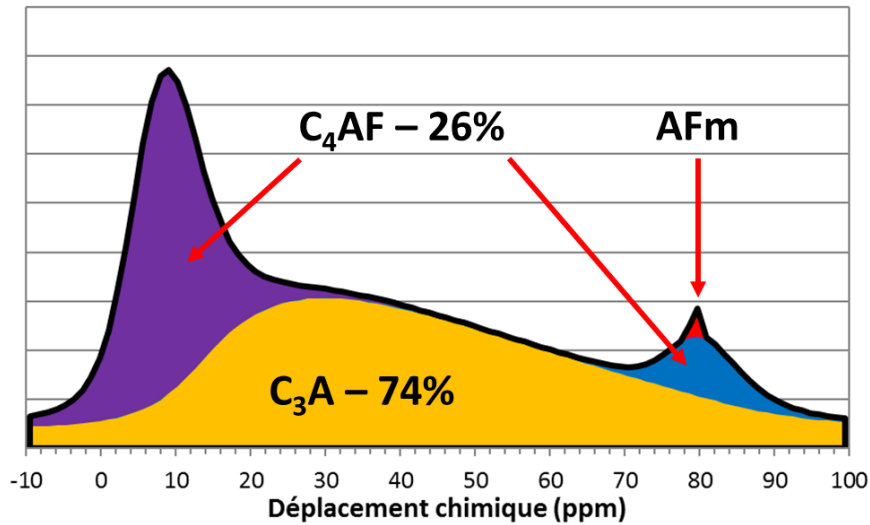


Figure 156 : Illustration de la désomation des spectres pour le ciment CEM I anhydre. Il est à noter qu'un pic de phase AFm a été rajouté car le ciment était légèrement hydraté.

De la même façon, la forme de la raie du laitier est déduite du spectre du ciment CEM III/C anhydre (cf. Figure 157), en considérant les paramètres de raies définies pour le C_3A et C_4AF dans le cas du ciment CEM I.

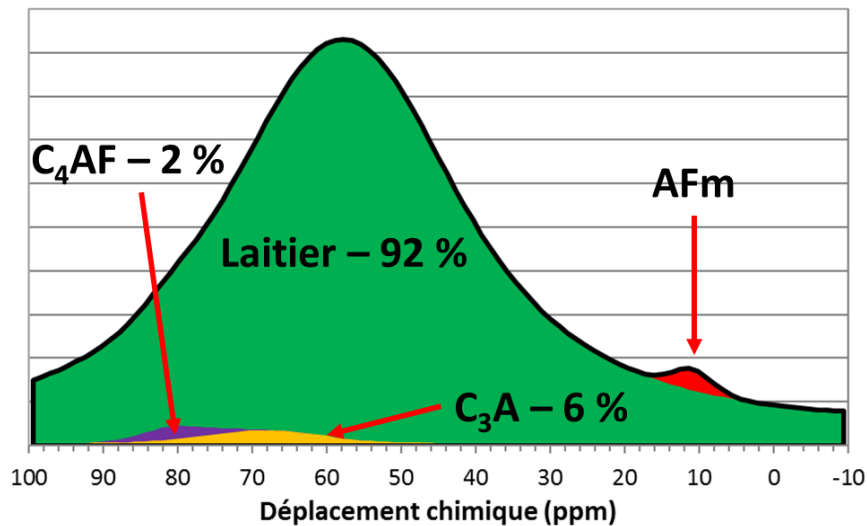


Figure 157 : Illustration de la désomation des spectres pour le ciment CEM III/C anhydre. Il est à noter qu'un pic de phase AFm a été rajouté car le ciment était légèrement hydraté.

Phases hydratées

L'identification du signal des phases hydratées est beaucoup plus complexe, car un grand nombre de raies (et donc de paramètres) sont à considérer en même temps. En effet, il n'est pas possible, comme pour les phases anhydres, d'isoler une ou deux raies pour définir leur forme.

La première étape employée pour caractériser la forme de ces raies est de minimiser au maximum le nombre de phases à considérer. Dans ce but, le spectre de la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an est utilisé, car le signal du C_3A et du C_4AF n'est plus observable (Figure 158).

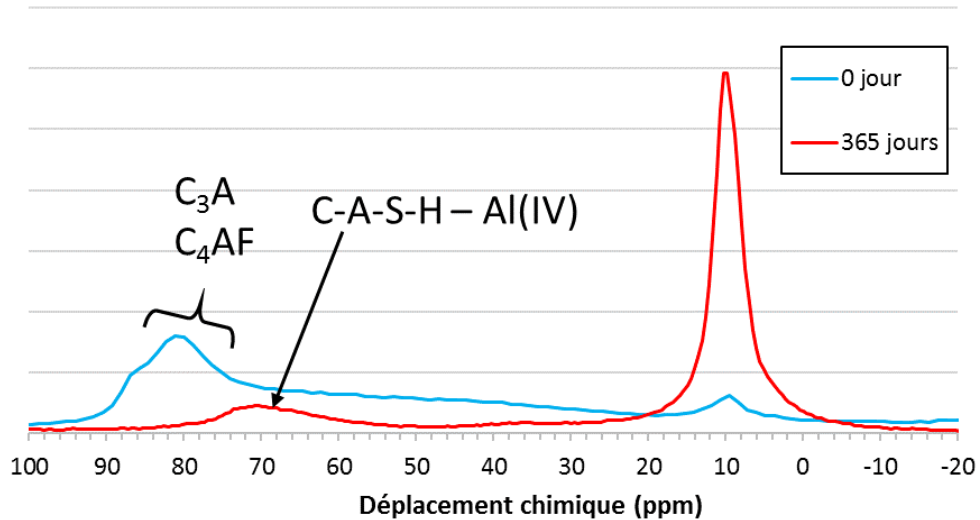


Figure 158 : Comparaison du spectre de la pâte de ciment CEM I anhydre et hydratée 1 an.

La deuxième étape consiste à définir une première forme de raie approximative pour guider le logiciel de décomposition en considérant un nombre limité de phase à la fois. Il s'agit dans notre cas :

- des C-A-S-H Al(IV) et C-A-S-H Al(V) ;
- de l'ettringite, des phases AFm et de l'hydrotalcite.

Les raies des C-A-S-H [Al(IV) et Al(V)] sont les seules phases considérées entre 40 ppm et 100 ppm (cf. Figure 159). Une raie est utilisée pour chaque coordination et aucune contrainte ne leur est appliquée.

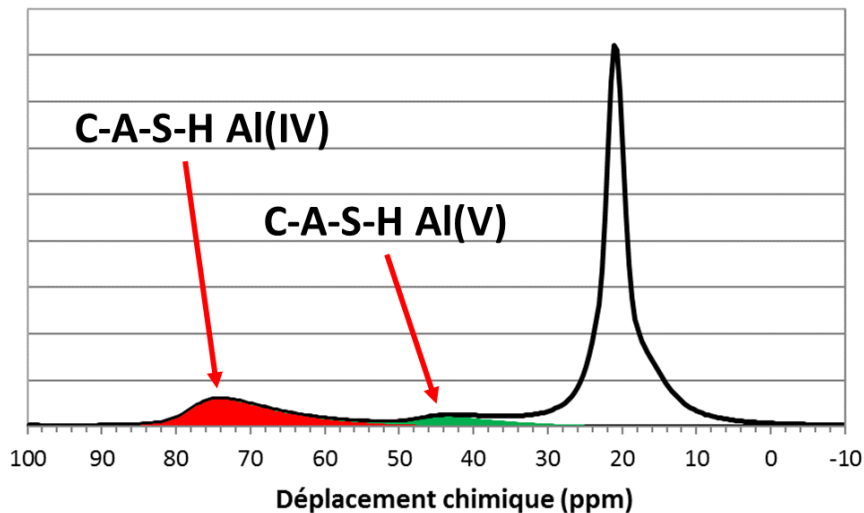


Figure 159 : Illustration de la forme approximative des raies des C-A-S-H utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an.

Les raies de l'ettringite, des phases AFm et de l'hydrotalcite sont comprises entre 5 et 15 ppm (Auroy 2014; Brunet et al. 2010; Hosoglu et al. 2014; Thuy Ha Bach 2010).

L'ettringite est peu visible sur les spectres car elle a été déstabilisée par la lyophilisation (Figure 160).

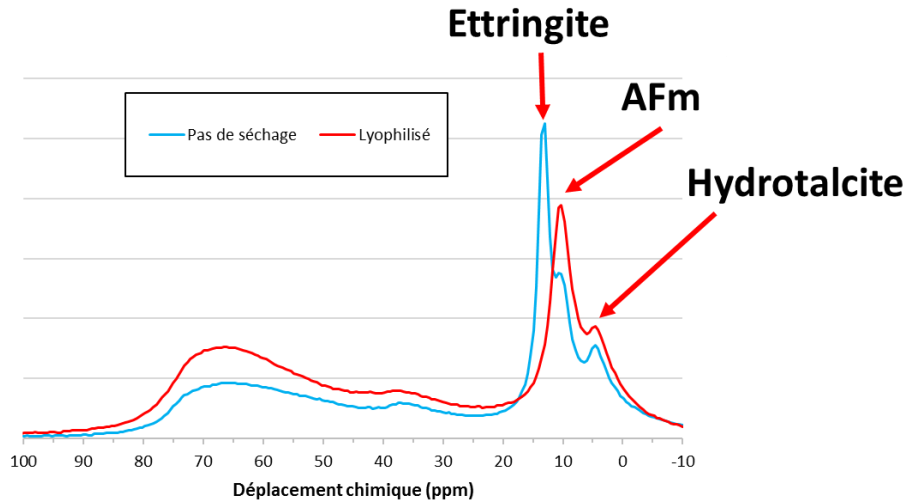


Figure 160 : Spectres de la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an avec et sans lyophilisation.

Il est possible de connaître la quantité d'ettringite en considérant que tout le sulfate provenant du gypse (principale source de sulfate dans un ciment CEM I) participe à la formation d'ettringite, ce qui permet de contraindre le modèle. Cette hypothèse semble valide dans la mesure où il n'a pas été observé par DRX la formation de monosulphoaluminate de calcium.

La raie des phases AFm est quant à elle clairement observable à 9 ppm.

L'hydrotalcite est dans un premier temps négligée dans la pâte de ciment CEM I car cette phase est présente en trop faible quantité (au maximum 10% de l'aluminium peut participer à la formation d'hydrotalcite, en supposant que tout le magnésium des ciments est dissous et qu'il forme de l'hydrotalcite $Mg_6Al_2O_{22}H_{26}$).

La Figure 161 illustre la décomposition des spectres obtenus.

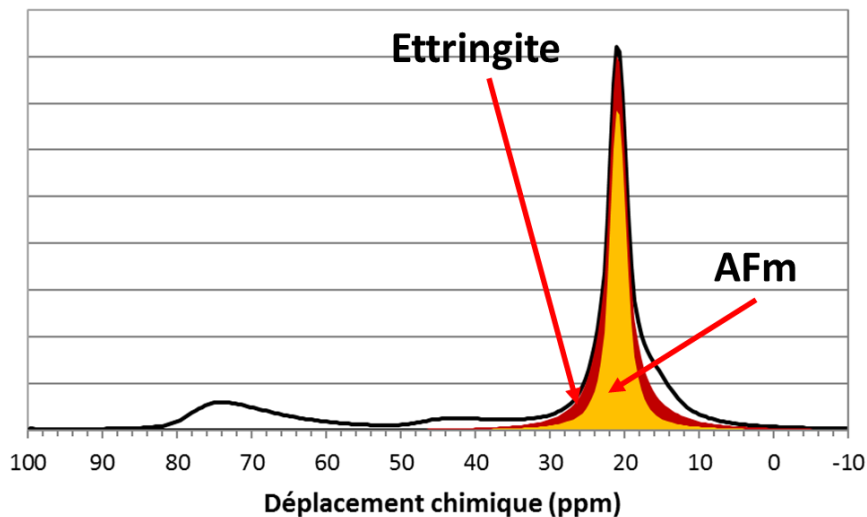


Figure 161 : Illustration de la forme approximative des raies des C-A-S-H, de l'ettringite et des phases AFm utilisée pour décrire la pâte de ciment CEM I hydratée 1 an.

La forme du pic d'hydrotalcite est définie en se basant sur le spectre du ciment CEM III/C hydraté 1 an [c'est pour ce ciment et pour cette échéance que le pic d'hydrotalcite est le plus facile à identifier (Figure 162)].

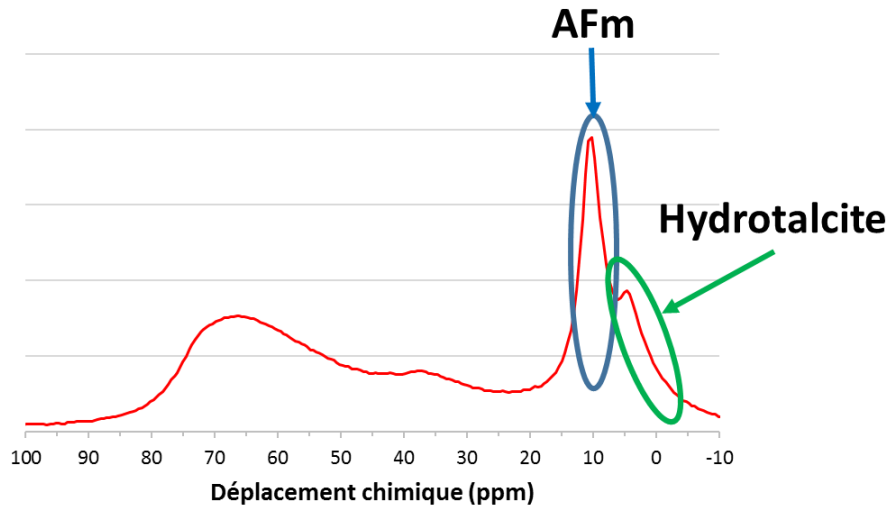


Figure 162 : Représentation du spectre du ciment CEM III/C hydraté 1 an, utilisé pour isoler le signal de l'hydrotalcite et des phases AFm.

Une fois la forme de chaque raie approximativement définie, le spectre de la pâte de ciment CEM I est décomposé avec toutes les phases. Les différents paramètres de raies sont ensuite affinés pour que le spectre simulé corresponde au mieux au spectre expérimental. À chaque modification, les nouveaux paramètres sont aussi testés sur le spectre de la pâte de ciment CEM III/C.

La Figure 163 illustre la décomposition de la pâte de ciment CEM III/C hydratée 1 an.

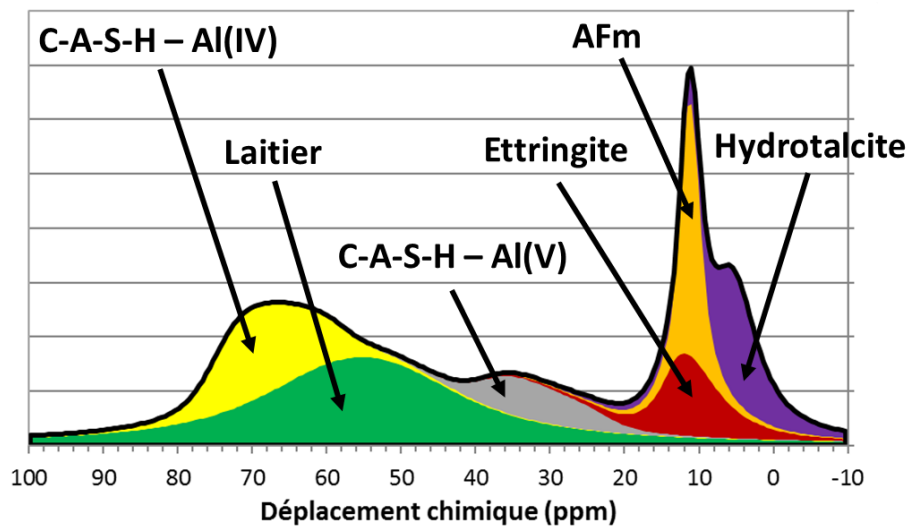


Figure 163 : Décomposition du spectre RMN de l'aluminium du ciment CEM III/C hydraté 1 an.

5.2. RMN DU SILICIUM-29

Le silicium présent dans les matériaux cimentaires est en coordination tétraédrique (Figure 164).

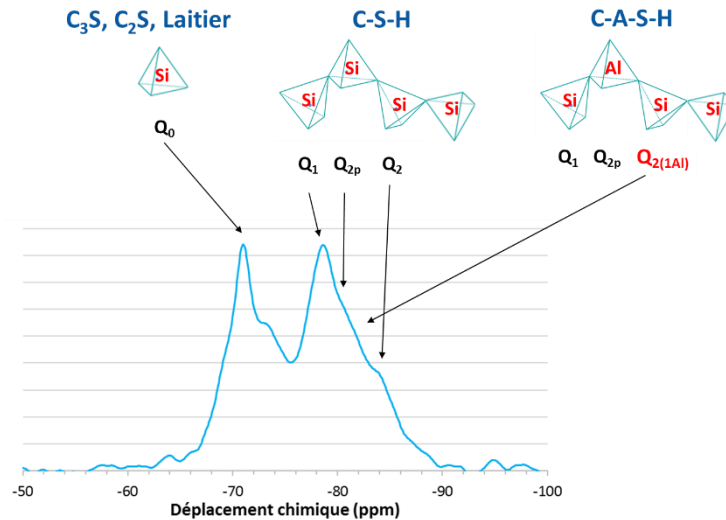


Figure 164 : Illustration des différents environnements chimiques du silicium présent dans les matériaux cimentaires (illustration sur une pâte de ciment CEM I hydratée 1 an).

Dans le clinker, les tétraèdres de silicates sont isolés alors que, dans les phases hydratées ces tétraèdres sont plus ou moins connectés entre eux.

Comme pour la RMN de l'aluminium, il est nécessaire d'attribuer une forme de raie à chacun des environnements chimiques considérés.

Phases anhydres

Pour les phases anhydres, la procédure de décomposition est très similaire à celle employée pour la RMN de l'aluminium. Néanmoins, le ciment CEM I anhydre n'a pas pu être utilisé pour définir la forme des raies. En effet, il a été observé une modification du signal des phases anhydres lorsque le ciment a été mis en contact avec de l'eau (cf. Chapitre III, paragraphe 2.3.2.2). C'est pourquoi le ciment CEM I hydraté 1 heure est utilisé pour déterminer les paramètres de raies du C_3S et du C_2S .

La composition chimique de ce ciment, fournie par la fiche produit, est utilisée pour contraindre le modèle de décomposition. Plusieurs raies sont nécessaires pour décrire le signal du C_3S (ratio de 2,5/1 entre les deux raies), tandis qu'une suffit pour le C_2S (Figure 165).

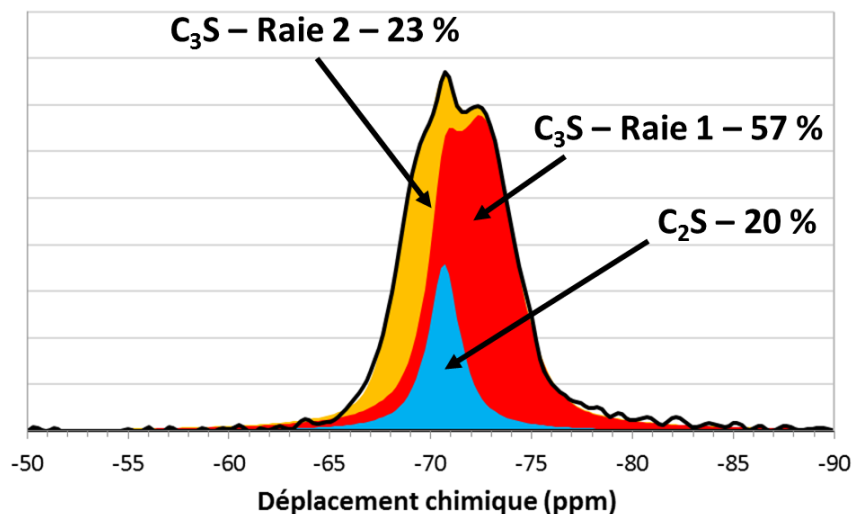


Figure 165 : Illustration de la désomation du spectre du ciment CEM I anhydre.

Le spectre de la pâte de ciment CEM III/C anhydre est employé pour définir le signal du laitier (l'ajout d'eau n'a pas semblé avoir d'influence sur le signal du laitier).

Le silicium de ce ciment est principalement présent dans des sites Q_0 . Néanmoins, d'autres sites existent également (Q_1 voir Q_2), ce qui a pour conséquence d'élargir le signal du laitier (Figure 166).

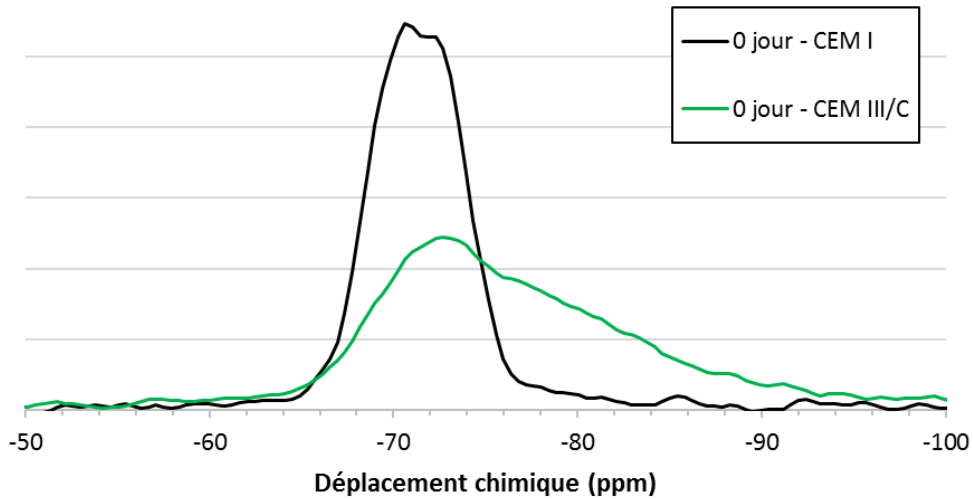


Figure 166 : Comparaison du spectre du ciment CEM III/C anhydre avec celui du ciment CEM I anhydre.

L'élargissement du signal du laitier est également dû au fait qu'il s'agit d'un matériau principalement vitreux avec une plus grande teneur en fer que le clinker. Pour ces raisons, il a été nécessaire d'employer deux raies (ratio d'intensité de 3,2/1 entre les deux raies) pour décomposer les spectres des ciments au laitier.

Les paramètres de raies du C_3S et C_2S et la fiche produit du ciment CEM III/C sont utilisés pour contraindre le modèle (Figure 167).

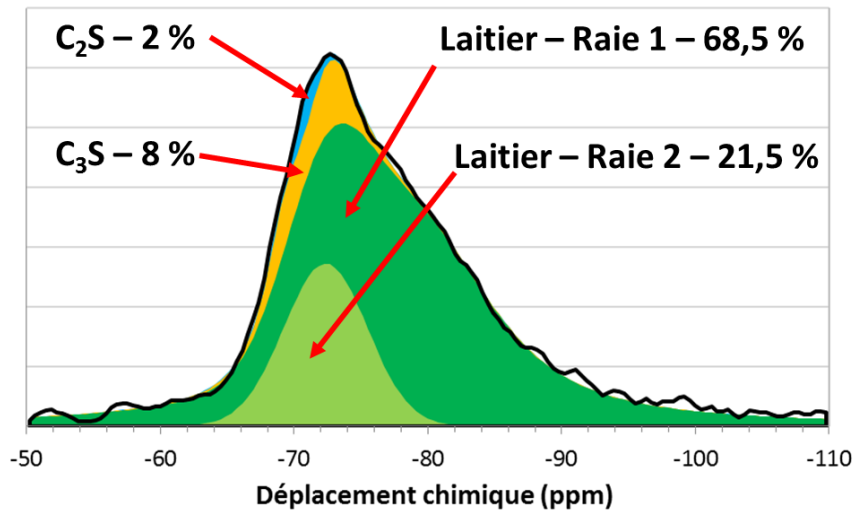


Figure 167 : Décomposition du spectre RMN du silicium du ciment CEM III/C anhydre.

Il a été supposé que les ratios d'intensité entre les différentes raies du C_3S et du laitier étaient constants au cours de l'hydratation.

Phases hydratées (C-A-S-H)

Pour les sites silicium des C-A-S-H, des contraintes doivent être définies à cause de la proximité des déplacements chimiques de chaque environnement chimique. Il a ainsi été considéré que :

- il faut deux sites Q_2 pour former un site Q_{2p} (en accord avec une structure dreiketten), donc $\frac{1}{2} Q_2 = Q_{2p}$;
- l'aluminium se substitue au silicium dans les sites Q_{2p} (Pardal *et al.*, 2012). Par conséquent, le nombre de site $\frac{1}{2} Q_{2(1Al)}$ est égal au nombre d'aluminium dans les C-S-H (déterminé par RMN de l'aluminium).

La forme des raies des C-S-H est définie par rapport au spectre du ciment CEM I hydraté 1 an (où la quantité d'anhydre est la plus faible).

La Figure 168 illustre la décomposition de la pâte de ciment CEM III/C hydraté 1 an.

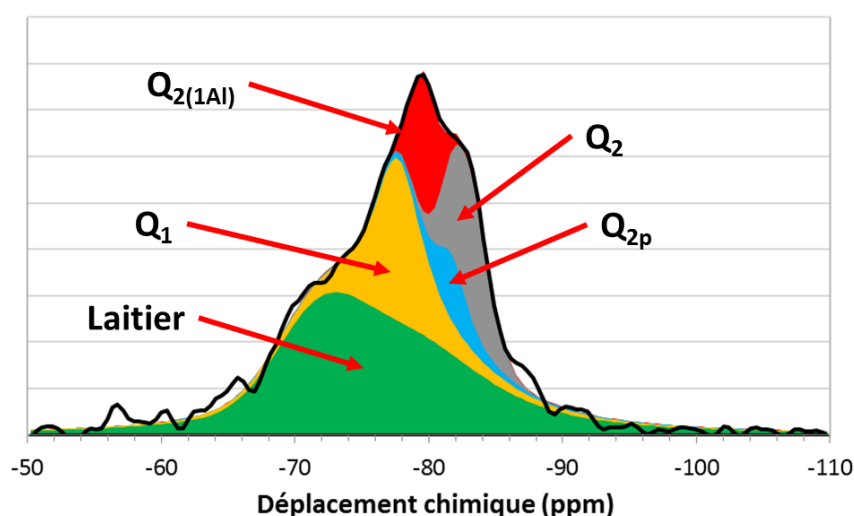


Figure 168 : Décomposition du spectre RMN du silicium du ciment CEM III/C hydraté 1 an.

6. COMPARAISON DES COURBES DE POROSIMÉTRIE À INTRUSION DE MERCURE

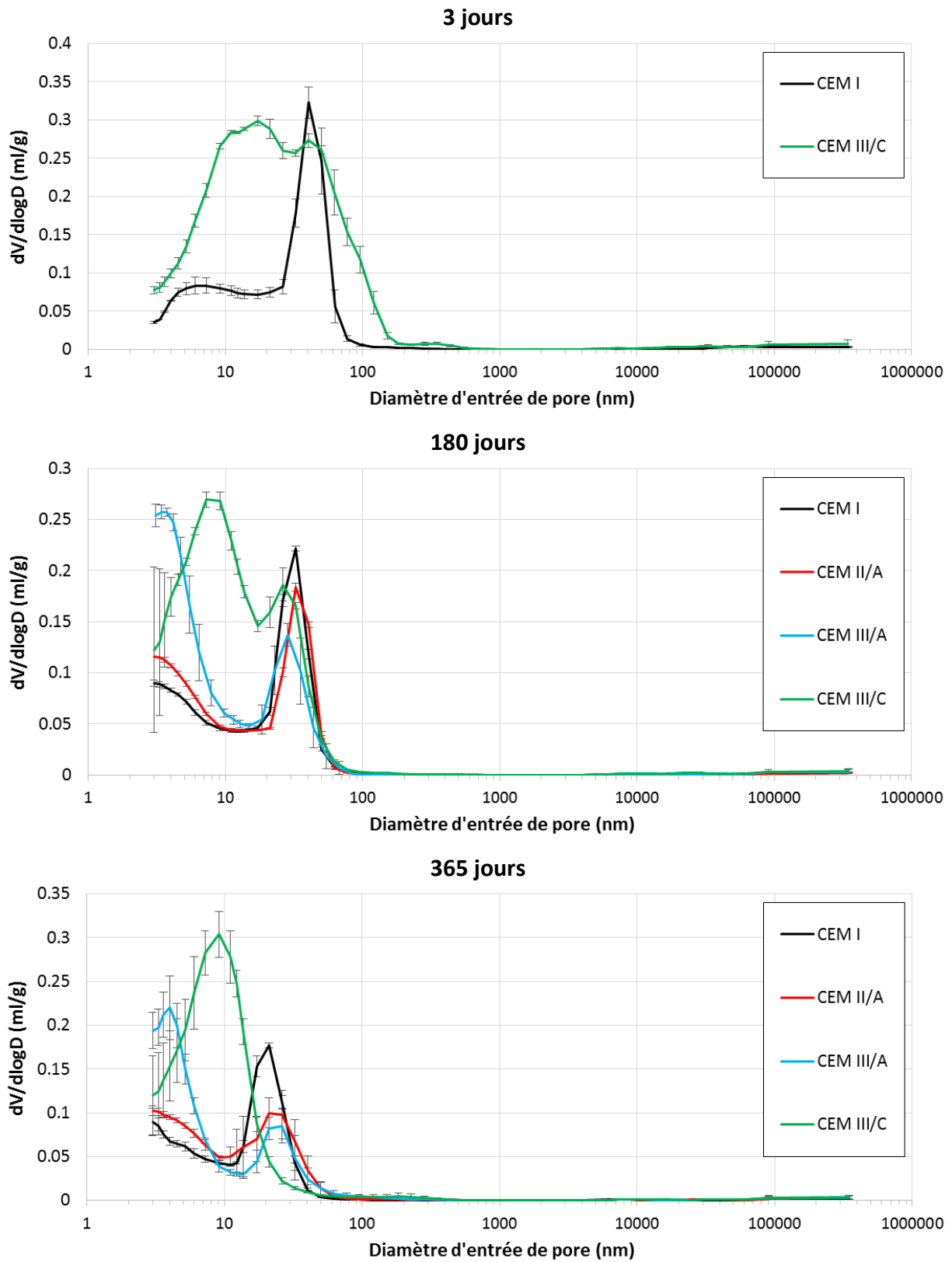


Figure 169 : Comparaison des distributions des tailles d'entrée de pore pour les différentes pâtes de ciment hydratées 3, 180 et 365 jours.