



HAL
open science

Étude des principaux modes d'action de molécules accélératrices sur ciments composés

Rachel Reiver

► **To cite this version:**

Rachel Reiver. Étude des principaux modes d'action de molécules accélératrices sur ciments composés. Matériaux. IMT - MINES ALES - IMT - Mines Alès Ecole Mines - Télécom, 2021. Français. NNT : 2021EMAL0002 . tel-03312143

HAL Id: tel-03312143

<https://theses.hal.science/tel-03312143>

Submitted on 2 Aug 2021

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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES D'ALÈS (IMT MINES ALÈS)

En chimie et physico-chimie des matériaux

École doctorale SCB – Sciences Chimiques Balard
Unité de recherche UMR5508 LMGC - Équipe DMS (C2MA)

Étude des principaux modes d'action de molécules accélétratrices sur ciments composés

Présentée par Rachel REIVER
Le 7 mai 2021

Sous la direction de Nathalie AZEMA et Gwenn LE SAOUT

Devant le jury composé de

Martin CYR, Professeur, Université de Toulouse (INSA/UPS)	Président
Jean-Baptiste d'ESPINOSE de LACAILLERIE, Professeur, ESPCI Paris	Rapporteur
Sandrine GAUFFINET, Professeure, Université de Bourgogne	Rapporteuse
Pascal BOUSTINGORRY, Docteur, Société CHRYSO	Examinateur
Marie JACHIET, Docteure, Société CHRYSO	Examinatrice
Vanessa KOCABA, Docteure, Société CHRYSO	Examinatrice
Nathalie AZEMA, Professeure, IMT Mines Alès	Directrice de Thèse
Gwenn LE SAOUT, Professeur, IMT Mines Alès	Co-Directeur de Thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER



Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'un long travail. Tout cela a été possible car j'ai pu connaître, rencontrer, croiser, échanger et partager avec de nombreuses personnes qui m'ont toutes, à leur manière, permis d'arriver à ce travail. La longueur de ces remerciements sera donc à l'image de mes travaux et de la taille de ce manuscrit, c'est-à-dire conséquente !

Tout d'abord, je souhaite remercier le Pr. Jean-Baptiste d'ESPINOSE de LACAILLERIE et la Pr. Sandrine GAUFFINET pour avoir accepté de juger le contenu scientifique de mon manuscrit de thèse en tant que rapporteurs. Je remercie aussi le Pr. Martin CYR d'avoir présidé mon jury de thèse ainsi que d'avoir évalué mes travaux en tant qu'examinateur. Mes échanges avec eux lors de ma soutenance m'ont permis d'avoir des points de vue différents et de regarder mon travail sous un nouvel angle. Cette prise de recul et ces discussions, menées avec bienveillance, ont été très enrichissantes.

Je remercie l'ANRT et l'entreprise CHRYSO pour le financement de cette thèse CIFRE.

Je tiens à remercier mon équipe d'encadrement industrielle. Je remercie Bruno PELLERIN pour m'avoir permis d'effectuer mon apprentissage au sein du service R&D de CHRYSO (2 ans), puis ma thèse (3 ans). Je le remercie particulièrement pour un entretien que nous avons eu durant la dernière année de mon apprentissage qui a été un tournant pour ma carrière professionnelle et sans lequel je n'aurais probablement pas suivi le chemin du doctorat. Merci à Vanessa KOCABA d'avoir encadré ma thèse ainsi que pour son exigence, son sens du détail et sa sagesse. Elle a eu un rôle de mentor durant mes cinq dernières années d'études et elle a toujours su trouver les mots pour me remettre dans le droit chemin à chacun de mes égarements scientifiques ou personnels. Elle a cru en moi alors que moi-même je n'y croyais pas et elle a vu mes nombreuses qualités dont je n'avais pas encore conscience avant cette thèse. Je constate que j'ai pu véritablement grandir lors de cette expérience à la fois personnellement et professionnellement et je lui en suis vraiment très reconnaissante. Je remercie également Pascal BOUSTINGORRY. Son apport scientifique a permis de grandement enrichir mes recherches. J'ai pu, grâce à lui, apprendre à regarder les résultats d'un point de vue différent et ainsi développer mon esprit critique de jeune chercheuse. Je le remercie également pour sa bonne humeur et sa légèreté. Il m'a donné à plusieurs reprises de précieux conseils, notamment sur la prise de parole en public lors de ma première présentation orale à l'ICCC (septembre 2019 à Prague, congrès dont je me souviendrai !). Merci infiniment à Marie JACHIET, mes travaux faisant suite aux siens, je suis vraiment reconnaissante pour tout le soutien et la bienveillance dont elle a fait preuve à mon égard, à la fois lors de mon arrivée dans les locaux du C2MA de l'IMT Mines Alès où elle a pu me former sur différents appareils, mais également durant

Remerciements

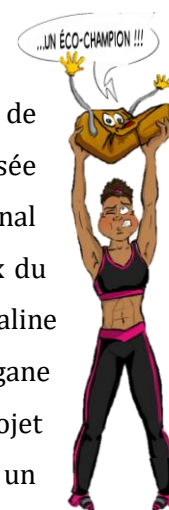
ma dernière année de thèse où elle m'a encadrée durant ma période de rédaction et jusqu'à la soutenance. Ses conseils m'ont vraiment été très précieux et m'ont grandement permis de m'améliorer sur la qualité de présentation de mes travaux. Enfin, je remercie tous les membres de la R&D de CHRYSO qui m'ont toujours très bien accueillie (merci Isabelle et Corinne !) et aidée dans mon travail expérimental ainsi que mes réflexions scientifiques avec une pensée particulière pour Lucia, Caroline, Claire, Marie D., Clémence, Fred, Ambre (les deux), Marine, Amandine, Mickael, Pauline, Laura, Christophe, Mohamed, Seb, Manu, Nicolas, Sylvain, George et Cyril. Je remercie aussi Sandra DARGUY qui m'a donné le goût de la recherche durant mon apprentissage chez CHRYSO.

Je tiens à remercier mon équipe d'encadrement au laboratoire. Un grand merci à ma directrice de thèse Nathalie AZEMA pour ses conseils, sa disponibilité et surtout son soutien. Elle a su trouver les mots pour me redonner confiance, me booster et me remotiver pour aller toujours plus loin dans mes recherches. Elle m'a donné de précieux conseils qui me serviront dans ma vie professionnelle. De même, un grand merci à mon directeur de thèse Gwenn LE SAOUT. J'ai pu profiter de ses connaissances qui m'ont beaucoup apportée dans le domaine de la chimie des ciments, et en particulier de la diffraction des rayons X ainsi que la modélisation thermodynamique. Il a toujours été très patient pour répondre à mes nombreuses questions, prendre le temps de m'expliquer et me réexpliquer lorsque cela était nécessaire ! Il a su faire preuve d'un calme olympien tout au long de ma thèse qui, j'en suis certaine, me servira comme source d'inspiration dans ma propre évolution personnelle. Je le remercie aussi pour son humour, pas toujours très bien compris par mon côté terre à terre mais nous avons partagé de nombreux rires. Je pense que nous sommes tous les deux ravis de constater qu'aucune météorite ne se soit écrasée malgré l'obtention de mon doctorat ! Je remercie également les membres du personnel de l'IMT Mines Alès qui m'ont accueillie au sein de l'établissement et notamment Pierre PERDIGUIER, Directeur de l'Ecole (pi), José Marie LOPEZ CUESTA, Directeur du C2MA et aussi mon voisin de bureau, Patrick IENNY, responsable de l'équipe DMS ainsi que Eric GARCIA-DIAZ, ancien responsable du pôle MSGC. Un grand merci à Solange qui a toujours été disponible pour m'écouter, me soutenir et me booster pour m'aider à surmonter les difficultés de la thèse.

Sur le plan expérimental, je tiens tout d'abord à remercier mes deux stagiaires Thomas PARRAS et Coline l'HELGUEN. Je n'ai pu travailler que peu de temps avec vous (respectivement 8 et 6 semaines) mais votre investissement, votre travail et votre adaptabilité m'ont été très précieux, surtout compte tenu du contexte sanitaire de l'année 2020. Je tiens à remercier Kévin pour tous les services qu'il m'a rendu, notamment lorsque j'étais sous l'eau. Je sais que je l'ai sollicité à plusieurs reprises et je le remercie pour son aide qui m'a été très utile. Je remercie également Romain R, Lionel et Thierry pour leur aide qui m'a été très très très précieuse pour la préparation des échantillons à l'analyse ICP durant ma dernière année. Et même si nous n'avons pas vraiment eu l'occasion de travailler ensemble, je remercie également Loïc et Alexandre. Merci à Laurent C. pour m'avoir formée

aux appareils de broyage et à la grande tamiseuse pour mes grandes quantités de calcaire ! Merci à Jean-Claude R. pour toutes nos séances MEB à chaque fois dans la joie et la bonne humeur qui m'ont permis de décompresser et merci pour tous ces créneaux sans rendez-vous ! Pour leur aide précieuse pour mes manip, je remercie également Alain pour sa bonne humeur, nos discussions et le polissage de mes échantillons et aussi Florian pour sa disponibilité, sa fraîcheur et son aide pour les casses de mes éprouvettes de mortier. Malgré un déménagement de l'activité mortier/béton, j'ai toujours pu réaliser mes essais aux échéances souhaitées grâce à lui. Merci également à Sylvie qui a géré tous mes achats avec le contrat CHRYSO et merci également à Robert pour sa bonne humeur, ses photos, son aide pour les commandes et la gestion des bouteilles de gaz (que j'ai fait changer de nombreuses fois !). Je remercie également Didier pour ses nombreux encouragements dans les moments difficiles. Merci également à Anne, Laurent F., Arnaud, Aurélie, Jean-Christophe, Etienne, Jean-Claude S., Marie S, Rodolphe et Belka. Je tiens aussi à remercier Youssef El Bitouri pour ses conseils sur le plan professionnel et la gestion de la thèse.

Je tiens également à remercier l'Ecole Doctorale Sciences Chimiques Balard et le Collège Doctoral de l'Université de Montpellier et plus particulièrement Marc BOUVY, ancien Directeur du Collège Doctoral, pour avoir cru en mon potentiel de vulgarisation pour l'exercice MT180 durant la Journée de la Recherche 2019 organisée par l'ATHEMA et l'IMT Mines Alès. Grâce à lui, je me suis inscrite au concours régional Ma Thèse en 180 secondes (MT180) de l'année 2020 où j'ai pu remporter le prix du Public et développer mes compétences de vulgarisation (merci aux coachs Pascaline GIROT, Patrick SANDRA et Marc DUMAS). Je voudrais également remercier Morgane ARRIETA et Guillaume BAGNOLINI qui m'ont permis de concrétiser mon second projet de vulgarisation : [Ma thèse en BD](#) (qui suit ces remerciements) pour faire de Simon un Eco-champion !



J'en arrive maintenant aux doctorants que j'ai pu rencontrer durant mon parcours avec qui j'ai pu partager de précieux moments. Tout d'abord, merci à Gisèle et Angélique avec qui j'ai fait ces trois années de thèse. L'entraide dont nous avons fait preuve avec Angélique m'a beaucoup apporté car nous avons beaucoup de points communs, aussi bien expérimentalement que personnellement. Le regard critique et la sagesse de Gisèle m'ont permis de prendre énormément de recul mais aussi de grandir. J'ai appris à prendre de la hauteur de vue (être assertive !) et je garderai un très bon souvenir de nos nombreuses discussions et papotages qui étaient même devenues vitales pour moi en dernière année. Merci aux doctorants, désormais docteurs, qui m'ont accueillie lors de mon arrivée au laboratoire : Charlotte, Magalie, William, Alexandra, Axel, Charles et Damien. Un grand merci à Julien qui comme moi est également passé par CHRYSO et qui m'a pris sous son aile avec des conseils toujours avisés, faisant preuve d'une grande maturité. Merci à Romain pour tous nos rires

Remerciements

qui m'ont été d'une grande aide. Tu sais toujours comment apporter une touche de légèreté et d'humour dans n'importe quelle situation. Je n'oublierai pas nos moments de folie (surtout les tiens !). Merci aussi à Haithem pour nos rires, nos chamailleries et surtout nos discussions et nos petits secrets ! Je tiens également à remercier Léa F., notre relation a été pour moi une belle surprise ! Je te suis énormément reconnaissante pour cette dernière année où nous nous sommes soutenues quotidiennement sans relâche. Je remercie également Faiza pour ses nombreux conseils et surtout pour son écoute. Je remercie Amel et Jamila pour leur douceur et leur gentillesse. Je remercie aussi Kübra pour tout le soutien et tout l'amour qu'elle a pu m'apporter. J'ai toujours pu trouver refuge dans son bureau. Merci également à Estelle pour tous ses conseils très utiles et Léa L-M. pour nos discussions (plus dramatiques les unes que les autres, j'adore !). Je remercie également Youssef (je te souhaite plein de courage et de force !), Matthieu, Wahab, Thibaut, Adrien et Ahmed avec qui j'ai également pu partager des moments de ma thèse et je souhaite bon courage aux nouveaux doctorants Erwan, Kouloud, Joulia et Mimoune,

Pour finir, je souhaite remercier mes proches avec tout d'abord mes amis Delphine, Estelle, Floriane, Laura, Loïc, Mimô, Nimal et Solène qui m'ont vu disparaître petit à petit pour m'engouffrer dans les profondeurs de la thèse mais qui ont toujours eu à cœur de prendre de mes nouvelles et de garder contact malgré toutes ces années de distance. Concernant ma famille, je remercie Jenny qui m'a apporté son soutien pour la phase de rédaction ainsi qu'Agnès et Emilie pour leur soutien, leurs conseils et leur aide durant ces deux dernières années de thèse et particulièrement concernant la relecture de mon manuscrit ! Je remercie Valentin : ma plus belle rencontre de la thèse ! Tu m'as apporté un soutien sans limite auquel je ne m'attendais pas. Tu as été le pilier qui m'a permis de tenir et d'arriver au bout, merci d'avoir cru en moi et d'avoir été présent chaque jour. Je remercie également ma famille proche avec mon grand-père, ma sœur Julie, Berny et ma grand-mère qui sont mes premiers supporters. Ils m'ont aidée (corrections, répétitions, préparation au MT180, ...), soutenue, encouragée, reboostée et ravivée tout au long de la thèse. Grâce à vous, chaque retour à Paris a toujours été un moment de qualité pour me ressourcer. Et enfin, la meilleure pour la fin, je tiens à remercier ma mère pour laquelle il m'est impossible de faire une liste de toutes les raisons pour lesquelles je lui suis tant reconnaissante (depuis 26 ans !). Ton soutien inconditionnel est ma plus grande force. Tu m'as appris l'investissement professionnel, la tolérance, l'empathie, accepter mes erreurs et comment m'en relever. Je peux dire avec certitude que tu es la personne qui m'a permis d'arriver là où j'en suis.

Ma Thèse en BD

HEY, SALUT!
MOI C'EST SIMON ! SIMON LE CIMENT !
VOUS ME CONNAISSEZ SUREMENT JE SUIS L'UN DES MATÉRIAUX
DE CONSTRUCTION LES PLUS UTILISÉS AU MONDE !

BÂTIMENTS, PONTS, MAISONS, ESCALIERS, ...
JE SUIS ABSOLUMENT PARTOUT !

ÊTRE UN MATÉRIAU DE CONSTRUCTION C'EST COMME
VIVRE UN CHAMPIONNAT DU MONDE DE CULTURISME.

À MATÉRIAU CITY, SIMON ÉTAIT
LE GRAND FAVORI COMME TOUS
LES AUTRES CIMENTS AVANT LUI.

... LEUR SECRET ? ILS S'HYDRATENT !

LORSQUE LE CIMENT
RENTRE AU CONTACT DE
L'EAU, DIFFÉRENTES
RÉACTIONS CHIMIQUES VONT
SE PRODUIRE ET LUI
PERMETTRE DE DURCIR POUR
ACQUÉRIR TOUTE SA FORCE.

PLUS LE TEMPS PASSE, ET PLUS IL EST SOLIDE.

SAUF QU'AUJOURD'HUI, LES RÈGLES ONT CHANGÉ...

BON, SIMON...
C'EST UN PEU GÉNANT, MAIS...
TU AS DE VÉRITABLES PROBLÈMES DE...
DE... COMMENT DIRE...
DE GAZ!!
IL FAUT LE DIRE!!

AH ? CO2 CO2 CO2

C'EST FINI...
TU ES TROP
POLLUANT, SIMON... TU
NE PEUX PLUS PARTICIPER.

CHAMPIONNAT DU MONDE DE
HUM...

SNIFF...

C'EST VRAI QUE
PRODUIRE UNE TONNE DE CIMENT
ÉQUIVAUT À REJETER UNE TONNE DE
CO2 DANS L'AIR... MAIS ON NE PEUT PAS
ENCORE SE PASSER DE CIMENT
AUJOURD'HUI.

NE T'INQUIÈTE PAS SIMON JE VAIS DEVENIR TA COACH
SPORTIVE ET ENSEMBLE NOUS ALLONS TROUVER LE MOYEN DE
FAIRE DE TOI UN CHAMPION FORT ET ÉCOLOGIQUE ! D'AILLEURS,
TIENS PRENDS ÇA C'EST DE LA CENDRE VOLANTE
TU VAS RÉDUIRE TES ÉMISSIONS DE GAZ.
C'EST PARFAIT POUR L'ENVIRONNEMENT !

AH OUAIS!
J'ADORE LA CENDRE,
EN PLUS!

AIE
JE ME SENS PAS TRÈS BIEN...
C'EST NORMAL ?

OUI, OUI,
C'EST QUE LA CENDRE MODIFIE
TON HYDRATATION

AH ?

NON MAIS LÀ...
JE SUIS TOUT MOU...

PERSOOOOONNNNE!!!

QUI VOUDRAIT
D'UN CIMENT
TOUT MOU ?

AH, OUI, C'EST UN EFFET SECONDAIRE.
TOUT A FAIT NORMAL. MAIS PAS DE SOUCI!
TIENS, C'EST DE LA
TRIETHANOLAMINE.

DANS
LE MILIEU, ON
APPELLE ÇA DE
LA TEA.

AH MOUI
...
ÇA VA
UN PEU MIEUX
DÉJÀ
...

ÇA ACCELERE TES RÉACTIONS
D'HYDRATATION, TU VAS VITE TE
RENFORCER, CROIS-MOI !

PLUS SIMON AUGMENTAIT LES DOSES
PLUS IL DEVENAIT FORT...
LES EFFETS ÉTAIENT REMARQUABLES !

CRUNCH!
CRUNCH!

MIOM! MIOM!

ENCORE!

ENCORE!

IL COMMENÇA ALORS À PRENDRE...

UN PEU DE TEA...
UN PEU PLUS...
TOUJOURS UN PEU PLUS...
UN PEU TROP ?

C'EST
VRAIMENT
PLA
BONNE!!

SIMON !!

ÇAAAA
YAAA
UN PEU...
COMMENT DIRE...

IL NE FALLAIT PAS
EN PRENDRE AUTANT !
COMMENT TU TE SENS ?

MOU...
PEUT-ÊTRE ?

AH MAIS OUI! BIEN SÛR!
JE COMPRENDS: UN TROP HAUT
DOSAGE EN TEA CONDUIT À UNE
INVERSION COMPLÈTE
DES EFFETS!

QUAND TE REVERRAAIS JE...
PAAAAA... MERISSE...
DES CIMENTS COSTAUS ET HEUREUUUUUX!!
...VOUPI!!

SI ON EN
PREND TROP,
C'EST L'OVERDOSE
ET ÇA ANNULE
LES EFFETS !

TIENS,
JE T'EN ENLÈVE
UN PEU...
ATTENTION,
ÇA VA PIQUER...

GRÂCE AU MÉLANGE
CENDRE ET TEA, NOUS POUVONS
AVOIR UN CIMENT SOLIDE PERMETTANT
DE CONSTRUIRE DES BÂTIMENTS, BIEN PLUS
RESPECTUEUX DE L'ENVIRONNEMENT...

ET FAIRE DE SIMON...

...UN ÉCO-CHAMPION !!!

Table des matières

REMERCIEMENTS	I
MA THESE EN BD.....	V
LISTE DES FIGURES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XXV
LISTE DES ANNEXES.....	XXIX
ABREVIATIONS ET NOMENCLATURE.....	XXXII
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	7
Introduction.....	8
I. Rappels sur les mécanismes d'hydratation du ciment Portland	8
I.1. Hydratation des phases aluminates de calcium.....	8
I.2. Hydratation des phases silicates de calcium	9
I.3. Mécanismes d'hydratation	9
II. Le gypse et son optimisation	13
II.1. La granulométrie.....	14
II.2. La nature du gypse	14
II.3. Le dosage optimal	15
II.4. Détermination de l'optimum.....	18
III. Les additions minérales	23
III.1. Le calcaire.....	23
III.2. Le laitier de haut fourneau	30
III.3. Les cendres volantes.....	41
IV. Molécules accélératrices et modes d'action : la triéthanolamine et la diéthanol- isopropanolamine.....	49
IV.1. Caractéristiques chimiques.....	49
IV.2. Effets identifiés sur la réactivité.....	50
IV.3. Effets identifiés sur l'état granulaire et la stabilité physico-chimique.....	61
IV.4. Effets identifiés sur les propriétés mécaniques.....	62
Conclusion	68
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	71
Introduction.....	72
I. Matériaux.....	73
I.1. Ciments et additions minérales.....	73
I.2. Molécules d'adjuvantation : TEA et DEIPA.....	80
II. Méthodes	80
II.1. Préparations et caractérisations des poudres	80

Table des matières

II.2. Réalisations des pâtes cimentaires et des mortiers.....	91
II.3. Caractérisations des pâtes cimentaires et des mortiers.....	93
II.4. Synthèses d'hydrates.....	104
CHAPITRE 3 : CARACTERISATIONS GRANULAIRES ET CHIMIQUES DES MATERIAUX ANHYDRES ET DE LA PATE CIMENTAIRE DE REFERENCE OPC	107
Introduction.....	108
I. Caractérisations des poudres de matériaux cimentaires anhydres.....	109
I.1. Clinker.....	109
I.2. Sulfate de calcium	117
I.3. Calcaire	122
I.4. Laitier.....	126
I.5. Cendre volante.....	130
I.6. Récapitulatif des caractéristiques et propriétés des matériaux d'étude anhydres.....	134
I.7. Poudres de ciments.....	137
II. Etude de la pâte cimentaire de référence (OPC).....	139
II.1. Etude de la cinétique de réaction.....	139
II.2. Analyse de la solution interstitielle.....	141
II.3. Etude de la stabilité physicochimique.....	146
II.4. Cinétique de dissolution / précipitation	149
II.5. Evaluation des performances mécaniques à l'échelle mortier.....	154
Conclusion	156
CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES ADDITIONS MINERALES SUR LES PROPRIETES DE LA PATE CIMENTAIRE A BASE DE CIMENT PORTLAND	157
Introduction.....	158
I. Etude de la cinétique d'hydratation	159
II. Étude de la composition des solutions interstitielles	161
III. Dissolution du C ₃ S, du C ₃ A, du C ₄ AF et des sulfates de calcium.....	164
IV. Influence sur la teneur en hydrates.....	167
IV.1. Précipitation à 30 minutes d'hydratation.....	168
IV.2. Effets sur la stabilité physicochimique	170
V. Contribution de la surface spécifique des additions minérales.....	176
VI. Étude des additions minérales seules au sein d'un liquide interstitiel synthétique	180
VI.1. Concentrations dans le liquide interstitiel synthétique.....	180
VI.2. Effets chimiques identifiés des additions minérales sur la réactivité à court terme.....	184
VI.3. Conclusion.....	188
VII. Conséquences à plus long terme.....	190
VII.1. Jusqu'à 24 heures d'hydratation.....	190

VII.2. Après 24 heures d'hydratation.....	197
Conclusion	204
CHAPITRE 5 : EFFETS COMPARES DE LA TRIETHANOLAMINE ET DE LA DIETHANOLISOPROPANOLAMINE SUR LES SYSTEMES CIMENTAIRES	207
Introduction.....	208
I. Étude de la cinétique d'hydratation	209
I.1. Effet de la TEA.....	209
I.2. Effet de la DEIPA.....	213
I.3. Effets comparés des deux amines.....	215
II. Composition des solutions interstitielles.....	218
II.1. Composition des solutions interstitielles de ciments.....	218
II.2. Composition des solutions interstitielles de pâtes d'additions minérales seules	224
III. Influence sur la dissolution des phases anhydres.....	228
III.1. Réactivité des silicates de calcium.....	228
III.2. Réactivité des aluminates de calcium.....	230
IV. Influence sur la teneur en hydrates.....	234
IV.1. Portlandite.....	234
IV.2. Ettringite.....	238
IV.3. Effets sur la stabilité physicochimique	243
V. Consommation des amines au cours de l'hydratation.....	246
V.1. Consommation à 10 minutes.....	248
V.2. Consommation à 1h et 2h30.....	249
VI. Conséquences à plus long terme.....	252
VI.1. Modifications de la cinétique d'hydratation jusqu'à 40 heures.....	252
VI.2. Impacts sur les teneurs en anhydres et en hydrates jusqu'à 90 jours.....	258
VI.3. Conséquences sur les performances mécaniques jusqu'à 90 jours.....	264
VII. Modes d'action identifiés de la TEA et de la DEIPA	266
Conclusion	268
CONCLUSION GENERALE	271
ANNEXES.....	A.1
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	O.1
RESUME.....	O.1

Table des annexes

Annexe A	Référencement de différents dosages en sulfate dans la littérature	A.1
Annexe B	Classification et composition des ciments courants	B-1
Annexe C	Influence de la surface du quartz sur la nucléation d'hydrates.....	C-1
Annexe D	Compositions chimiques en CaO-SiO₂-Al₂O₃ de différents SCMs comparées à celle du ciment Portland et à celles des différents hydrates	D-1
Annexe E	Méthodologie d'étude du degré d'hydratation des cendres volantes par analyse d'image [63]	E-1
Annexe F	Influence de la mesure par DRX in-situ sur l'ettringite	F.1
Annexe G	Comparaison des cinétiques d'hydratation à l'échelle de pâte cimentaire et de mortier.....	G.1
Annexe H	Calcul de la pente d'accélération.....	H.1
Annexe I	Cinétique de sédimentation du système OPC-L	I.1
Annexe J	Comparaison des cinétiques d'hydratation à l'échelle de pâte cimentaire et de mortier.....	J.1
Annexe K	Calcul de la pente d'accélération.....	K.1
Annexe L	Effets de la TEA et de la DEIPA sur les concentrations en Ca, K, Na, SO₄²⁻ et les valeurs de pH et de conductivité des solutions interstitielles des ciments	L.1
Annexe M	Effets de la TEA et de la DEIPA sur les concentrations en Ca, K, Na, calcium, potassium, sodium SO₄²⁻ et les valeurs de pH et de conductivité des solutions interstitielles de pâtes d'additions minérales.....	M.1
Annexe N	Surfaces spécifiques BET mesurées pour les matériaux cimentaires hydratés.....	N.1
Annexe O	Effet de la TEA et de la DEIPA sur les teneurs en anhydres et en hydrates jusqu'à 90 jours.....	O.1

Liste des figures

Figure 0.1 – Schémas représentatifs des avantages techniques des activateurs CHRYSO : a) augmentation des résistances mécaniques en compression d'un même ciment et b) réduction du taux de clinker et conservation des résistances mécaniques en compression	2
Figure 0.2 – Approche expérimentale de la thèse.	4
Figure 1.1 - Courbes de solubilité de la silice (amorphe et quartz) et des silicates de calcium anhydres (alite, bélite et wollastonite) comparées à celle du C-S-H [5].....	10
Figure 1.2 - Courbes de solubilité des phases hydratées dans le système CaO-Al ₂ O ₃ -H ₂ O. La solubilité de C ₃ A est tracée de manière arbitraire par l'auteur, le produit de solubilité n'est pas bien connu [6]	10
Figure 1.3 – Teneurs en ettringite et C ₃ A pendant l'hydratation du ciment au regard du flux de chaleur dégagé [8].....	11
Figure 1.4 – Évolution de la microstructure d'un grain de ciment au cours de l'hydratation, adapté de [9].....	12
Figure 1.5 – Micrographie d'un grain de C ₃ A en présence de sulfate de calcium à 10 minutes d'hydratation [16].....	13
Figure 1.6 - Solubilité du sulfate de calcium dans l'eau en fonction de la température [18]	15
Figure 1.7 - Représentation du rapport entre SO ₃ et C ₃ A dans différents ciments Portland et ciments composés de la [1], [20]–[27] (cf. Annexe A)	17
Figure 1.8 - Illustrations a) du sous-sulfatage, b) de l'optimum de sulfatage et c) du sur-sulfatage selon W. Lerch [28] par étude du flux de chaleur en fonction de la teneur en sulfate de calcium, adapté par S. Aydin Gunay [29].....	19
Figure 1.9 – Flux de chaleur d'un ciment Portland avec différents dosages en sulfates présenté dans l'ASTM Proceedings 1946 [30].....	20
Figure 1.10 - Flux de chaleur caractéristique d'un ciment Portland moderne [30].....	20
Figure 1.11 - Courbes des optimums de sulfates pour un ciment aux cendres volantes comparant la chaleur d'hydratation dégagée et les résistances mécaniques [32]	22
Figure 1.12 – Corrélation entre la chaleur cumulée dégagée et les résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier mesurées à 24 heures [33].....	22
Figure 1.13 - Corrélation entre la durée du flux de chaleur et la concentration en ions calcium dans le liquide interstitiel [37]	25
Figure 1.14 – Influence du calcaire sur la période d'induction [38].....	26
Figure 1.15 – Micrographie d'un grain de calcaire à a) 5 min, c) 1 h 30 et e) 4h et d'un grain de clinker à b) 5 min, d) 1 h 30 et f) 4h au sein d'un ciment OPC enrichi à 40 %m en calcaire [39]	27
Figure 1.16 - Diffractogrammes observés entre 8 et 13° 2θ (CuKα) à 1, 7jour et 1 an d'un ciment Portland hydraté a) sans et b) avec 4 % de calcaire [40].....	28

Figure 1.17 - ATG d'un ciment Portland hydraté depuis 400 jours sans (PC) et avec 4 % de calcaire (PC4) [40].....	28
Figure 1.18 - Modèles thermodynamiques des différentes phases contenues dans un ciment Portland (a) sans et avec (b) 4 % CaCO ₃ [40].....	29
Figure 1.19 - Rapport des résistances mécaniques de ciment avec calcite par rapport à un OPC [41]	30
Figure 1.20 – Compositions de deux laitiers S1 et S8 comparées à celle d'un ciment Portland obtenu par spectroscopie de florescence des rayons X [38]	31
Figure 1.21 – Etude de la différence de la chaleur cumulée à 15 et 30°C de systèmes enrichis à 15, 25, 50 et 75 % en laitier par rapport à celle de l'OPC de référence [52].....	33
Figure 1.22 – Mise en évidence des contributions chimique et physique sur la chaleur d'hydratation d'un OPC [50].....	35
Figure 1.23 – Impacts de deux laitiers S1 et S8 sur le flux de chaleur de trois OPC a) A, b) B et c) C [50].....	36
Figure 1.24 – Flux de chaleur de systèmes cimentaires composés de différents fillers [54].....	36
Figure 1.25 – Modélisation thermodynamique des modifications des produits d'hydratation d'un ciment à différents taux de substitution en laitier (supposant une réaction complète du ciment Portland) [36]	37
Figure 1.26 – Evolution du temps de prise en fonction du pourcentage de substitution dans un ciment au laitier (Bst pour Beginning setting time et Est pour End setting time) [55].....	38
Figure 1.27 – Evolution des résistances mécaniques en compression d'un OPC A enrichi à 40 %m de laitier S1 et S8 [50].....	38
Figure 1.28 - Fracture de béton (éprouvette de 10 cm de diamètre et 20 cm de hauteur) de ciment au laitier à 91 jours de sous différentes conditions de cure, BC (Bath Cured) démoulé à 24 heures puis conservé dans eau à 23°C et SC (Sealed Cured) démoulé à 24 heures et conservé dans un sac fermé à 23°C (l'échelle de l'image n'est pas précisée par les auteurs) [56].....	39
Figure 1.29 - Pertes de masses et courant de gaz mesurés par ATG-SM d'un laitier a) sous N ₂ , b) sous air et c) la comparaison des deux profils [60].....	40
Figure 1.30 - Impact de la teneur en carbone (LOI) de différentes cendres volantes (source B à E) sur l'entraînement d'air de bétons [61].....	42
Figure 1.31 - Teneur en portlandite déterminée par ATG dans différents systèmes cimentaires enrichis en cendres volantes.....	43
Figure 1.32 - Etude de la différence de la chaleur cumulée à a) 15°C et b) 30°C de systèmes enrichis à 15, 25, 50 et 75 % en cendres volantes par rapport à celle de l'OPC de référence [64].....	44
Figure 1.33 - Flux de chaleur d'hydratation d'un OPC et de ce système cimentaire enrichi en quartz, laitier et cendre volante [38].....	45

Figure 1.34 - Flux de chaleur d'hydratation des systèmes 100 % OPC (OPC), 95 % OPC et 5 % calcaire (OPC-L), 65 % OPC et 35 % cendre volante (OPC-FA) et 65 % OPC, 30 % cendre volante et 5 % calcaire (OPC-FA-L) [68].....	45
Figure 1.35 - Taux de chaleur et chaleur cumulée en fonction du temps pour des systèmes OPC enrichis respectivement à 0 %, 35 %, 50 % et 67 % en cendre volante [69].....	46
Figure 1.36 - Flux de chaleur normalisé par masse d'OPC à 23°C avec un E/C=0,5 pour des systèmes enrichis à 50 % en quartz et cendres volantes (F1 et F2) [65]	46
Figure 1.37 - Concentration en ions calcium dans le liquide interstitiel de ciments enrichis en cendres volantes.....	47
Figure 1.38 - Modélisation thermodynamique des modifications des produits d'hydratation d'un ciment lors d'une substitution en cendre volante, en supposant une réaction complète du ciment [36]	48
Figure 1.39 - Résistances mécaniques d'échantillons de mortiers [68]	48
Figure 1.40 - Représentation de la molécule de TEA.....	49
Figure 1.41 - Représentation de la molécule de DEIPA.....	50
Figure 1.42 - Fractions massiques en (a) gypse, (b) aluminat tricalcique, (c) aluminoferrite tétracalcique et (d) ettringite dans des pâtes de ciment Portland à 30 min d'hydratation à différents dosages en TEA, DEIPA, TIPA et MDEA [1].....	51
Figure 1.43 - Evolution du flux de chaleur dans des pâtes de ciment Portland pour différents dosages en DEIPA [20].....	51
Figure 1.44 - Diffractogrammes représentant les pics caractéristiques des phases AFt et AFm à a) 6 heures et b) 12 heures d'hydratation d'un ciment Portland à différents dosage en DEIPA [20]	52
Figure 1.45 - Courbes calorimétriques d'une pâte de ciment OPC avec différents dosage en TEA (0,1 et 0,5 %m) avec a) le flux de chaleur et b) la chaleur cumulée dégagée [74]	53
Figure 1.46 - Evolution du flux de chaleur dans des pâtes de ciment Portland (E/C=0,4) pour différents dosages en a) TEA et b) DEIPA [1].....	53
Figure 1.47 - Micrographies MEB de l'effet de la TEA sur la morphologie de la portlandite [75]	54
Figure 1.48 - Micrographies MET de l'effet de la TEA sur la morphologie de la portlandite [75]	55
Figure 1.49 - Influences du TEA sur a) la conductivité et b) la valeur pH des solutions saturées de Ca(OH) ₂ avec et sans précipité de Ca(OH) ₂ [75]	56
Figure 1.50 - Schéma représentant l'impact de la TEA sur la morphologie de la portlandite par formation de complexe avec les ions calcium (atomes d'oxygène et d'hydrogène respectivement en bleu et vert) [75].....	56
Figure 1.51 - Concentration en calcium, fer, potassium et sodium dans les pâtes de ciment X2 contenant 0,2 %m d'amines à 10 minutes d'hydratation [1].....	56

Figure 1.52 - Evaluation de l'adsorption de TEA, TIPA, DEIPA et MDEA à 10 minutes d'hydratation d'un ciment Portland [1].....	57
Figure 1.53 – Concentration en TEA et de TIPA dans le liquide interstitiel d'un ciment Portland au cours du temps d'hydratation avec une concentration initiale en amine de 20 ppm (E/C=5) [77]...57	57
Figure 1.54 - Flux de chaleur d'hydratation d'un ciment au laitier adjuvanté à 0,1 %m en TEA, TIPA, DEIPA et MDEA [78].....	58
Figure 1.55 - Proportions de C ₃ S, C ₂ S et CH déterminées par quantification Rietveld d'analyse DRX sur pâte de ciment enrichi à 30 %m en laitier [78].....	59
Figure 1.56 - Intensité d'un pic caractéristique de l'ettringite pour des systèmes cimentaires hydratés à 3 jours [78].....	59
Figure 1.57 – Impact de la TEA et de 40 %m d'addition de cendre volante sur la quantité a) d'ettringite et b) de portlandite formées dans un ciment OPC, enrichi à 40 % en cendre volante [79]	60
Figure 1.58 – Contrainte seuil de pâtes de d'OPC avec différents dosages en amine à 5 minutes d'hydratation [1]	61
Figure 1.59 – Aspect visuel des colonnes de sédimentation pour différents dosage en TEA dans une pâte de ciment d'un OPC (E/L = 1,58) après 30 minutes de sédimentation [1]	61
Figure 1.60 – Micrographies optiques des pâtes de ciment d'OPC diluées a) Témoin b) TEA et c) DEIPA [1].....	62
Figure 1.61 - Performance mécanique des pâtes de ciment avec différents teneurs de TEA [80].....	63
Figure 1.62 - Résistance à la compression des mortiers normalisés de ciment Portland avec différentes combinaisons d'accélérateurs à 1, 7 et 28 jours à 0,2 %m en amines et 0,5 %m en sels [1]	63
Figure 1.63 - Distribution de taille de pores dans les mortiers normalisés de ciment Portland avec 0,2 %m d'amine et 0,5 %m de sels à (a) 1, (b) 7 et (c) 28 jours [1].....	64
Figure 1.64 - Gains en résistances mécaniques en compression dans un système cimentaire enrichi à 30 %m en laitier (0,03% _m en amine) par rapport au système témoin non adjuvanté [78].....	65
Figure 1.65 - Profils des pores de ciments au laitier hydraté à 3 jours [78].....	65
Figure 1.66 - Observations MEB des hydrates à 3 et 28 jours dans un ciment au laitier non adjuvanté, avec TEA et DEIPA à 0,03% _m (E/C=0.35) [78].....	66
Figure 1.67 – Représentation schématique des différents modes d'action des amines adapté de [1]	68
Figure 2.1 – Représentation schématique de la démarche expérimentale avec les différentes analyses réalisées à chaque échelle granulaire.....	72

Figure 2.2 – Distributions granulométriques dans l’isopropanol de la poudre du calcaire réceptionné et après tamisage, mesurées au granulomètre laser LS 13320 Beckman Coulter (partie réelle et imaginaire de l’indice de réfraction utilisée : 1,65 et 0,1).....	73
Figure 2.3 – Mise en évidence de grosses particules contenues dans le laitier broyé réceptionné par tamisage manuel (diamètre d’ouverture 1 mm) et par microscopie électronique à balayage.....	74
Figure 2.4 – Optimisation du sulfatage par étude de la chaleur cumulée et évaluation des performances mécaniques en compression sur le système OPC.....	76
Figure 2.5 – Optimisation du sulfatage de l’OPC par étude a) du flux de chaleur dégagée et b) de la chaleur cumulée.....	77
Figure 2.6 – Impact du calcaire (L), du laitier (S) et de la cendre volante (FA) sur l’optimum de sulfatage déterminée par a) la chaleur cumulée à 24 h (erreur représentative de $\pm 0,12$ J/g) et les résistances mécaniques en compression à b) 2 jours et c) 28 jours.....	78
Figure 2.7 - Effet du sulfatage sur l’OPC-L enrichi en calcaire sur a) le flux de chaleur dégagée et b) la chaleur cumulée.....	79
Figure 2.8 - Effet du sulfatage sur l’OPC-S enrichi en laitier sur a) le flux de chaleur dégagée et b) la chaleur cumulée.....	79
Figure 2.9 - Effet du sulfatage sur l’OPC-FA enrichi en cendre volante sur a) le flux de chaleur dégagée et b) la chaleur cumulée.....	79
Figure 2.10 – Exemple de transitions énergétiques lors de l’excitation et de l’émission de photons.	86
Figure 2.11 – Photos et dimensions de la pâle d’agitation turbine utilisée pour la confection des pâtes cimentaires.....	91
Figure 2.12 – Aspect visuel du liquide interstitiel extrait à 10 minutes d’hydratation d’une pâte de calcaire seul après acidification à l’acide chlorhydrique entraînant la précipitation de sylvine (KCl) en orange.....	96
Figure 2.13 – Comparaison des évolutions des teneurs en TEA adsorbée en fonction de la conservation de l’échantillon (avec ou sans acidification). Le système OPC n’a subi aucune conservation est a été analysé après extraction et filtration à $0,45 \mu\text{m}$	97
Figure 2.14 – Exemple de courbes de titrage conductimétrique de la solution interstitielle du ciment OPC-FA à 1 heure d’hydratation avec a) une bonne stabilisation et b) une mauvaise stabilisation au cours du titrage.....	98
Figure 2.15 – Schéma représentatif du principe de mesure de la stabilité physico-chimique d’un échantillon au Turbiscan MA2000.....	100
Figure 2.16 – Profil de sédimentation d’une pâte du système OPC mesuré au Turbiscan MA2000.	100
Figure 2.17 – Microcalorimètre isotherme TAM Air 8 de TA INSTRUMENTS [131].....	101
Figure 2.18 – Zone de reformation et de décomposition de l’ettringite en fonction de l’humidité relative (RH) et de la température [141].....	105

Figure 3.1 – Représentations schématiques des systèmes étudiés à l'échelle nano/microscopique avec le code couleur défini pour chacun des matériaux.....	108
Figure 3.2 – Distributions granulométriques du clinker dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 83).....	109
Figure 3.3 – Micrographies de la poudre de clinker obtenues par MEB en mode environnemental	110
Figure 3.4 – Micrographie de la surface polie d'un nodule de clinker avec identification des phases anhydres majoritaires et de leur composition élémentaire déterminée par MEB-EDX.....	112
Figure 3.5 – Diffractogrammes du clinker après différentes dissolutions sélectives et identification des pics des phases majoritaires.....	113
Figure 3.6 – Polymorphisme de l'alite en fonction des teneurs en MgO et SO ₃ dans le clinker étudié (graphique adapté de I. Maki et K. Goto [144])	114
Figure 3.7 – Dégradation thermique du clinker sous argon (atmosphère inerte)	115
Figure 3.8 – Distribution granulométrique du sulfate de calcium dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 83).....	118
Figure 3.9 – Micrographies de la poudre de sulfate de calcium obtenues par MEB en mode environnemental.....	119
Figure 3.10 – Dégradation thermique du sulfate de calcium sous argon (atmosphère inerte)	121
Figure 3.11 – Décompositions thermiques de 22) la celadonite, 23) la vermiculite, 24) l'illite, 25) la vermiculite-chorite et 26) la jefferisite sous air (atmosphère oxydante) [145].....	122
Figure 3.12 – Distributions granulaires du calcaire dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 83).....	122
Figure 3.13 – Micrographies de la poudre de calcaire obtenues par MEB en mode environnemental	123
Figure 3.14 – Dégradation thermique du calcaire sous argon (atmosphère inerte)	124
Figure 3.15 – Diffractogrammes du calcaire avant et après la dissolution à l'acide acétique et identification des pics des phases minoritaires.....	125
Figure 3.16 – Distributions granulaires du laitier et du laitier (2) dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 83). Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les distributions volumiques différentielle et cumulée.....	126
Figure 3.17 – Micrographies de la poudre de laitier obtenues par MEB en mode environnemental	127
Figure 3.18 – Dégradation thermique du laitier sous argon (atmosphère inerte)	129
Figure 3.19 – Dégradation thermique d'un laitier granulé de haut fourneau sous flux d'azote (atmosphère inerte) et sous flux d'air (atmosphère oxydante) [60].....	130

Figure 3.20 – Distributions granulaires de la cendre volante dans l’isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 83).....	131
Figure 3.21 – Micrographies de la cendre volante obtenues par MEB en mode environnemental..	131
Figure 3.22 – Superposition multispectrale d’aluminium, de silicium et de calcium (respectivement rouge, vert et bleu) montrant la composition hétérogène de la cendre volante (largeur de l’image=550 μm) obtenue par analyse MEB-EDX.....	133
Figure 3.23 – Dégradation thermique de la cendre volante sous argon (atmosphère inerte) et sous air (atmosphère oxydante).....	134
Figure 3.24 – Distributions granulaires des différents matériaux d’étude dans l’isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 83). Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les distributions volumiques différentielle et cumulée.....	135
Figure 3.25 – Représentation au cours du temps du flux de chaleur avec a) le pic de dissolution (mesure in situ), b) du flux de chaleur (mesure ex-situ) et c) de la chaleur cumulée de l’OPC.....	140
Figure 3.26 – Gamme de temps des analyses du liquide interstitiel par rapport au flux de chaleur observé	141
Figures 3.27 – Evolution a) du pH et b) de la conductivité du liquide interstitiel de l’OPC extrait à 10 min, 1 h et 2h30 d’hydratation.....	141
Figure 3.28 – Concentrations élémentaires (a, b, c, d, e et f mesurées par ICP) et concentration en ions sulfate (g mesurée par titrage conductimétrique) du liquide interstitiel de l’OPC extrait à 10 min, 1 h et 2h30 d’hydratation.....	142
Figure 3.29 – Distributions granulométriques des poudres de clinker et de sulfate de calcium comparées à celle de la pâte d’OPC mesurées dans du liquide interstitiel synthétique.....	147
Figure 3.30 – Aspect visuel de la colonne de sédimentation du système OPC après 35 min d’analyse	147
Figure 3.31 – Evolution de la hauteur relative du sédiment au cours de la sédimentation de la pâte d’OPC (t_0 est le début de la sédimentation et correspond à un temps d’hydratation d’environ 13 min). L’erreur représentative correspond à l’écart-type maximal sur chacun des points mesurés à partir de trois mesures du système OPC.	148
Figure 3.32 – Cinétique d’hydratation du système OPC avec le flux de chaleur dégagé superposé à l’évolution des phases cristallines obtenues par quantification DRX in-situ et d’échantillons stoppés à 30 minutes et 5 heures (points en rouge).....	150
Figure 3.33 – Contribution de la phase C_3A dans le diffractogramme de l’OPC à 5 minutes d’hydratation.....	151
Figure 3.34 – Diffractogrammes du système OPC à différentes échéances d’hydratation (C_4AF : ferrite, C_3S : alite) de 8° à 18°	152

Figure 3.35 – Evolution des teneurs en phases cristallines a) des aluminates de calcium et b) des silicates de calcium et de leurs hydrates obtenus par quantification d'analyses DRX.....	153
Figure 3.36 – Modélisation thermodynamique de l'hydratation du système OPC tenant compte de la cinétique de réaction déterminée par quantification des analyses DRX.....	153
Figure 3.37 – Modélisation thermodynamique de l'hydratation du système OPC tenant compte de la cinétique de réaction déterminée par quantification des analyses DRX.....	154
Figure 3.38 – Evolution des performances mécaniques en compression à l'échelle mortier comparée à la teneur en phase amorphe quantifiée en fonction du temps pour le système OPC.....	155
Figure 4.1 – Schéma récapitulatif de la démarche du chapitre 4 avec les systèmes étudiés et les notations utilisées (OPC pour le ciment Portland, L pour le calcaire, S pour le laitier et FA pour la cendre volante).....	158
Figure 4.2 – Evolution de la cinétique d'hydratation avec a) le flux de chaleur et le pic de dissolution et b) la chaleur cumulée du système OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA calculée à partir des mesures de microcalorimétrie isotherme en in-situ.....	159
Figure 4.3 – Cinétique d'hydratation de l'OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA avec a) le flux de chaleur représentant la période d'induction et le début de la phase d'accélération et b) la chaleur cumulée calculée à partir de la première heure d'hydratation. Les points rouges sont ceux utilisés pour calculer la pente d'accélération.	160
Figure 4.4 – Comparaison du liquide interstitiel de l'OPC et de son profil théorique 60 %m OPC à celui des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA sur a) la conductivité, b) le pH, les concentrations en c) ion sulfate (SO_4^{2-}), d) aluminium (Al), e) calcium (Ca), f) potassium (K), g) sodium (Na) et h) silicium (Si).....	162
Figure 4.5 – Teneurs en a) alite, b) C_3A et c) C_4AF obtenues à partir de la DRX dans l'OPC, théoriques pour 60 %m OPC et dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation	165
Figure 4.6 – Pic principal caractéristique du gypse dans les diffractogrammes des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA après arrêt d'hydratation à 30 minutes.	166
Figure 4.7 – Teneurs en anhydrite quantifiées par DRX dans l'OPC, son profil théorique 60 %m OPC et les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation.....	166
Figure 4.8 – Pic principal caractéristique de l'anhydrite dans les diffractogrammes des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA après arrêt d'hydratation à 30 minutes avec les coefficients d'orientation préférentielle obtenus par quantification sous X'Pert HighScore Plus	167
Figure 4.9 – Teneurs en portlandite quantifiées par a) DRX et b) ATG dans l'OPC, son profil théorique 60 %m OPC et dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation....	168
Figure 4.10 – Teneurs en phase amorphe quantifiées par DRX dans l'OPC (calculée pour le 60 %m OPC) et dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation avec les	

<i>contributions initiales en phase amorphe du laitier et de la cendre volante anhydres représentées dans les sections rayées</i>	169
<i>Figure 4.11 - Teneurs en ettringite quantifiées par DRX dans l'OPC, son profil théorique 60 %m OPC et les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation</i>	170
<i>Figure 4.12 – Apparence visuelle de la colonne de sédimentation des systèmes 1) OPC, 2) OPC-FA et 3) FA (cendre volante), 4) OPC-S, 5) S (laitier), 6) OPC-L et 7) L (calcaire) à 45 minutes d'hydratation</i>	171
<i>Figure 4.13 – Evolution de la hauteur relative des sédiments en fonction du temps de l'OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-L (2), OPC-S et OPC-FA comparés aux pâtes constituées uniquement d'additions minérales L (calcaire), S (laitier) et FA (cendre volante)</i>	172
<i>Figure 4.14 – Distributions granulométriques des poudres de clinker, calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) comparées à celles des pâtes de ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA dans un liquide interstitiel synthétique</i>	174
<i>Figure 4.15 – Compacités de l'OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA</i>	175
<i>Figure 4.16 – Excès d'hydrates (portlandite, ettringite et gain en phase amorphe) ΔC à 30 minutes d'hydratation comparés au gain/perte en chaleur cumulée par rapport à l'OPC en fonction de la surface spécifique BET des additions minérales (calcaire L, laitier S et cendre volante FA) au sein des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à un taux de substitution de 40 %m</i>	178
<i>Figure 4.17 – Effet du calcaire (L), du laitier (S) et de la cendre volante (FA) sur a) la conductivité, b) le pH, les concentrations en c) ions sulfates (SO_4^{2-}), d) aluminium (Al), e) calcium (Ca), f) potassium (K), g) sodium (Na) et h) silicium (Si) d'un liquide interstitiel synthétique (LIS). Le liquide interstitiel synthétique est représenté en fonction du temps pour être comparé aux autres systèmes.</i>	181
<i>Figure 4.18 – Organigramme des effets des additions minérales (calcaire en bleu, laitier en jaune et cendre volante en vert) sur l'OPC à court terme (avant 24 heures d'hydratation)</i>	189
<i>Figure 4.19 – Effet des additions minérales (calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA)) à 40 %m de substitution sur a) le flux de chaleur et b) la chaleur cumulée de l'OPC</i>	190
<i>Figure 4.20 – Effet des additions minérales sur les teneurs en a) alite, b) phase amorphe et portlandite (quantifiée par c) DRX et d) ATG) à 30 minutes, 5 heures et 24 heures d'hydratation (les échelles sont différentes pour chaque phase).</i>	192
<i>Figure 4.21 – Effet des additions minérales sur les teneurs en a) C_3A, b) ferrite, c) anhydrite, d) ettringite à 30 minutes, 5 heures et 24 heures d'hydratation (les échelles sont différentes pour chaque phase).</i>	193
<i>Figure 4.22 - Résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA comparés au système théorique 60 %m OPC à 24 heures</i>	195

Figure 4.23 – Assemblages de phases obtenus par modélisation thermodynamique en fonction du temps d’hydratation pour a) l’OPC et b) l’OPC-L et en fonction de la teneur en additions minérales ayant réagi pour c) l’OPC-S et d) l’OPC-FA.....	198
Figure 4.24 – Comparaison des diffractogrammes des systèmes OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours d’hydratation.....	199
Figure 4.25 – Teneurs en a) C_3A , b) C_4AF et c) ettringite, d) monosulfoaluminate, e) hémicarboaluminate et f) monocarboaluminate dans les systèmes OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours déterminées par quantification DRX (les échelles sont différentes pour chaque phase).....	200
Figure 4.26 – Teneurs en a) alite, b) bélite, c et d) portlandite (déterminée par c) DRX et d) ATG) et en e) phase amorphe dans les systèmes OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours déterminées par quantification DRX (les échelles sont différentes pour chaque phase).....	201
Figure 4.27 – Résistances mécaniques en compression à l’échelle mortier des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA comparés au système théorique 60 %m OPC à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours.....	203
Figure 4.28 – Schéma représentatif des principaux effets des additions minérales étudiés à différentes échelles et en fonction du temps.....	206
Figure 5.1 – Suivi de la cinétique d’hydratation de l’OPC (a et b), de l’OPC-L (c et d), de l’OPC-S (e et f) et de l’OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) à différents dosages en TEA.....	210
Figure 5.2 – Suivi de la cinétique d’hydratation de a et b) l’OPC et de c et d) l’OPC-L à 0,03 et 0,1 %m de TEA par microcalorimètre in-situ.....	212
Figure 5.3 – Suivi de la cinétique d’hydratation de l’OPC (a et b), de l’OPC-L (c et d), de l’OPC-S (e et f) et de l’OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée à différents dosages en DEIPA.....	214
Figure 5.4 – Suivi de la cinétique d’hydratation de a et b) l’OPC et de c et d) l’OPC-L à 0,1 %m de DEIPA par microcalorimètre in-situ.....	215
Figure 5.5 – Comparaison de l’effet de la TEA et de la DEIPA à iso-dosage (0,1 %m) sur le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) de l’OPC (a et b), l’OPC-L (c et d), l’OPC-S (e et f) et l’OPC-FA (g et h).....	217
Figure 5.6 – Schéma de l’effet retard de la TEA sur les silicates de calcium par rapport à la différence de charge du potentiel zéta selon l’hypothèse de Z. Lu et al. [74].....	218
Figure 5.7 – Comparaison des concentrations en silicium en présence de TEA et DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....	219
Figure 5.8 – Représentation générale d’un silatrane (avec R = H, OH, alcoyle, halogènes, alkyle, aryle, alcényle, alcyne) [173].....	220

<i>Figure 5.9 – Comparaison des concentrations en aluminium en présence de TEA et DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>221</i>
<i>Figure 5.10 – Comparaison des concentrations en fer en présence de TEA et DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.</i>	<i>222</i>
<i>Figure 5.11 – Comparaison des concentrations en silicium en présence d’amines dans les pâtes d’addition minérales de a) et b) calcaire (L), c) laitier (S), d) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à différents dosages en TEA et DEIPA.....</i>	<i>224</i>
<i>Figure 5.12 – Concentrations en calcium en présence dans les pâtes d’addition minérales de laitier (S) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et DEIPA.....</i>	<i>226</i>
<i>Figure 5.13 – Comparaison des concentrations en aluminium en présence d’amines dans les pâtes d’additions minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique à différents dosages en TEA et DEIPA.....</i>	<i>226</i>
<i>Figure 5.14 – Comparaison des concentrations en fer dans les pâtes d’additions minérales de a) calcaire (L) à 0,03 % de TEA et de DEIPA et de b) calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) à 0,1 %m d’amines dans un liquide interstitiel synthétique (LIS)</i>	<i>227</i>
<i>Figure 5.15 – Schéma des effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la composition des solutions interstitielles avec les contributions des additions minérales (en bleu pour le calcaire, en jaune pour le laitier et en vert pour la cendre volante).</i>	<i>228</i>
<i>Figure 5.16 – Teneurs en alite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA... </i>	<i>229</i>
<i>Figure 5.17 – Teneurs en bélite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA... </i>	<i>230</i>
<i>Figure 5.18 – Teneurs en C₃A à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA... </i>	<i>231</i>
<i>Figure 5.19 – Teneurs en C₄AF à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA... </i>	<i>232</i>
<i>Figure 5.20 – Teneurs en anhydrite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA</i>	<i>233</i>
<i>Figure 5.21 – Schéma des effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la dissolution à 30 minutes d’hydratation.....</i>	<i>233</i>
<i>Figure 5.22 – Teneurs en portlandite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA (aucune teneur n’a été quantifiée pour les systèmes non représentés).....</i>	<i>234</i>

Figure 5.23 – Teneurs en portlandite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification ATG dans les ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA (aucune teneur n’a été quantifiée pour l’OPC-FA non adjuvanté).....	235
Figure 5.24 – Micrographies de portlandite synthétisée dans de l’eau ultra pure a) sans et b) avec addition de TEA (7 mmol/L) dans le milieu réactionnel (eau ultra pure).....	236
Figure 5.25 – Diffractogrammes de portlandite synthétisée dans de l’eau ultra pure sans et avec TEA	237
Figure 5.26 – Teneurs en amorphe à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA	237
Figure 5.27 – Teneurs en ettringite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0,1 %m en TEA et DEIPA.	239
Figure 5.28 – Dégradation thermique sous argon des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes d’hydratation.....	240
Figure 5.29 – Micrographies d’ettringite synthétisée dans de l’eau ultra pure a) sans et b) avec addition de TEA (24 mmol/L) dans le milieu réactionnel.....	241
Figure 5.30 – Diffractogrammes d’ettringite synthétisée dans de l’eau ultra pure sans et avec TEA	242
Figure 5.31 – Schéma des effets identifiés de la TEA et supposés pour la DEIPA sur la précipitation à 30 minutes d’hydratation.....	243
Figure 5.32 – Evolution de la hauteur des sédiments en fonction du temps sur les pâtes de ciment OPC (a et b), OPC-L (c et d), OPC-S (e et f) et OPC-FA (g et h) en présence de TEA (a, c, e et g) et DEIPA (b, d, f et h) à différents dosages	244
Figure 5.33 – Evolution de la hauteur des sédiments en fonction du temps sur les pâtes constituées uniquement d’additions minérales L (calcaire), S (laitier) et FA (cendre volante) dans un liquide interstitiel synthétique en présence de a) TEA et b) DEIPA à différents dosages	245
Figure 5.34 – Comparaison des quantités adsorbées (a, c, e et g) de TEA et de DEIPA à 0,03 et 0,1 %m dans les ciments OPC (a et b), OPC-L (c et d), OPC-S (e et f) et OPC-FA (g et h) par rapport aux concentrations présentes dans le liquide interstitiel extrait (b, d, f et h).....	247
Figure 5.35 – Comparaison des quantités adsorbées (a) de TEA et de DEIPA à 0,03 et 0,1 %m dans les pâtes d’additions minérales seules de calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) par rapport aux concentrations présentes dans le liquide interstitiel (b et c).....	248
Figure 5.36 – Représentation de a) la TEA et de b) la DEIPA avec le groupement méthyl de la DEIPA en rouge.....	250
Figure 5.37 – Schéma récapitulatif des résultats d’adsorption obtenus et complétés par les résultats de J. Perez [6] et l’hypothèse de Z. Lu t al. [74].	251

Figure 5.38 – Suivi de la cinétique d’hydratation de l’OPC (a et b), de l’OPC-L (c et d), de l’OPC-S (e et f) et de l’OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) à différents dosages en TEA jusqu’à 40 heures 253

Figure 5.39 – Suivi de la cinétique d’hydratation de l’OPC (a et b), de l’OPC-L (c et d), de l’OPC-S (e et f) et de l’OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) à différents dosages en TEA..... 256

Figure 5.40 – Comparaison de l’effet de la TEA et de la DEIPA à iso-dosage (0,1 %m) sur le flux de chaleur des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA 257

Figure 5.41 – Teneur en portlandite déterminée par quantification DRX (a, c, e et g) et ATG (b, d, f et h) des systèmes OPC (a et b), OPC-L (c et d), OPC-S (e et f) et OPC-FA (g et h) à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours..... 259

Figure 5.42 – Teneur en phases amorphes déterminée par quantification DRX de l’OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours 260

Figure 5.43 – Teneur en (a) C₃A et (b,) du ciment OPC avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours..... 261

Figure 5.44 – Evolution qualitative de l’ettringite et des phases AFm de l’OPC avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours..... 261

Figure 5.45 – Evolution a) quantitative en monocarboaluminate et b) qualitative de l’OPC-FA avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours 262

Figure 5.46 – Evolution a) quantitative de l’ettringite et b) qualitative de l’OPC-FA avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours 262

Figure 5.47 – Evolution qualitative de l’ettringite des phases AFm de l’OPC-S avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours..... 263

Figure 5.48 – Schéma récapitulatif des effets observés au-delà de 1 jour sur l’assemblage de phase en présence de DEIPA 264

Figure 5.49 – Résistances mécaniques en compression à l’échelle mortier des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à des dosages en TEA et DEIPA de 0,03 %m et 0,1 %m à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours d’hydratation..... 265

Figure 5.50 – Schéma des modes d’action de la TEA et de la DEIPA identifiés et complétés des résultats de la littérature 267

Liste des tableaux

Tableau 1.1 – Pourcentages massiques de C_3A et C_4AF consommées en fonction du temps d'hydratation par rapport à la quantité initiale [17].....	14
Tableau 1.2 - Représentation de l'optimum de sulfatage selon l'hypothèse mésostructurale de P. Hawkins [29].....	21
Tableau 1.3 - Teneur en carbonate de calcium et carbonates totaux d'après la norme NF EN 196-2.....	24
Tableau 1.4 – Classification du calcaire en fonction de la surface spécifique Blaine d'après la norme NF EN 196-6.....	24
Tableau 1.5 – Volumes molaires de différents hydrates du C_3A [40].....	28
Tableau 1.6 – Catégories de cendres volantes selon les normes ASTM C618 et NF EN 197-1.....	42
Tableau 1.7 - Comparaison des résistances mécaniques en compression d'un OPC avec TEA et DEIPA [73].....	64
Tableau 2.1 – Systèmes d'adjuvantation.....	80
Tableau 2.2 – Formulations de ciment OPC et des ciments composés.....	81
Tableau 2.3 – Exemple de calcul de la partie réelle de l'indice de réfraction d'un ciment Portland [90].....	83
Tableau 2.4 – Indices de réfraction utilisés pour les matériaux cimentaires.....	84
Tableau 2.5 – Code ICSD des phases cristallines utilisées pour l'affinement Rietveld.....	88
Tableau 2.6 – Composition ionique du liquide interstitiel synthétique mesurée par ICP-OES.....	92
Tableau 2.7 – Différents E/L des systèmes cimentaires après dilution pour atteindre une fraction volumique de 15 %vol.....	92
Tableau 2.8 – Indices de réfraction utilisés pour les différentes pâtes cimentaires.....	94
Tableau 2.9 – Codes ICSD des phases hydratés utilisées pour l'affinement Rietveld.....	103
Tableau 3.1. Caractéristiques granulaires du clinker.....	109
Tableau 3.2 – Compositions des différentes phases du clinker déterminées par analyse EDX, * indique le nombre d'aires analysées (surfaces variant de 0,5 à 2,5 μm^2) et les incertitudes sont inscrites entre parenthèses.....	111
Tableau 3.3 – Composition chimique et minéralogique du clinker obtenue spectroscopie de fluorescence des rayons X, par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld) et calcul du Bogue inverse.....	113
Tableau 3.4 - Comparaison de la proportion de clinker dissoute par traitement à l'acide salicylique et au méthanol et de la teneur massique en silicates de calcium obtenue par affinement Rietveld.....	114
Tableau 3.5 – Fractions massiques en hydroxydes de calcium et carbonates de calcium dans le clinker déterminées par ATG.....	115

Tableau 3.6 – Teneurs en alcalins solubles du clinker mesurées au photomètre de flamme (moyennes réalisées sur deux mesures) selon une méthode dérivée de la norme NF 196-2.....	116
Tableau 3.7 – Calcul du facteur R pour le clinker d'étude.....	117
Tableau 3.8 – Caractéristiques granulaires du sulfate de calcium.....	118
Tableau 3.9 – Composition chimique et minéralogique du sulfate de calcium obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld) et spectroscopie de fluorescence des rayons X120	
Tableau 3.10 - Fractions massiques en gypse, hémihydrate et dolomite dans le sulfate de calcium déterminées par ATG.....	121
Tableau 3.11 – Caractéristiques granulaires du calcaire.....	123
Tableau 3.12 – Composition chimique et minéralogique du sulfate de calcium obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld).....	124
Tableau 3.13 – Teneurs en alcalins solubles du calcaire mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures).....	125
Tableau 3.14 – Caractéristiques granulaires du laitier.....	127
Tableau 3.15 – Composition chimique et minéralogique du laitier obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld) et spectroscopie de fluorescence des rayons X.....	128
Tableau 3.16 – Teneurs en alcalins solubles du laitier mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures).....	130
Tableau 3.17 – Caractéristiques granulaires de la cendre volante.....	131
Tableau 3.18 – Composition chimique et minéralogique de la cendre volante obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld), spectroscopie de fluorescence des rayons X et analyseur COT pour le carbone imbrulé.....	132
Tableau 3.19 – Teneurs en alcalins solubles de la cendre volante mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures) selon la norme NF 196-2.....	134
Tableau 3.20 – Caractéristiques granulaires des différents matériaux d'étude.....	135
Tableau 3.21 – Composition chimique en oxydes déterminée par spectroscopie de fluorescence des rayons X des différents matériaux utilisés. La colonne "Différence" présente la déviation obtenue pour deux mesures d'un même échantillon.....	136
Tableau 3.22 – Compositions minéralogiques déterminées par DRX. Les écart-types réalisés sur trois mesures ont été mis en parenthèse.....	136
Tableau 3.23 – Compositions des différents systèmes cimentaires étudiés (*le système 60 %m OPC est obtenu par calcul des données du système OPC).....	137
Tableau 3.24 – Teneurs en alcalins solubles des systèmes cimentaires mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures).....	138

<i>Tableau 3.25 – Valeurs moyennes de la composition chimique, mesurées par ICP, photomètre de flamme et titrage conductimétrique, du liquide interstitiel de l’OPC extrait à 10 min, 1 h et 2h30 (les valeurs au cours du temps sont représentées en Figure 3.28)</i>	<i>143</i>
<i>Tableau 3.26 – Concentrations en potassium dans le liquide interstitiel du ciment OPC à 10 min d’hydratation et d’un liquide interstitiel synthétique</i>	<i>144</i>
<i>Tableau 3.27 – Choix des facteurs de correction pour les concentrations en potassium</i>	<i>145</i>
<i>Tableau 3.28 – Valeurs caractéristiques du profil de sédimentation de l’OPC.....</i>	<i>148</i>
<i>Tableau 4.1 – Valeur des pentes d’accélération du pic caractéristique de l’hydratation des silicates de calcium de l’OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau 5.1 – Effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la cinétique d’hydratation jusqu’à 4 heures d’hydratation.....</i>	<i>216</i>
<i>Tableau 5.2 – Concentration en TEA avant et après synthèse d’ettringite synthétique</i>	<i>249</i>
<i>Tableau 5.3 – Effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la cinétique d’hydratation jusqu’à 40 heures d’hydratation</i>	<i>258</i>

Liste des annexes

<i>Annexe A.1 – Tableau de différents dosages en sulfates de calcium dans différents ciments de la littérature.....</i>	<i>A.1</i>
<i>Annexe B.1 – Classification et composition des ciments courants [34]</i>	<i>B-1</i>
<i>Annexe C.1 – Micrographie d'un grain de quartz à a) 5 min, c) 2 h et e) 5h et d'un grain de clinker à b) 5 min, d) 2 h et f) 5h d'hydratation au sein d'un ciment OPC enrichi à 40 %m en quartz [39]</i>	<i>C-1</i>
<i>Annexe D.1 – Diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ (en % massique) situant A) les compositions chimiques des différents SCMs comparées à celle du ciment Portland et B) celles des différents hydrates [36].....</i>	<i>D-1</i>
<i>Annexe E.1 – Transformation du diagramme ternaire brut [63].....</i>	<i>E-1</i>
<i>Annexe E.2 – Détermination du degré d'hydratation de cendres volante par analyse d'image EDX [63]</i>	<i>E-2</i>
<i>Annexe F.1 – Diffractogrammes de l'OPC avec 0,1%_m de TEA mesuré par DRX in-situ jusqu'à 14 heures d'hydratation et mise en évidence de l'absence du pic principal caractéristique de l'ettringite au cours de la mesure.....</i>	<i>F.1</i>
<i>Annexe G.1 – Comparaison des flux de chaleur dégagés à l'échelle de pâte cimentaire (mesurés au microcalorimètre TAM-Air) et de mortier (mesurés au CALMETRIX) sur les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>G.1</i>
<i>Annexe H.1 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération des différents ciments composés.....</i>	<i>H.1</i>
<i>Annexe I.1 - Evolution de la hauteur des sédiments en fonction du temps de l'OPC-L sur 11 reproductibilités.....</i>	<i>I.1</i>
<i>Annexe J.1 – Comparaison des flux de chaleur dégagé à l'échelle de pâte cimentaire (mesurés au microcalorimètre TAM-Air) et de mortier (mesurés au CALMETRIX) sur les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>J.1</i>
<i>Annexe K.1 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC à différents dosages en TEA et DEIPA.....</i>	<i>K.1</i>
<i>Annexe K.2 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC-L à différents dosages en TEA et DEIPA.....</i>	<i>K.2</i>
<i>Annexe K.3 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC-S à différents dosages en TEA et DEIPA.....</i>	<i>K.2</i>
<i>Annexe K.4 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC-FA à différents dosages en TEA et DEIPA.....</i>	<i>K.3</i>
<i>Annexe L.1 - Comparaison des concentrations en calcium en présence de 0,1 %_m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>L.1</i>
<i>Annexe L.2 - Comparaison des concentrations en potassium en présence de 0,1 %_m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>L.1</i>

<i>Annexe L.3 - Comparaison des concentrations en sodium en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>L.2</i>
<i>Annexe L.4 - Comparaison des concentrations en ions sulfate en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>L.2</i>
<i>Annexe L.5 - Comparaison des valeurs de pH des solutions interstitielles en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>L.3</i>
<i>Annexe L.6 - Comparaison des conductivités des solutions interstitielles en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.....</i>	<i>L.3</i>
<i>Annexe M.1- Comparaison des concentrations en calcium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA.....</i>	<i>M.1</i>
<i>Annexe M.2- Comparaison des concentrations en potassium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA.....</i>	<i>M.1</i>
<i>Annexe M.3- Comparaison des concentrations en sodium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA.....</i>	<i>M.2</i>
<i>Annexe M.4- Comparaison des concentrations en ions sulfate en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA.....</i>	<i>M.2</i>
<i>Annexe M.5- Comparaison des valeurs de pH des liquides interstitiels en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA.....</i>	<i>M.3</i>
<i>Annexe M.6- Comparaison des conductivités des liquides interstitiels en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA.....</i>	<i>M.3</i>
<i>Annexe N.1 - Surfaces spécifiques BET des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 10 min, 1h et 2h30 d'hydratation à 0,1 %m de TEA et DEIPA.....</i>	<i>N.1</i>
<i>Annexe N.2 - Surfaces spécifiques BET des additions minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), et c) cendre volante (FA) à 10 min, 1h et 2h30 après extraction du liquide interstitiel synthétique à 0,1 %m de TEA et DEIPA.....</i>	<i>N.1</i>
<i>Annexe O.1 - Teneur en alite déterminée par quantification DRX de l'OPC, l'OPC-L, l'OPC-S et l'OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours.....</i>	<i>O.1</i>
<i>Annexe O.2 - Teneur en bélite déterminée par quantification DRX de l'OPC, l'OPC-L, l'OPC-S et l'OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours.....</i>	<i>O.1</i>

Annexe 0.3 – Teneurs en phases amorphes dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA 0.2

Annexe 0.4 – Teneurs en C₃A dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA..... 0.2

Annexe 0.5 – Teneurs en C₄AF dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA..... 0.3

Annexe 0.6 – Teneurs en ettringite dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA 0.3

Abréviations et nomenclature

Abréviations

AFm	Aluminoferrite monosubstituée
AFt	Aluminoferrite trisubstituée
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
COT	Carbone Organique Total
DEIPA	Diéthanol-isopropanolamine
DRX	Diffraction des Rayons X
E/C ou E/L	Rapport massique entre la quantité d'eau et la quantité de ciment (c) ou de liant (l) anhydre
EDX	Energie Dispersive de rayons X
FX	Spectrométrie de fluorescence des rayons X
Hc	Hauteur de la colonne de sédimentation
H	Hauteur du sédiment en formation
ICP-OES	Spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence
LIS	Liquide Interstitiel Synthétique
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PIDS	Diffusion différentielle d'intensité de polarisation (<i>Polarisation Intensity Differential Scattering</i>)
SCMs	Additions minérales (<i>Supplementary Cementitious Materials</i>)
SSB	Surface Spécifique Blaine
TEA	Triéthanolamine
%m ou %v	Pourcentage massique ou volumique

Notations cimentaires

A	Al ₂ O ₃	H	H ₂ O
C	CaO	S	SiO ₂
F	Fe ₂ O ₃	Š	SO ₃

Introduction générale

Le béton est l'un des matériaux les plus utilisés dans le monde, notamment pour ses propriétés mécaniques, sa durabilité ainsi que sa maniabilité qui facilitent sa mise en œuvre. La production mondiale de ciment en 2018 est estimée à 3 993 millions de tonnes, dont 16 millions de tonnes en France ^a. Cependant, la production de ciment et plus particulièrement de clinker génère d'importantes émissions de dioxyde de carbone (CO₂). En effet, d'après un article paru dans le journal Chemical & Engineering News le 23 novembre 2020 ^b, la production de ciment génère 8 % de l'émission anthropique mondiale de CO₂. Il s'agit donc d'une problématique d'actualité. L'objectif est d'atteindre en 2050 une réduction des émissions de CO₂ de 80 %m par rapport à 2016, ce qui correspond à passer d'une émission de 656 à 130 kg de CO₂ par tonne de ciment produite ^a.

Pour réduire cet impact environnemental, l'industrie cimentière joue sur plusieurs leviers d'action : l'utilisation de combustibles de substitution et issus de la biomasse, l'amélioration de l'efficacité énergétique, la diminution de la teneur en clinker dans le ciment par l'utilisation de matériaux de substitution, le développement de ciments bas carbone et la capture du CO₂.

Dans ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés aux ciments composés où une partie de clinker est substituée par un ajout. Le plus souvent il s'agit d'une addition minérale telle que le laitier, la fumée de silice, le calcaire, la cendre volante ou la pouzzolane (naturelle ou calcinée). Ces additions ont des empreintes CO₂ inférieures à celle du clinker permettant ainsi d'abaisser celle du ciment composé par rapport au ciment Portland classique (OPC). En effet, certaines additions minérales sont des coproduits ou des déchets d'autres industries, impactant ainsi favorablement l'impact environnemental du ciment composé. En 2019, la production des ciments composés (CEM II : contenant jusqu'à 35 %m d'une des additions minérales précédemment citées ^c) représente 58 % ^a de la production de ciment contre 22 % ^a pour le ciment Portland (CEM I^c). Ces ciments sont donc largement utilisés dans l'industrie cimentière et permettent d'obtenir des liants avec des propriétés spécifiques ainsi que de contribuer au développement durable.

Cependant, bien que certaines additions minérales soient réactives, leurs présences dans le ciment composé, en substitution d'une partie de clinker, conduisent à une plus faible réactivité

^a INFOCUMENTS. L'Essentiel 2020. p. 6

^b M. JACOBY. Shrinking concrete's giant carbon footprint, C&EN, p. 27-30.

^c Norme Européenne NF EN 197-1

et donc à une prise et à un durcissement différés par rapport au ciment Portland. Elles requièrent souvent une activation mécanique, thermique ou chimique pour augmenter leurs réactivités.

L'activation chimique des ciments est réalisée par l'emploi d'activateurs. En fonction de leurs formulations, les activateurs permettent d'accélérer la prise et le durcissement, conférant aux systèmes cimentaires des propriétés mécaniques supérieures. L'intérêt de leur utilisation est double. Ils permettent d'augmenter à la fois les performances mécaniques d'un ciment donné mais également la proportion d'additions minérales en limitant les pertes de résistances mécaniques (cf. Figure 0.1). Pour cela, leurs formulations, souvent complexes afin de répondre à de nombreux critères (stabilité microbienne, viscosité, couleur, pH, ...), nécessitent l'emploi de molécules ou de sels ayant des propriétés accélératrices sur l'hydratation du ciment.

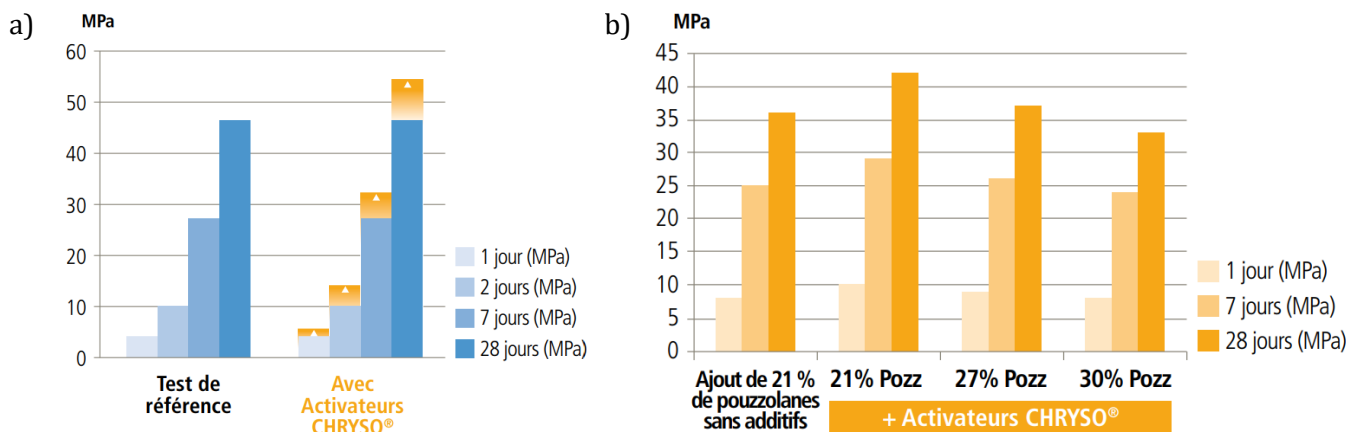


Figure 0.1 – Schémas représentatifs des avantages techniques des activateurs CHRYSO : a) augmentation des résistances mécaniques en compression d'un même ciment et b) réduction du taux de clinker et conservation des résistances mécaniques en compression ^d.

Plusieurs composés chimiques ayant des propriétés accélératrices ont été identifiés dans la littérature. Les différentes familles sont listées ci-après :

- Les acides carboxyliques et leurs sels associés de sodium et de calcium,
- Les aluminates,
- Les bromures,
- Les chlorures,
- Les nitrates,

^d CHRYSO. CHRYSO® Additifs Ciments. CHRYSO® Activateurs. 2014. [en ligne] Disponible à : <https://www.chryso.fr/p/5342/4/1/fr>

- Les nitrites,
- Les sulfates,
- Les thiocyanates,
- Les alcanolamines.

De nombreuses études portent sur l'étude de ces composés chimiques dans le but d'identifier les impacts sur différents points-clés du mécanisme d'hydratation du ciment Portland. Cependant, les modes d'action de ces molécules accélératrices ne sont pas complètement établis. Généralement, les études sont réalisées sur le ciment Portland (sans addition minérale) et portent peu sur des essais à l'échelle mésostructurale de la pâte, comprenant l'état de dispersion et l'organisation des particules de ciment. Pourtant M. Jachiet [1] a notamment identifié dans sa thèse plusieurs alcanolamines ayant un effet dispersif au sein de la pâte de ciment pouvant également impacter la réactivité de l'OPC.

Cette thèse porte sur l'étude de mode d'action de molécules accélératrices et notamment de deux alcanolamines couramment employées dans la formulation d'activateurs, la triéthanolamine et la diéthanolisopropanolamine, sur les ciments composés. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une convention CIFRE entre l'entreprise CHRYSO, leader international spécialisé en chimie pour les matériaux de construction, l'IMT Mines Alès et l'ANRT. Afin de tenter de mieux comprendre les effets de ces deux amines, à fois sur la réactivité de l'OPC mais également sur les additions minérales et leurs impacts sur l'hydratation de l'OPC, trois ciments composés ont été formulés en laboratoire. Les additions minérales utilisées sont le calcaire (addition minérale dite inerte), le laitier de haut fourneau (action hydraulique) et une cendre volante siliceuse (action pouzzolanique). L'influence de ces additions minérales sur l'OPC a été étudiée sans molécule accélératrice afin d'identifier les propriétés de ces ciments composés et les impacts de ces différentes additions minérales à court (premières minutes d'hydratation) et long terme (jusqu'à 90 jours) sur l'hydratation.

L'étude a été réalisée avec une approche multi-échelle (cf. Figure 0.2). L'échelle nano/microscopique permet d'étudier les interactions à l'échelle de la particule (interactions entre particules et des amines à la surface des particules). L'échelle mésoscopique porte sur les interactions inter-particulaires, le comportement à la sédimentation et la réactivité des pâtes. Enfin, l'échelle macroscopique s'intéresse aux propriétés mécaniques du matériau à l'échelle du mortier.

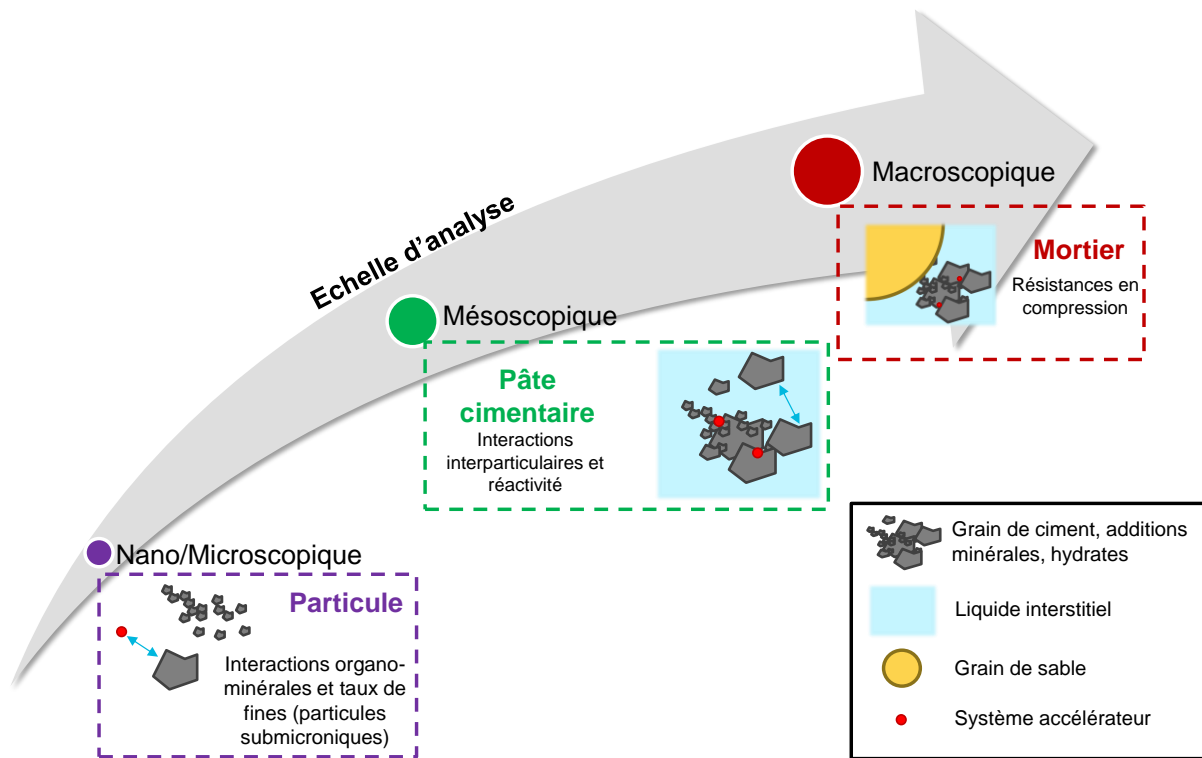


Figure 0.2 – Approche expérimentale de la thèse.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique, composée de quatre volets. Une première partie fait un rappel des généralités concernant le ciment Portland et son mécanisme d'hydratation, suivi d'une seconde partie sur le gypsage et son optimisation. La troisième partie présente les trois additions minérales choisies (laitier, calcaire et cendre volante) avec leurs caractéristiques physico-chimiques et leurs effets sur la réactivité du ciment Portland. Enfin, une quatrième partie porte sur la triéthanolamine et la diéthanolisopropanolamine avec leurs caractéristiques chimiques ainsi que les différents modes d'action mis en évidence dans la littérature.

Le deuxième chapitre répertorie les différents matériaux et les protocoles expérimentaux utilisés durant cette thèse.

Le troisième chapitre correspond aux caractérisations granulaires et chimiques des matériaux de référence. Une première partie porte sur les matériaux anhydres constituant les formulations cimentaires (clinker, gypse, calcaire, laitier et cendre volante). Puis une seconde partie étudie les caractéristiques de la pâte cimentaire de référence sans adjuvant ni addition minérale.

Le quatrième chapitre identifie l'influence des additions minérales sur les propriétés de l'OPC. Pour cela, les propriétés chimiques, physicochimiques et caractéristiques granulaires des trois ciments composés ont été étudiées et comparées à celles de l'OPC à très court terme (jusqu'à

4 heures d'hydratation). L'influence des effets identifiés à ce très court terme a ensuite été étudié jusqu'à 24 heures avec notamment les modifications d'assemblage de phases et de cinétique d'hydratation, puis jusqu'à 90 jours avec les conséquences sur les propriétés mécaniques.

Enfin, le cinquième chapitre étudie l'impact de la triéthanolamine et de la diéthanolisopropanolamine dans les ciments avec et sans additions minérales. Comme le chapitre précédent, ce dernier chapitre évaluera les effets sur les propriétés chimiques, physicochimiques et caractéristiques granulaires à l'échelle de la pâte de ciment, avec également une étude de l'adsorption des amines et de l'état de dispersion de la pâte à très court terme (jusqu'à 4 heures d'hydratation). Puis les conséquences sur la suite de la cinétique d'hydratation ont été observées jusqu'à 24 heures et l'assemblage de phases ainsi que les performances mécaniques à l'échelle du mortier jusqu'à 90 jours ont été étudiés.

Chapitre 1 : Synthèse bibliographique

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 7

Introduction	8
I. Rappels sur les mécanismes d'hydratation du ciment Portland.....	8
I.1. Hydratation des phases aluminates de calcium.....	8
I.2. Hydratation des phases silicates de calcium.....	9
I.3. Mécanismes d'hydratation	9
II. Le gypsage et son optimisation.....	13
II.1. La granulométrie.....	14
II.2. La nature du gypsage.....	14
II.3. Le dosage optimal.....	15
II.4. Détermination de l'optimum	18
II.4.1. Optima théoriques.....	18
II.4.2. Détermination expérimentale.....	21
III. Les additions minérales	23
III.1. Le calcaire	23
III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques	23
III.1.2. Impacts sur l'hydratation de l'OPC	24
III.2. Le laitier de haut fourneau.....	30
III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques et propriétés réactionnelles	31
III.2.2. Impacts sur l'hydratation de l'OPC	33
III.3. Les cendres volantes.....	41
III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques et propriétés réactionnelles	41
III.3.2. Impacts sur l'hydratation de l'OPC	44
IV. Molécules accélératrices et modes d'action : la triéthanolamine et la diéthanolisopropanolamine	49
IV.1. Caractéristiques chimiques.....	49
IV.2. Effets identifiés sur la réactivité.....	50
IV.2.1. Cas du ciment Portland	50
IV.2.2. Cas des ciments composés.....	58
IV.3. Effets identifiés sur l'état granulaire et la stabilité physico-chimique	61
IV.4. Effets identifiés sur les propriétés mécaniques	62
IV.4.1. Cas du ciment Portland	62
IV.4.2. Cas des ciments composés.....	65
Conclusion.....	68

Introduction

L'état de l'art, présenté dans ce chapitre, porte sur les ciments composés, leur hydratation et les modes d'action de deux molécules accélératrices : la triétanolamine (TEA) et la diéthanolisopropanolamine (DEIPA). Une première partie traite du ciment Portland OPC, qui sera notre système de référence, et de son processus d'hydratation. Dans une seconde partie, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'optimisation en sulfatage dans ce système. Puis, nous présenterons le cas des ciments Portland avec trois additions minérales différentes : le calcaire, le laitier et la cendre volante. Enfin, les effets identifiés dans la littérature des deux molécules accélératrices sur ces ciments composés seront présentés.

I. Rappels sur les mécanismes d'hydratation du ciment Portland

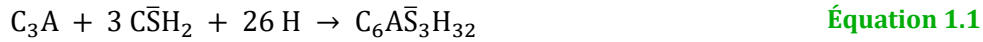
Le ciment est un liant minéral utilisé dans la préparation du béton, et aujourd'hui le plus souvent employé dans la confection des dallages, des parpaings, des enduits et des mortiers. L'une des caractéristiques les plus importantes du matériau cimentaire est sa performance mécanique. Celle-ci est la résultante des différents produits d'hydratation qui se forment. En effet, le ciment appartient à la famille des liants hydrauliques. Cela signifie qu'il a la capacité de durcir lorsqu'il est mis en contact avec de l'eau et d'acquérir des propriétés mécaniques au cours du temps grâce à différentes réactions d'hydratation. Etant donné la nature de ses matières premières (calcaire et argile), la composition chimique du clinker (principal constituant du ciment Portland) est essentiellement composée des quatre oxydes suivants : l'oxyde de calcium CaO , l'oxyde de silicium SiO_2 , l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 et l'oxyde de fer III Fe_2O_3 (respectivement C, S, A et F en notation cimentaire). Ces derniers constituent les principales phases cristallines du clinker qui sont l'alite (silicate tricalcique) notée C_3S , la bélite (silicate bicalcique) notée C_2S , l'aluminate tricalcique noté C_3A et l'aluminoferrite tétracalcique noté C_4AF qui interviennent dans les différents mécanismes d'hydratation du ciment Portland. L'ordre de réactivité de ces phases est le suivant : $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} > \text{C}_4\text{AF}$.

I.1. Hydratation des phases aluminates de calcium

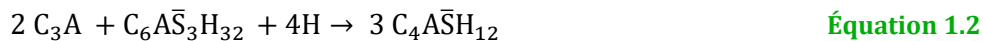
L'aluminate tricalcique C_3A est le composé le plus réactif du clinker. En l'absence d'addition pour ralentir sa réactivité, une prise très rapide a lieu. Ce phénomène est appelé une prise flash : le ciment a durci mais ses propriétés mécaniques sont très faibles. Afin d'éviter ce phénomène, du gypse est ajouté durant le processus de fabrication du ciment (cobroyé avec le clinker). Ce régulateur de prise réagit avec l'aluminate tricalcique C_3A et l'eau afin de former des hydrates de sulfoaluminate de calcium qui sont insolubles dans l'eau. Le principal sulfoaluminate

de calcium hydraté formé est l'ettringite notée Aft. Elle se présente sous forme d'aiguilles. Lorsque tout le gypse est consommé, l'ettringite devient instable et forme avec l'aluminate tricalcique restant, s'il y en a, du monosulfoaluminate de calcium hydraté noté $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$.

1^{ère} étape : Formation de l'ettringite [2]



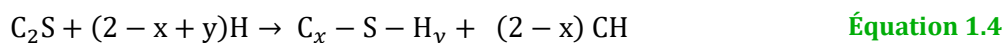
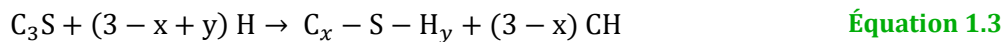
2^{ème} étape : Formation du monosulfoaluminate [3]



L'aluminoferrite tétracalcique C_4AF a une réactivité similaire à celle du C_3A et forme des hydrates d'aluminoferrite de calcium notés $C_4(A,F)\bar{S}H_{12}$ [2].

I.2. Hydratation des phases silicates de calcium

L'hydratation des phases silicates de calcium se déroule simultanément à celle des phases aluminates de calcium. L'alite C_3S et la bélite C_2S réagissent avec l'eau pour former des silicates de calcium hydratés C-S-H sous forme de gel et de l'hydroxyde de calcium CH (ou $Ca(OH)_2$) appelé portlandite. La réaction (pour une stœchiométrie de C-S-H donnée) est décrite ci-dessous [2] :



Les C-S-H ont les caractéristiques d'un gel et sont responsables de la prise et du durcissement du ciment. Ils croissent et s'étendent autour des grains de ciment (ou de sable et granulats dans le cas des mortiers et bétons). En recouvrant ainsi les particules de ciment anhydre, ils ralentissent la diffusion et ainsi la solubilisation des phases anhydres. De cette manière, la cinétique d'hydratation ralentit au cours du temps. Toutefois, le système cimentaire continue de réagir durant des années sur une cinétique très lente.

I.3. Mécanismes d'hydratation

L'hydratation du ciment est le résultat de réactions chimiques suivant un processus combiné de dissolutions de phases anhydres et de précipitations de phases hydratées. A ce jour, certains détails des mécanismes de la réaction d'hydratation du ciment restent controversés. Il existe différentes théories telles que celle proposée par Le Chatelier [4] qui est corroborée par les

observations expérimentales de travaux plus récents comme ceux présentés par K. Scrivener et A. Nonat [5]. D'après le mécanisme de Le Chatelier, la solubilité des espèces anhydres étant plus importante que celle de leurs produits d'hydratation, elles se dissolvent et la solution se sature par rapport à certains hydrates et va engendrer leurs précipitations et la solubilisation des anhydres restants. Au fur et à mesure de l'avancement d'hydratation, les cœurs de grain de ciment sont donc consommés et s'entourent d'une couche d'hydrates. K. Scrivener et A. Nonat [5] montrent que cet équilibre de dissolution-précipitation décrit par Le Chatelier semble possible pour les silicates de calcium d'après les courbes de solubilité mesurées (Figure 1.1). Toutefois, ils expliquent que pour une concentration en CaO comprise entre 0 et 36 mmol/L (maximum de sursaturation par rapport à la portlandite), l'alite est toujours soluble en revanche la bélite ne l'est plus dès 25 mmol/L et ne devrait dans ce cas-là pas précipiter en C-S-H. De même, ils ajoutent que le diagramme de solubilité du système CaO-Al₂O₃-H₂O (Figure 1.2 à partir des travaux de J. P. Perez [6]) présente également l'existence de plusieurs hydrates moins solubles que les phases anhydres. En effet, C₃AH₆ est la phase la moins soluble. Pourtant sa formation est plus lente que C₂AH₈ ou C₄AH₁₃. Toutefois, une augmentation de la température accélère sa formation [7]. Cet exemple montre bien que la thermodynamique seule ne suffit pas pour décrire les mécanismes d'hydratation du ciment ; la cinétique est indispensable.

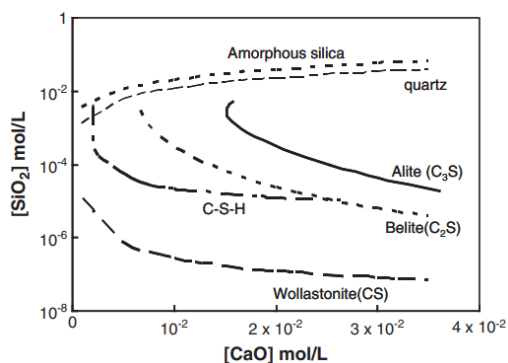


Figure 1.1 - Courbes de solubilité de la silice (amorphe et quartz) et des silicates de calcium anhydres (alite, bélite et wollastonite) comparées à celle du C-S-H [5]

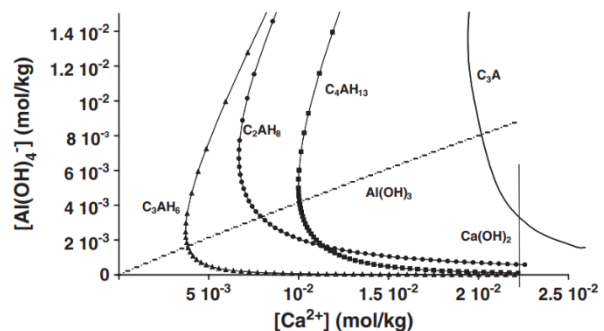


Figure 1.2 - Courbes de solubilité des phases hydratées dans le système CaO-Al₂O₃-H₂O. La solubilité de C₃A est tracée de manière arbitraire par l'auteur, le produit de solubilité n'est pas bien connu [6]

Le ciment Portland a une réactivité exothermique. Le suivi de sa cinétique d'hydratation peut donc être réalisé par mesure de son flux de chaleur dégagé au cours du temps. En Figure 1.3, D. Jansen et al. [8] montre que la dissolution du C₃A cesse après la phase de dissolution initiale (non visible sur le flux de chaleur car elle intervient dès les premières minutes d'hydratation) et reprend après 12 heures d'hydratation. Elle engendre alors la formation d'un deuxième pic visible

au niveau du flux de chaleur, vers 15 heures d'hydratation. Les impacts de la dissolution de l'anhydrite et du gypse sur le flux de chaleur sont négligeables par rapport à la contribution des autres réactions [8]. C'est la réactivité des silicates et plus particulièrement de l'alite C_3S qui est responsable du premier pic visible vers 8 heures d'hydratation sur le flux de chaleur en Figure 1.3.

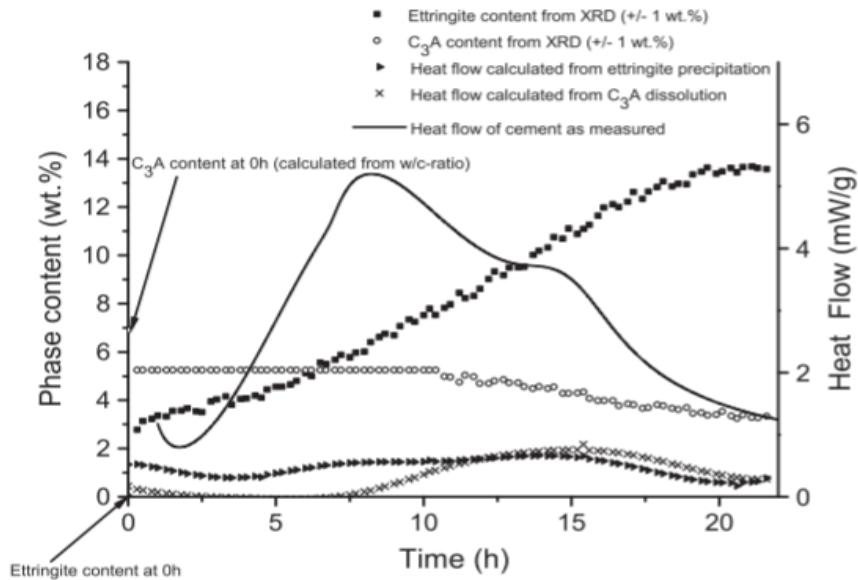


Figure 1.3 - Teneurs en ettringite et C_3A pendant l'hydratation du ciment au regard du flux de chaleur dégagé [8]

La Figure 1.4 représente ce flux de chaleur caractéristique au ciment Portland en parallèle des propriétés mécaniques observées et de la microstructure à l'échelle du grain de clinker en fonction du temps.

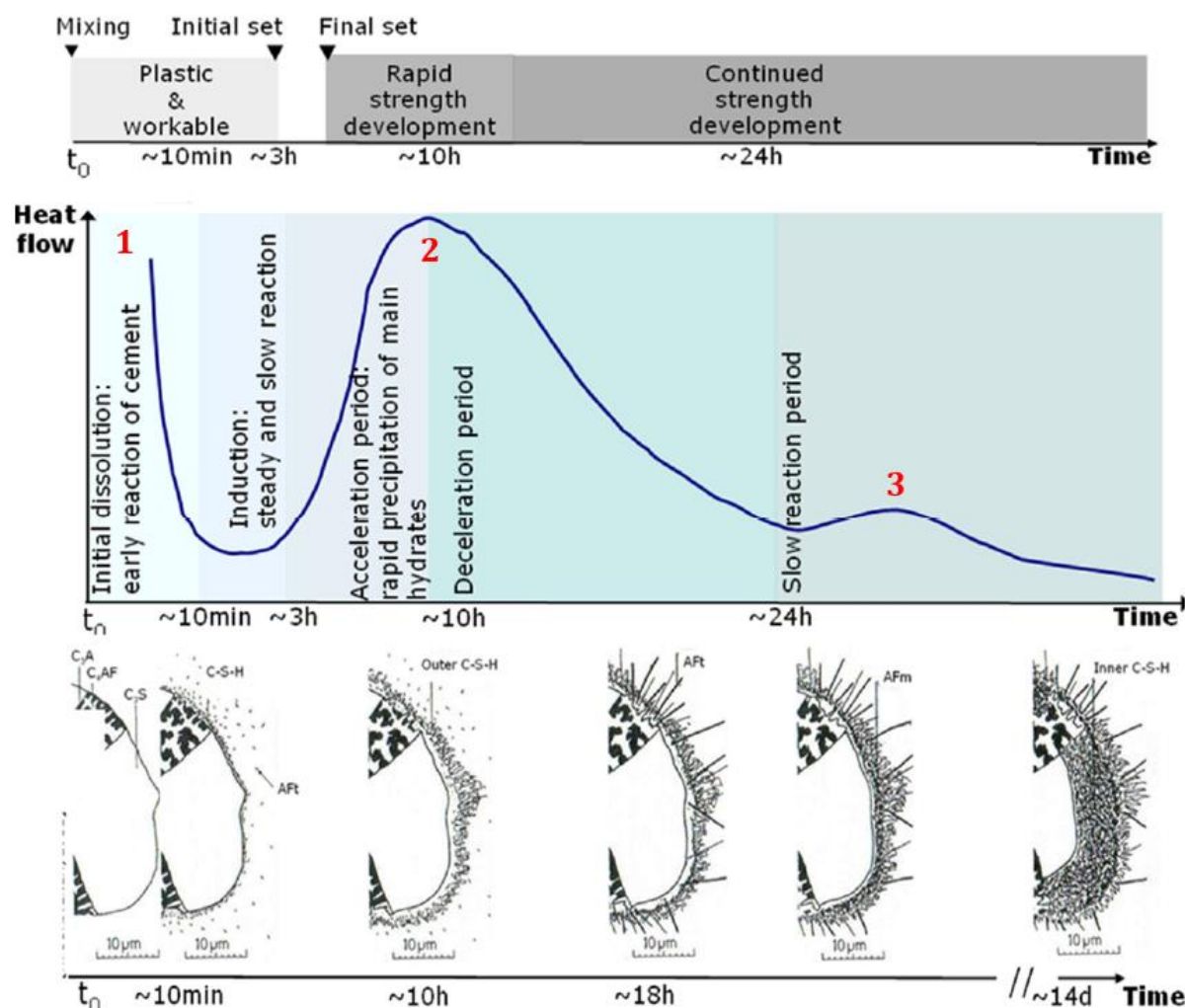


Figure 1.4 - Évolution de la microstructure d'un grain de ciment au cours de l'hydratation, adapté de [9]

Le premier pic, noté 1, dont seule la fin est visible sur le schéma en Figure 1.4, correspond au pic de dissolution des phases anhydres. Il est ensuite suivi de la période d'induction, puis la réactivité reprend avec la précipitation des principaux hydrates.

Les mécanismes impliqués dans le ralentissement observé à très jeune âge, durant la période d'induction (de 10 minutes à 3 heures d'hydratation sur la Figure 1.4), restent controversés. J. W. Bullard et al. [10] ont identifié dans la littérature, trois explications possibles à ce ralentissement :

- La production d'ettringite ralentirait la réaction en formant une barrière de diffusion sur les surfaces de C_3A [11]–[13],
- D'autres phases, comme les phases AFm, ralentiraient la réaction de la même manière car celles-ci forment un gel [14],
- La réaction serait directement ralentie par l'adsorption de certaines espèces de soluté fournies par dissolution du sulfate de calcium provenant du gypse [15].

Concernant la première hypothèse, K.L. Scrivener et P.L. Pratt [14] ont souligné le fait que la morphologie de l'ettringite, en aiguilles hexagonales, est peu susceptible de générer une barrière suffisamment imperméable au transport des ions du liquide interstitiel jusqu'aux grains de clinker. Dans la micrographie en Figure 1.5, K. L. Scrivener [16] montre un grain de C_3A hydraté. L'analyse de l'échantillon en condition environnementale assèche l'échantillon, ce qui a pour impact de regrouper les aiguilles d'ettringite sur le grain de C_3A , malgré cela, la barrière d'ettringite reste visuellement très poreuse.

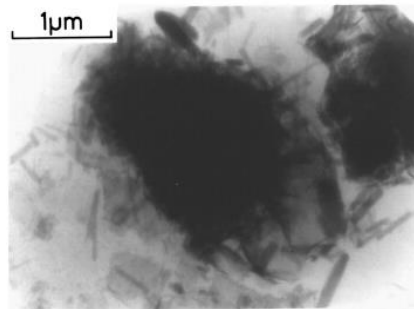


Figure 1.5 - Micrographie d'un grain de C_3A en présence de sulfate de calcium à 10 minutes d'hydratation [16]

Dans la seconde hypothèse, la formation d'une barrière par les AFm sous forme de gel pourrait être possible. Cependant au sein du ciment, ces phases sont peu présentes à ce stade de l'hydratation. Par ailleurs, H. Minard et al. [15] montrent que, lorsque le C_3A est hydraté avec de l'hémihydrate plutôt que du gypse, moins d'AFm se forment et pourtant la réaction ralentit encore plus rapidement.

Le gypsage semble donc être un des paramètres déterminant concernant la période d'induction du ciment Portland. En effet, le ciment est un système réactionnel complexe. Il est constitué de nombreuses réactions chimiques qui surviennent en parallèle en débutant à des échéances différentes. Le gypsage est un régulateur de prise, son optimisation est primordiale.

II. Le gypsage et son optimisation

L'étape de gypsage intervient après l'obtention du clinker. Dans l'industrie cimentière, le clinker est broyé avec le gypse afin d'obtenir le ciment. Les paramètres pour un gypsage optimal sont sa nature, son dosage et sa granulométrie.

II.1. La granulométrie

La granulométrie et la répartition dans le mélange de poudre sont deux facteurs importants pour le gypage. Afin d'avoir une bonne interaction avec le clinker, il est préférable que la granulométrie du gypse soit similaire à celle du clinker. Par ailleurs en fonction de son mode d'ajout au clinker, l'efficacité du gypage ne sera pas la même. F. Tang et E. Gartner [17] ont montré que pour une même proportion d'un même gypse, l'ajout durant le broyage était plus efficace que par mélange après broyage respectif des matériaux. En effet, dans le Tableau 1.1, les systèmes B2 et B13 sont composés du même clinker et ont un gypage identique. Dans le premier système, les poudres déjà broyées ont été mélangées et dans le second les deux matériaux ont été cobroyés. Le gypage du ciment B13 semble beaucoup mieux réguler la réactivité des aluminates de calcium qui sont consommés beaucoup moins rapidement que dans le système B2.

Le cobroyage permettrait ainsi de créer plus d'interaction et de contact entre le gypse et le clinker [2].

Tableau 1.1 – Pourcentages massiques de C₃A et C₄AF consommées en fonction du temps d'hydratation par rapport à la quantité initiale [17]

Cement	C ₃ A					C ₄ AF				
	Hydration time					Hydration time				
	2 min	5 min	12 min	30 min	24 h	2 min	5 min	12 min	30 min	24 h
B1	16	20	23	25	41	8	12	15	14	19
B2	10	11	11	11	56	8	8	8	8	22
B3	6	8	8	11	63	0	5	5	4	22
B4	13	13	13	20	68	14	15	13	14	32
B5	5	5	7	9	59	3	3	6	7	32
B6	7	7	7	7	52	7	7	7	7	19
B7	7	7	7	9	68	5	8	7	5	39
B8	13	13	13	14	68	8	7	11	11	37
B9	8	8	8	11	76	7	6	10	10	43
B10	8	9	10	10	66	4	9	9	14	36
B11	7	11	14	14	69	4	3	4	8	28
B12	7	8	10	14	64	8	7	6	7	23
B13	5	6	7	7	24	7	9	8	9	13

*Typical standard deviations are 1% for C₃A and 3% for C₄AF.

II.2. La nature du gypage

Le gypse est le terme général souvent utilisé pour désigner la source de sulfate de calcium apportée avant l'obtention du ciment mais celle-ci peut se présenter sous différentes natures. Les trois principales de sources de sulfate de calcium sont :

- Le gypse (sulfate de calcium dihydraté) $C\bar{S}H_2$,
- L'hémihydrate obtenu par calcination du gypse (sulfate de calcium semi-hydraté) $C\bar{S}H_{1/2}$,
- L'anhydrite issue de la déshydratation du semi-hydrate (sulfate de calcium anhydre) $C\bar{S}$.

Ces trois minéraux présentent des propriétés différentes, notamment leur solubilité qui varie fortement (hémihydrate > anhydrite > gypse) et affecte énormément leur impact sur l'hydratation du ciment (cf. Figure 1.6). Plus la solubilité est importante, plus les ions sulfates seront rapidement libérés dans le liquide interstitiel lors de la période de dissolution du ciment pour pouvoir ainsi réagir avec les aluminates de calcium. Toutefois la dissolution de ces trois minéraux dépend également de la température (cf. Figure 1.6), du pH et des ions présents en solution.

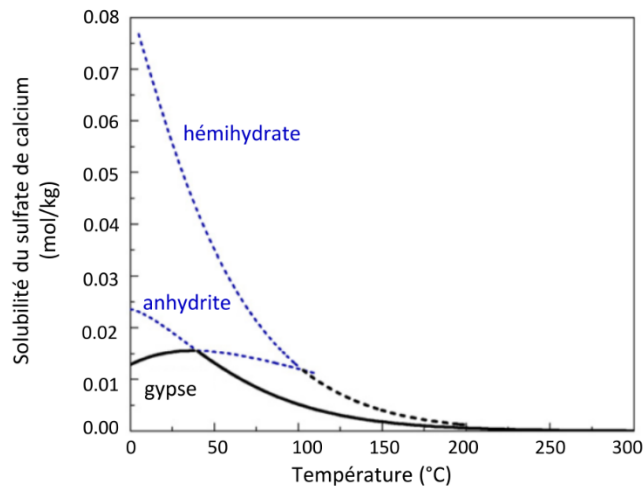
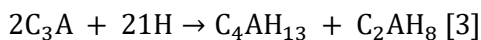


Figure 1.6 - Solubilité du sulfate de calcium dans l'eau en fonction de la température [18]

Toutefois, la nature du gypage est un paramètre difficile à contrôler. L'hémihydrate, provenant de la calcination du gypse, peut facilement se former lors du broyage. Dans les points chauds du broyeur à partir d'une centaine de degrés, la calcination du gypse peut avoir lieu [19]. Ainsi, la nature du sulfatage peut varier avant et après le broyage.

II.3. Le dosage optimal

Un mauvais dosage en gypse peut énormément modifier la réactivité du système et par conséquent ses propriétés physico-chimiques, ce qui en fait un paramètre clé de l'hydratation. En effet en l'absence ou en manque de sulfates, la réactivité des C_3A avec l'eau est très rapide [3] (cf. Équation 1.5). Ce phénomène irréversible et très exothermique (-1033 J/g_{C_3A} (donnée du logiciel GEMS)) est appelé une prise flash.



Équation 1.5

L'ajout de sulfate de calcium permet d'éviter cette réaction en réagissant avec les aluminates de calcium pour former de l'ettringite afin de réguler la prise et donc d'augmenter l'ouvrabilité du matériau pendant les premières heures, paramètre clé indispensable à son utilisation et sa mise en place. En proportions trop élevées et en fonction de la nature du gypsage il est possible d'obtenir le phénomène de fausse prise. Il s'agit d'une prise rapide, athermique et réversible. Cela est surtout dû à la nature du gypsage [2]. En effet, en trop forte proportion d'hémihydrate, celui-ci suit sa propre voie d'hydratation vers le gypse (cf. Équation 1.6) qui correspond à la réaction d'hydratation du plâtre.



Cet effet de prise est réversible et peut être annihilé par simple mélange de la pâte. Le gypse formé va alors se dissoudre et reprendre le rôle de régulateur de prise. Bien que l'effet ne soit pas permanent, il impacte la maniabilité du matériau ce qui peut être contraignant pour son utilisation.

Le dosage du sulfatage est donc un paramètre majeur dans l'optimum du sulfatage. Il est difficile de donner une valeur fixe à cet optimal car il est spécifique à chaque clinker. En effet, en fonction de la composition chimique du clinker, le dosage du gypsage peut varier. Le clinker de départ peut déjà contenir un certain taux de sulfates apportés par des sulfates alcalins tels que de l'arcanite (K_2SO_4), de la langbeinite de calcium ($K_2Ca_2(SO_4)_3$), de la thénardite (Na_2SO_4) et de l'aphthitalite ($K_3Na(SO_4)_2$). Il s'agit d'impuretés qui peuvent fortement varier d'un clinker à l'autre. Lors du gâchage, elles se dissolvent dans l'eau et libèrent ainsi des sulfates qui vont pouvoir intervenir dans le processus d'hydratation du ciment. Ce taux de sulfate peut être déterminé par la somme des taux en oxydes de sodium (Na_2O) et de potassium (K_2O) correspondant. D'après la norme NF EN 196-2, ce taux est couramment calculé sous la forme de % Na_2O équivalent (cf. Équation 1.7) :

$$\%Na_2O \text{ équivalent} = \%Na_2O + 0,658 \times \%K_2O \quad \text{Équation 1.7}$$

Avec :

- % Na_2O pourcentage massique d'oxyde de sodium (%m),
- % K_2O pourcentage massique d'oxyde de potassium (%m),
- 0,658 le rapport des masses molaires Na_2O/K_2O .

Des sulfates peuvent également être apportés par les différentes additions minérales présentes dans les ciments composés, ce qui influe sur la valeur de l'optimum de dosage du

gypsage. Les teneurs en sulfates totales de systèmes cimentaires de différents travaux de la littérature traitant de sujets similaires à cette thèse (c'est-à-dire de l'impact de molécules accélératrices ou de l'impact d'ajout minéraux sur des ciments composés) ont été regroupées et représentées en fonction du taux de C_3A dans la Figure 1.7. Pour certaines références, les teneurs en C_3A ont été obtenues par calcul de Bogue à partir des compositions en oxyde fournies par les auteurs. Pour les teneurs en SO_3 , celles-ci tiennent compte des sulfates alcalins présents dans le clinker et ces valeurs ont été calculées à partir des données disponibles (nature du sulfate de calcium et sa teneur dans le ciment). Pour le calcul, les différentes sources de sulfate de calcium ont été considérées comme pures, soit 46,5 %m, 55,2 %m et 58,8 %m de SO_3 pour le gypse, l'hémihydrate et l'anhydrite. Les données du graphique sont disponibles en Annexe A.

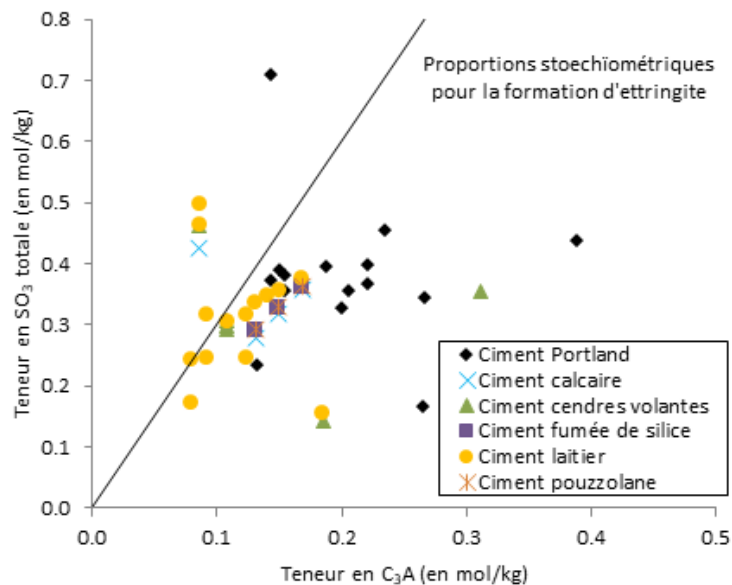


Figure 1.7 - Représentation du rapport entre SO_3 et C_3A dans différents ciments Portland et ciments composés de la [1], [20]–[27] (cf. Annexe A)

Pour les ciments Portland les résultats sont dispersés allant de 1,3 à 5,5 %m de SO_3 (soit de 0,16 mol/kg à 0,71 mol/kg en Figure 1.7). Concernant les ciments composés, les teneurs en sulfate de calcium apportées par le gypsage n'ont pas été recalculées par les auteurs (référéncés en Annexe A) en fonction de la teneur en SO_3 apportée par l'addition minérale. La teneur reste fixe par rapport à la teneur en clinker. Globalement, les concentrations couramment utilisées dans la littérature en SO_3 semblent comprises entre 0,25 et 0,50 mol/kg, ce qui correspond à des teneurs en SO_3 entre 2 %m et 4 %m. Ces résultats sont en accord avec H.F.W. Taylor [2] qui indique que la valeur minimale de SO_3 nécessaire pour réguler la prise est au minimum de 2 %m.

Ainsi, de façon générale, un même optimum de sulfatage peut difficilement être défini pour plusieurs ciments. Cela dépend de plusieurs paramètres propres au gypsage (la granulométrie, la composition chimique et le dosage), mais aussi des paramètres propres au système cimentaire (la teneur en sulfates alcalins, la proportion en aluminates de calcium, la proportion en addition minérale, ...). Toutefois, pour un ciment et un gypse donnés, il est possible de déterminer cet optimum de sulfatage.

II.4. Détermination de l'optimum

II.4.1. Optima théoriques

Dans la littérature, différentes méthodes sont proposées pour la détermination de l'optimum de sulfatage :

- Un optimum par rapport à un effet cinétique,
- Un optimum par rapport à un effet microstructural,
- Un optimum par rapport aux propriétés mécaniques.

L'hypothèse cinétique de W. Lerch [28], suppose que l'optimum de sulfatage est atteint lorsque sur les courbes représentatives du flux de chaleur il y a une simultanéité entre le pic d'hydratation des silicates de calcium et le pic d'hydratation des aluminates de calcium (cf. Figure 1.8). La réaction du C_3A étant très exothermique, cela permettrait d'activer thermiquement l'hydratation du C_3S . Ainsi, un pic d'aluminates de calcium apparaissant après celui du silicate de calcium serait la résultante d'un sur-sulfatage, et inversement d'un sous-sulfatage si le pic se trouve avant.

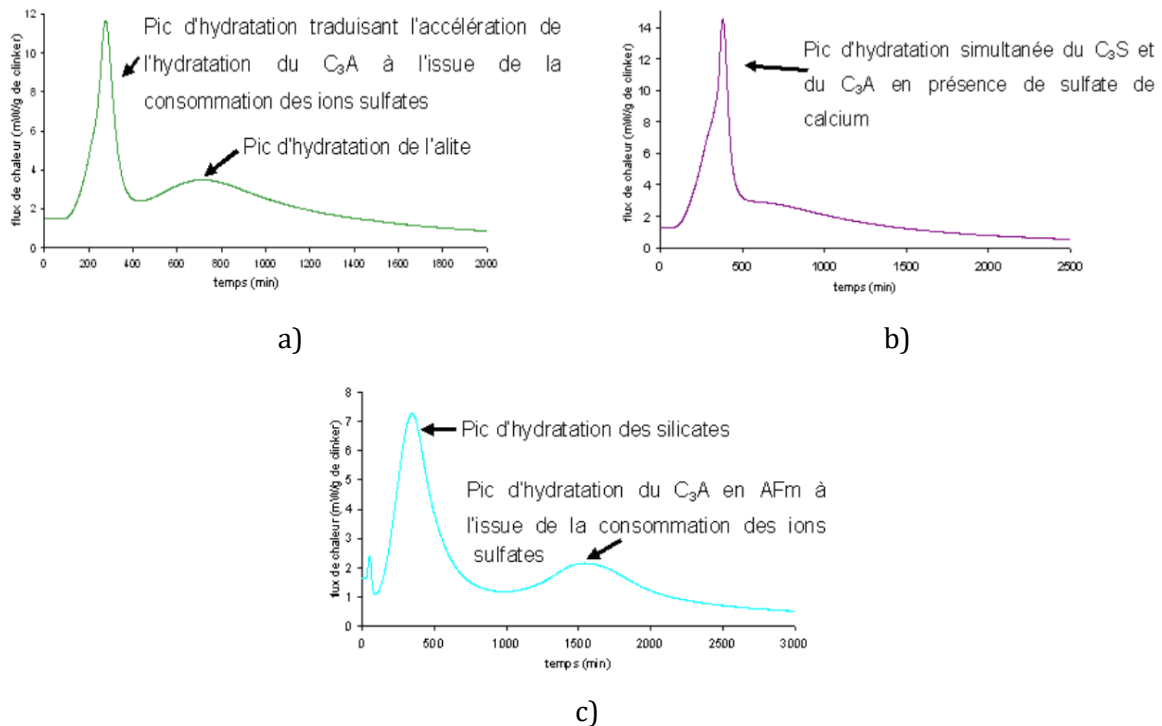


Figure 1.8 - Illustrations a) du sous-sulfatage, b) de l'optimum de sulfatage et c) du sur-sulfatage selon W. Lerch [28] par étude du flux de chaleur en fonction de la teneur en sulfate de calcium, adapté par S. Aydin Gunay [29]

Cette approche se concentre principalement sur la réactivité des C₃A. Selon Lerch, un bon taux de sulfatation est environ de 2,4 %m de SO₃ (cf. Figure 1.9) où le pic caractéristique des silicates de calcium apparaît avant celui des aluminates de calcium qui conserve néanmoins une intensité élevée (contrairement à la Figure 1.8c), tandis qu'un dosage à 1,5 %m de SO₃, avec une probable superposition des pics, altère la réactivité des C₃S. Par ailleurs, J. Bullard et al [30] ont également montré que la théorie de W. Lerch n'était pas valable pour les ciments modernes qui sont différents de ceux étudiés en 1946. En effet, la finesse des ciments modernes est significativement plus élevée que celle des ciments de W. Lerch et les ciments plus fins tendent à avoir des optima de SO₃ plus élevés [30]. De plus, les ciments avec lesquels travaillait W. Lerch avaient de hautes teneurs en C₃A (environ 14 %m) contrairement aux ciments modernes (environ 8 %m). Il s'agissait donc de matériaux de compositions chimiques bien différentes des ciments d'aujourd'hui. C'est pourquoi un sulfatage de 3,5 %m en SO₃ qui est courant pour les ciments modernes n'était pas adapté en 1946 (cf. Figure 1.9). Le profil de flux de chaleur des ciments modernes correctement sulfatés est d'ailleurs bien différent. Il présente un pic principal avec un épaulement (cf. Figure 1.10). Cela correspond à la déplétion des sulfates (épuisement de gypse solide) qui va relancer la dissolution des C₃A, réaction très exothermique [8].

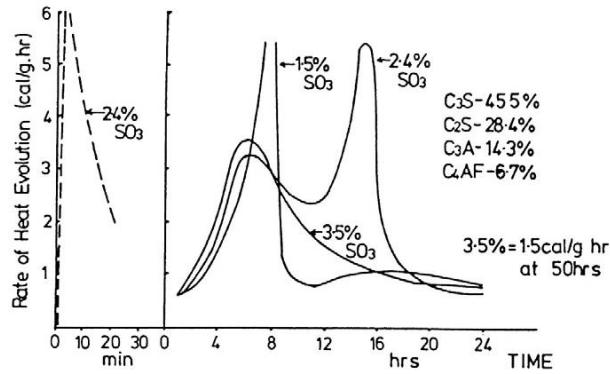


Figure 1.9 - Flux de chaleur d'un ciment Portland avec différents dosages en sulfates présenté dans l'ASTM Proceedings 1946 [30]

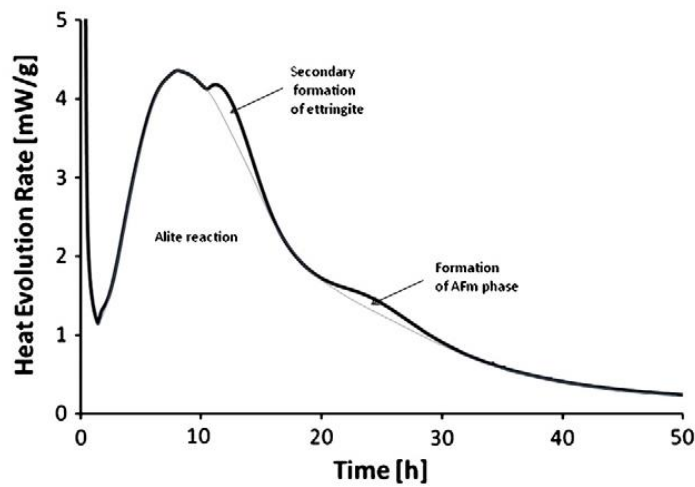


Figure 1.10 - Flux de chaleur caractéristique d'un ciment Portland moderne [30]

L'hypothèse microstructurale de P. Hawkins (présentée par S. Aydin Gunay [29] dans le Tableau 1.2), considère que l'optimum de sulfatage, à une échéance donnée, coïncide avec la teneur en sulfates nécessaire pour former la quantité exacte d'ettringite permettant de combler l'espace poreux laissé par les C-S-H. Une quantité inférieure (sous-sulfatage) provoquerait une grande porosité, donc de plus faibles résistances mécaniques tandis qu'une plus grande quantité (sur-sulfatage) impliquerait des fissurations dues à la croissance d'ettringite dans un espace confiné.

Tableau 1.2 - Représentation de l'optimum de sulfatage selon l'hypothèse mésostructurale de P. Hawkins [29]

$SO_3 < \text{optimum}$	$SO_3 = \text{optimum}$	$SO_3 > \text{optimum}$
$V_{\text{ettringite}} < V_{\text{poreux C-S-H}}$ Formé à une échéance	$V_{\text{ettringite}} = V_{\text{poreux C-S-H}}$ Formé à une échéance	$V_{\text{ettringite}} > V_{\text{poreux C-S-H}}$ Formé à une échéance
Espaces vides diminuent les résistances mécaniques	Les résistances mécaniques sont maximales	Les microfissures altèrent les résistances mécaniques

II.4.2. Détermination expérimentale

Le meilleur moyen de trouver l'optimum de gypage reste la mesure des résistances mécaniques en compression. En effet, l'objectif de l'optimisation du sulfatage est d'obtenir les meilleures propriétés mécaniques possibles en maximisant les résistances à la compression à 28 jours. Pour cela, la mesure la plus directe est l'étude des résistances mécaniques. Cependant, cela nécessite beaucoup de matériaux (réalisation d'éprouvettes) et de temps (échéance souhaitée de casse des éprouvettes après 28 jours d'hydratation). D'autres alternatives sont ainsi utilisées dans la littérature.

L'alternative la plus couramment utilisée est celle de W. Lerch : l'étude du flux de chaleur dégagé par le système en fonction de la position du pic de déplétion des sulfates [29], [31] ou du flux de chaleur cumulé à 24 heures [32]. En effet, L. Wadsö et al. [32] ont montré que la chaleur cumulée d'un système à 24 heures présente un optimum en sulfates similaire à celui obtenu par mesure des résistances mécaniques en compression à 24 heures (Figure 1.11). L'avantage de cette technique est qu'elle est rapide (24-48 heures) et nécessite peu de matériaux. Elle semble également confirmée par les travaux de L. Frolich et al. [33] qui ont identifié une relation de proportionnalité entre la chaleur dégagée et les résistances à la compression (cf. Figure 1.12).

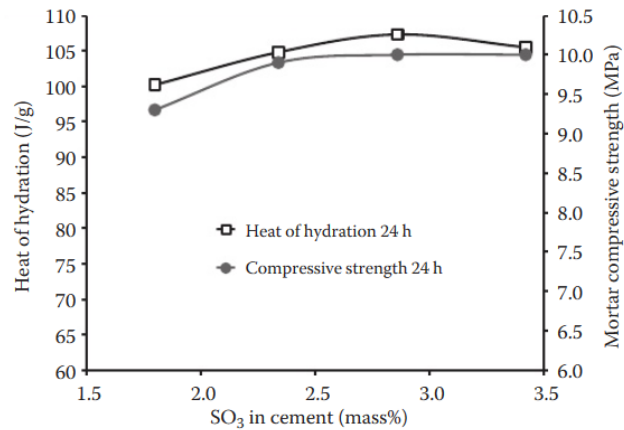


Figure 1.11 - Courbes des optimums de sulfates pour un ciment aux cendres volantes comparant la chaleur d'hydratation dégagée et les résistances mécaniques [32]

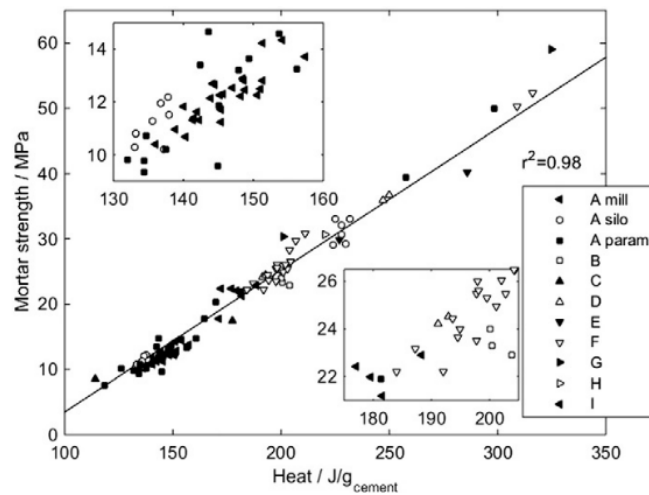


Figure 1.12 - Corrélation entre la chaleur cumulée dégagée et les résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier mesurées à 24 heures [33]

En se basant sur l'hypothèse de P. Hawkins [29], l'étude de la porosité pourrait également être réalisée afin d'observer l'optimum. Cependant, cette technique nécessite une quantité plus importante de matériaux que la technique par suivi du flux de chaleur et impose des délais plus longs car il faut attendre que le matériau ait vieilli à l'échéance souhaitée, comme pour l'étude des résistances mécaniques.

Dans tous les cas, quelle que soit la méthode utilisée, il faut néanmoins rester vigilant sur le fait qu'un optimum valable à une échéance ne le sera pas forcément pour une autre [29]. Il faut trouver un compromis entre les performances souhaitées aux différentes échéances voulues.

III. Les additions minérales

Les additions minérales impliquées dans la fabrication du ciment Portland permettent une diminution de l’empreinte écologique de celui-ci. Avec ces additions, la quantité de dioxyde de carbone émise par tonne de ciment produit est alors réduite. De la même manière, elles présentent également un intérêt économique. Moins chères que le ciment, car souvent coproduit ou déchet récupéré d’autres industries, elles permettent d’augmenter la quantité de ciment produit à moindre coût. La norme NF EN 206-1 distingue deux types d’additions minérales :

- Les additions quasiment inertes (type I),
- Les pouzzolanes et les matériaux hydrauliques latents (type II).

En fonction des propriétés souhaitées, différentes additions minérales peuvent être utilisées telles que le calcaire, la cendre volante, le laitier de haut fourneau, la fumée de silice... En fonction de la proportion de substitution et de la nature de ces additions minérales, cinq familles de ciments ont été définies et classées de CEM I à CEM V par la norme NF EN 197-1 (cf. Annexe B).

Les matériaux utilisés dans l’industrie cimentière en tant qu’additions minérales sont donc variables. Cette partie porte sur trois d’entre eux : le calcaire, le laitier de haut fourneau, les cendres volantes et plus particulièrement leurs impacts sur l’hydratation et les propriétés physico-chimiques du ciment.

III.1. Le calcaire

Le calcaire se trouve à l’état naturel dans les carrières sous forme de roche. Il est composé de carbonates majoritairement sous forme de carbonate de calcium CaCO_3 , au moins 75 %m [34]. Une fois finement broyé, il peut être utilisé comme addition minérale dans les systèmes cimentaires.

III.1.1. Caractéristiques physico-chimiques

Deux types de calcaire sont différenciés par la norme NF EN 197-1 : les calcaires « L » et « LL » avec respectivement une teneur en carbone organique totale (COT) maximale de 0,5 %m et 0,2 %m [35] (assez faible pour ne pas impacter les propriétés du matériau, voir Figure 1.30 page 42 avec le cas des cendres volantes). Conformément à la norme NF EN 196-2, la teneur en carbonate de calcium et en carbonates totaux permet de distinguer deux catégories de calcaires A ou B (cf. Tableau 1.3) de même pour la surface spécifique Blaine (cf. Tableau 1.4).

Tableau 1.3 - Teneur en carbonate de calcium et carbonates totaux d'après la norme NF EN 196-2

Catégories	A	B	Unité
CaCO ₃	> 95	≥ 65	%
CaCO ₃ +MgCO ₃	> 95	≥ 90	%

Tableau 1.4 – Classification du calcaire en fonction de la surface spécifique Blaine d'après la norme NF EN 196-6

Catégories	A	B	Unité
Surface massique Blaine	> 300	> 220	m ² /kg

Au sein des systèmes cimentaires, le calcaire peut être ajouté sous différentes teneurs :

- 0 – 5 %m avec le gypse comme constituant secondaire dans le ciment Portland CEM I d'après la norme NF EN 197-1,
- 6 – 20 %m dans les ciments Portland composés CEM II/A – (L ou LL) d'après la norme NF EN 197-1,
- 21 – 35 %m dans les ciments Portland composés CEM II/B – (L ou LL) d'après la norme NF EN 197-1.

Dans l'industrie cimentière, le calcaire est considéré comme un filler, c'est-à-dire qu'il n'intervient que physiquement dans l'hydratation du ciment ; il est donc considéré comme chimiquement inerte. C'est une addition minérale de type I d'après la norme NF EN 206-1.

III.1.2. Impacts sur l'hydratation de l'OPC

La présence de calcaire au sein d'un système cimentaire impacte les propriétés du matériau principalement à travers :

- L'effet filler,
- La nature des hydrates formés,
- Les performances mécaniques du matériau.

Effet filler

L'influence principale provient de son effet filler. Du point de vue physico-chimique, les deux effets du calcaire sont [36] :

- L'amélioration de la nucléation : les particules de calcaire augmentent les points de nucléation autour desquels les hydrates du ciment vont pouvoir se former permettant d'accélérer l'hydratation du ciment,

- L'augmentation de l'espace disponible pour la formation des hydrates : le filler ne produit pas d'hydrates, ainsi à rapport eau/liant (E/L) équivalent, le rapport eau sur clinker est plus élevé permettant plus de place pour les produits d'hydratation.

Du point de vue de la réactivité, à pH basique (supérieur à 9), la dissolution de la calcite est très lente. Ainsi dans le ciment, système très basique (environ à pH 13), cette dissolution semble quasiment inexistante ; cependant elle peut se produire durant les premières minutes d'hydratation alors que le pH n'est pas encore aussi élevé. P. Juilland et al.[37] ont montré que la concentration en calcium pouvait avoir une influence sur la période d'induction. Lorsque la saturation du liquide interstitiel atteint une concentration en ions calcium maximale, c'est la fin de la période d'induction (cf. Figure 1.13). Ainsi en se basant sur ces travaux, E. Berodier [38] a mis en évidence qu'avec un calcaire plus fin, la période d'induction était plus courte (Figure 1.14), car les particules plus fines du calcaire impliquent une dissolution plus importante (surface spécifique au contact de l'eau plus importante) et donc une saturation en calcium du liquide interstitiel atteinte plus rapidement [38].

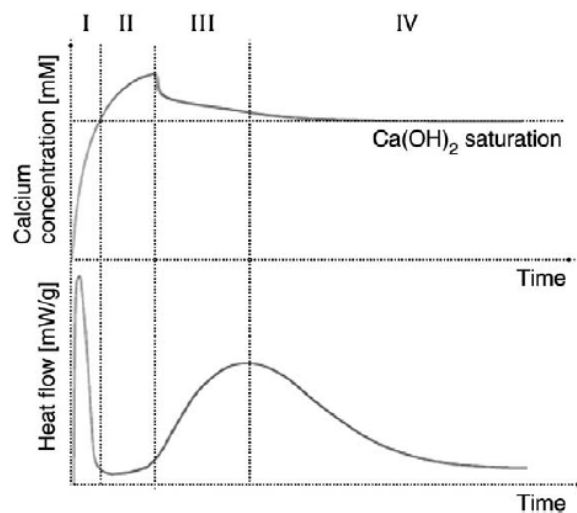


Figure 1.13 - Corrélation entre la durée du flux de chaleur et la concentration en ions calcium dans le liquide interstitiel [37]

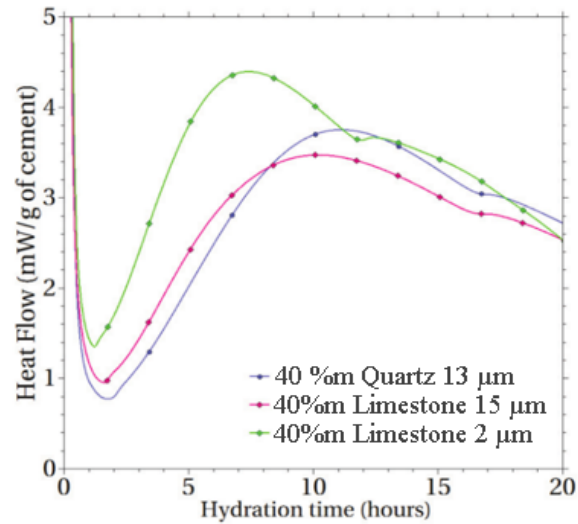


Figure 1.14 - Influence du calcaire sur la période d'induction [38]

Dans une autre publication, E. Berodier et al. [39] montrent également que la surface du calcaire est plus favorable à la germination de C-S-H comparées à celle du clinker et du quartz (cf. Figure 1.15 les surfaces d'un grain de calcaire et de clinker et Annexe C pour celles d'un grain de quartz et de clinker). Les auteurs émettent l'hypothèse qu'en plus de l'effet filler, il pourrait y avoir un effet chimique de la part du calcaire par une dissolution de calcium en solution ou en surface, ce qui rendrait ainsi la surface du calcaire plus favorable à la germination.

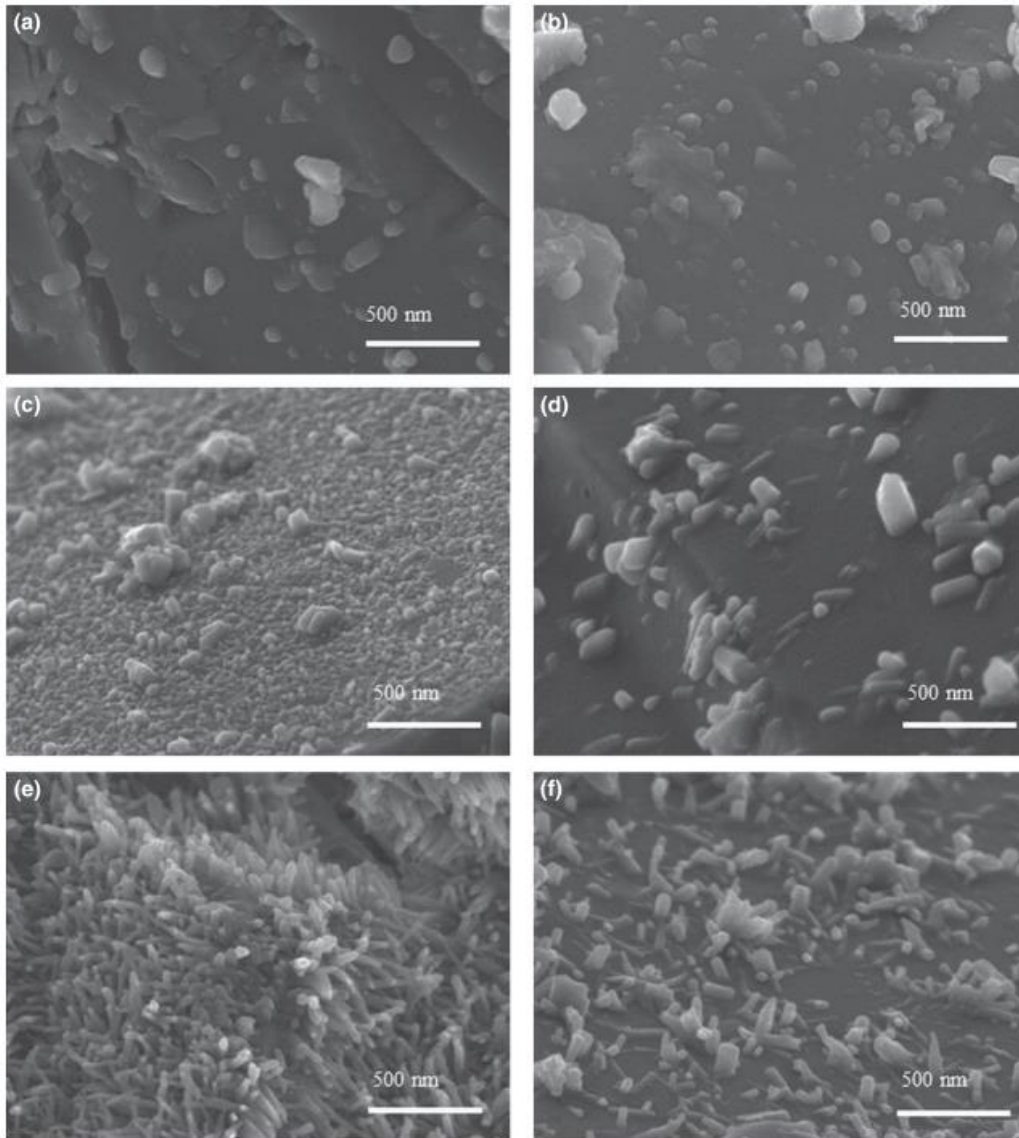


Figure 1.15 - Micrographie d'un grain de calcaire à a) 5 min, c) 1 h 30 et e) 4h et d'un grain de clinker à b) 5 min, d) 1 h 30 et f) 4h au sein d'un ciment OPC enrichi à 40 %m en calcaire [39]

Impact sur la nature des hydrates formés

Bien qu'il s'agisse d'une addition minérale de type I (inerte), l'addition de calcaire a tout de même un impact chimique sur la réactivité. B. Lothenbach et al.[40] ont montré principalement par DRX (Figure 1.16) et ATG (Figure 1.17) que la présence de calcaire pouvait impacter la nature des hydrates formés. En présence de celui-ci, le monocarboaluminate de calcium est stabilisé à la place du monosulfoaluminate de calcium avec une formation intermédiaire d'hémicarboaluminate de calcium. Cela conduit indirectement à la stabilisation de l'ettringite qui n'est plus consommée pour former les monosulfoaluminates de calcium (Équation 1.2), car le C_3A réagit avec la calcite pour former le monocarboaluminate de calcium (Équation 1.8). L'ettringite préservée conduit donc à une augmentation du volume des hydrates formés car elle fait partie des

hydrates possédant un volume molaire important (cf. Tableau 1.5), ce qui induit une diminution de la porosité. Toutefois, expérimentalement, B. Lothenbach et al. n'ont pas observé les diminutions de porosité attendues par leurs modèles thermodynamiques théoriques (Figure 1.18). La porosité a diminué de 0,1 % au lieu de 0,5 % attendus pour un ciment Portland avec 4 % de substitution de calcaire à 28 jours [40].

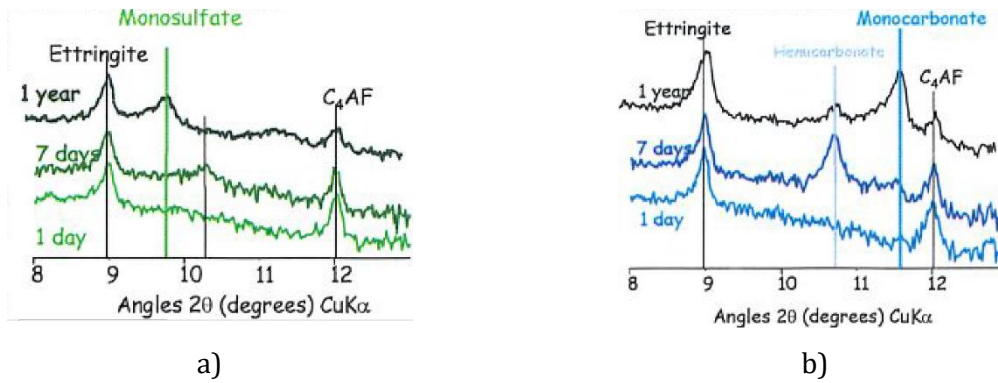


Figure 1.16 - Diffractogrammes observés entre 8 et 13° 2θ (CuKα) à 1, 7 jour et 1 an d'un ciment Portland hydraté a) sans et b) avec 4 % de calcaire [40]

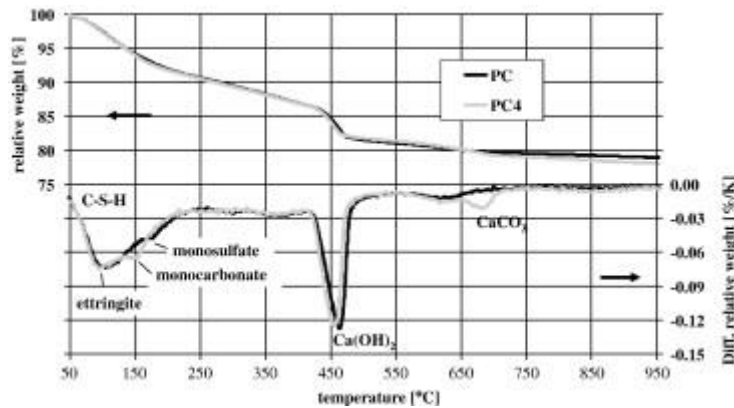
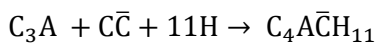


Figure 1.17 - ATG d'un ciment Portland hydraté depuis 400 jours sans (PC) et avec 4 % de calcaire (PC4) [40]



Équation 1.8

Tableau 1.5 - Volumes molaires de différents hydrates du C₃A [40]

Hydrate	Volume molaire (cm ³ /mol)
Ettringite	707
Monosulfoaluminate	309
Monocarboaluminate	262

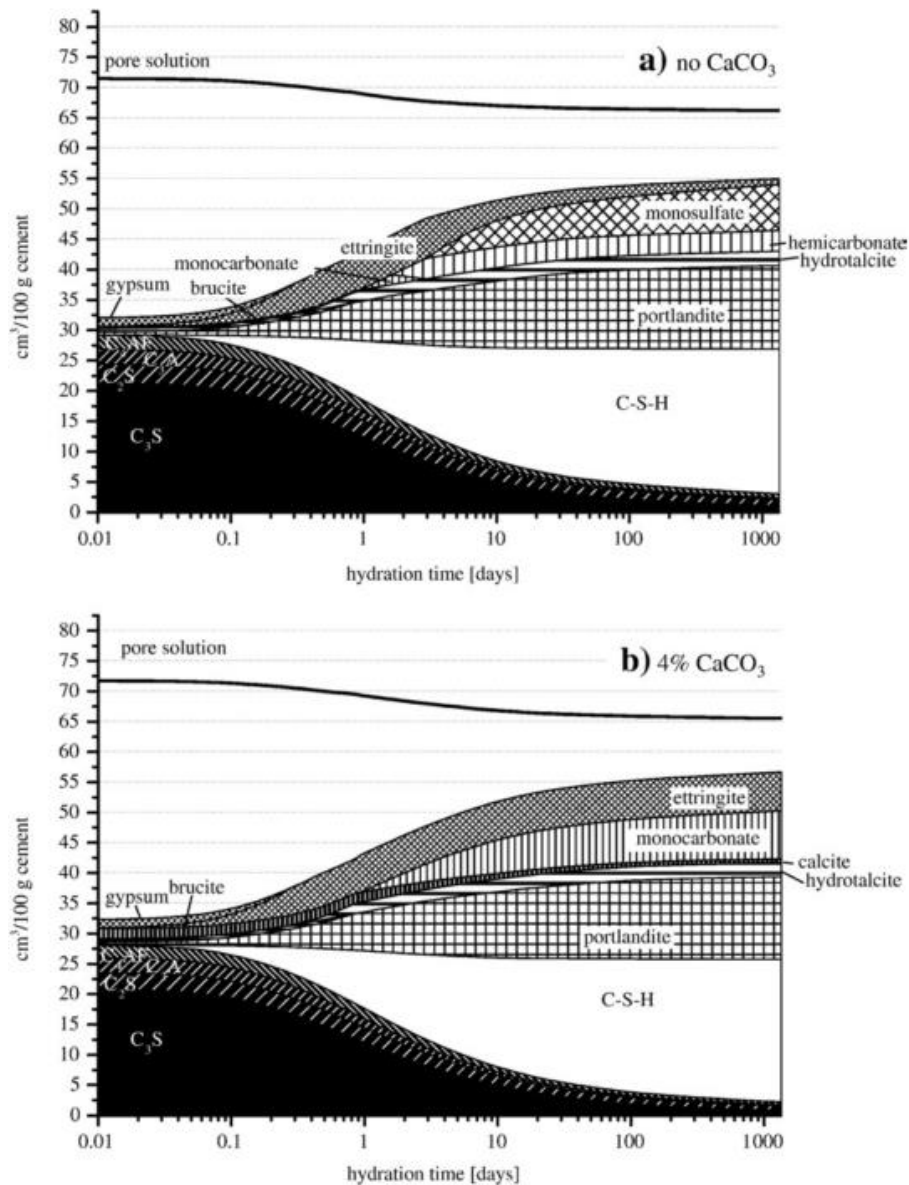


Figure 1.18 - Modèles thermodynamiques des différentes phases contenues dans un ciment Portland (a) sans et avec (b) 4 % CaCO_3 [40]

Impact sur les propriétés mécaniques

L'impact du calcaire dépend de son pourcentage de substitution au sein du système cimentaire. Pour le ciment Portland, le taux de calcaire peut aller jusqu'à 5 % sans que la substitution n'impacte les propriétés mécaniques par rapport à un ciment Portland sans calcaire (rapport environ à 1 en Figure 1.19).

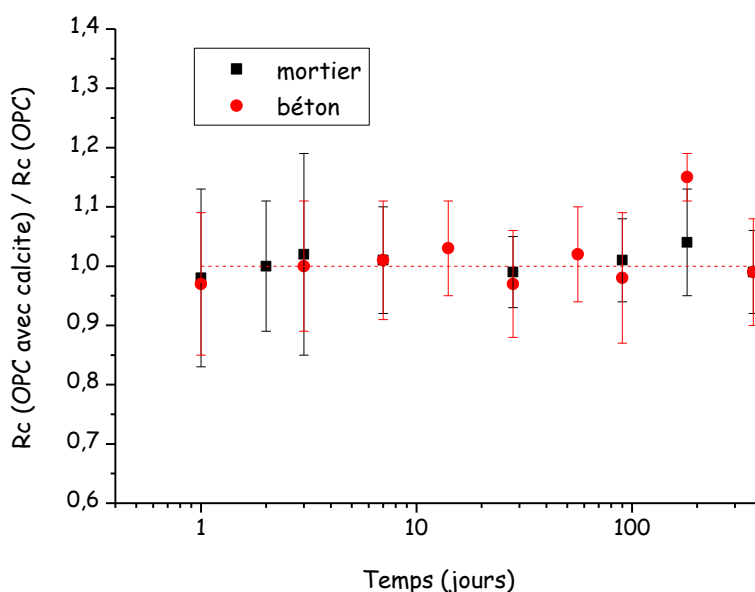


Figure 1.19 - Rapport des résistances mécaniques de ciment avec calcite par rapport à un OPC [41]

Pour des taux de substitutions plus élevés, la substitution par le calcaire amène une diminution des résistances mécaniques due à sa faible réactivité. Toutefois, rapportée à la quantité de ciment OPC, la présence de cette addition minérale augmente les propriétés mécaniques par rapport à un système OPC seul, grâce à son effet filler.

Afin de compenser cette perte de propriétés mécaniques, des additions minérales réactives sont utilisées tels que la cendre volante et le laitier.

III.2. Le laitier de haut fourneau

Le laitier de haut fourneau (noté S pour *slag* par la norme NF EN 197-1) est un coproduit de l'industrie de la sidérurgie lors de la production de fonte. Récupéré sous forme liquide à plus de 1500°C, il subit une trempe pour être refroidi ce qui lui confère sa structure vitreuse. Une fois broyé, il est utilisé comme addition minérale par l'industrie cimentière. Selon la teneur de substitution, différents types de ciments sont produits :

- 6-20 %m, ciment Portland au laitier, CEM II/A-S,
- 21-35 %m, ciment Portland au laitier, CEM II/B-S,
- 36-65 %m, ciment de haut fourneau, CEM III/A,
- 66-80 %m, ciment de haut fourneau, CEM III/B,
- 81-95 %m, ciment de haut fourneau, CEM III/C,
- Il est également présent dans les ciments Portland composés et ciments composés CEM V (cf. Annexe B).

III.2.1. Caractéristiques physico-chimiques et propriétés réactionnelles

Caractéristiques physico-chimiques

La finesse du laitier de haut-fourneau broyé, estimée par mesure de la surface spécifique Blaine, ne doit pas être inférieure à 275 m²/kg pour l'application cimentière conformément à la norme EN 196-6. La composition chimique du laitier est proche de celle du ciment Portland (cf. Annexe D) avec une majorité d'oxydes SiO₂ et CaO (cf. Figure 1.20).

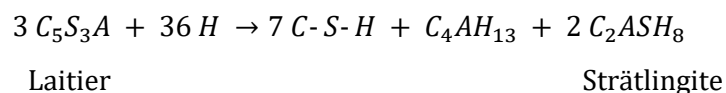
Laitier			Ciment	
SiO ₂	35.72	34.09	SiO ₂	14.85
Al ₂ O ₃	11.94	19.87	Al ₂ O ₃	2.5
CaO	41.38	33.01	CaO	62.43
MgO	7.45	9.73	MgO	2.05
Fe ₂ O ₃	0.84	0.45	Fe ₂ O ₃	3.11
Na ₂ O	0.26	0.25	Na ₂ O	2.76
K ₂ O	0.27	0.84	K ₂ O	3.82
TiO ₂	0.51	0.9	TiO ₂	0.29
SO ₃	1.38	0.75	SO ₃	5.54

Figure 1.20 – Compositions de deux laitiers S1 et S8 comparées à celle d'un ciment Portland obtenu par spectroscopie de fluorescence des rayons X [38]

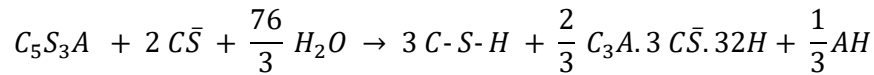
Propriétés réactionnelles

Sa nature chimique ainsi que sa structure vitreuse lui confèrent des propriétés hydrauliques latentes. Il s'agit donc d'une addition minérale de type II (appartenant à la famille des matériaux hydrauliques latents) d'après la norme NF EN 206-1. Le laitier va donc réagir comme le ciment mais beaucoup plus lentement. Afin de compenser ce retard, une activation peut être nécessaire. Cette activation peut être chimique ou thermique et a besoin d'être réalisée à pH élevé. Concernant l'activation chimique, elle peut être alcaline, sulfatique, ou calcique [2], [42]. Une fois activé, le laitier va réagir avec l'eau pour former des hydrates de nature similaire à ceux du ciment. Toutefois, ces produits d'hydratation varient en fonction de l'activation et de la composition du laitier [42] :

- R. Dron [43] propose l'équation suivante pour l'hydratation du laitier :

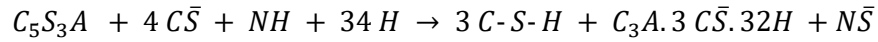


- Par activation sulfatique, I.A. Voinovitch et al. [44] ainsi que C. Shi et al. [45] montrent la formation de C-S-H et d'ettringite (adaptées en notation cimentaire à partir de la citation de F. Jacquemot [42]) :
 - o Pour le sulfate de calcium

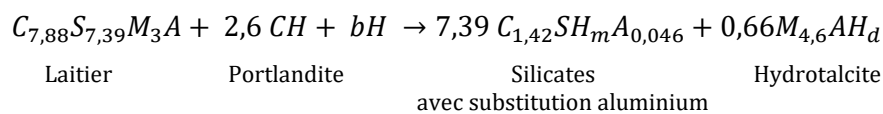
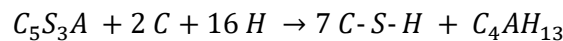


Ettringite

- Pour le sulfate de sodium



- En présence de portlandite, R. Dron [43] et J. M. Richardson et al. [46] proposent respectivement :



Avec $7,39m + 0,66d = b$

m et b étant des coefficients dépendant du rapport laitier/portlandite et de la température.

Dans ce manuscrit, la notation la plus couramment utilisée sera C-S-H néanmoins il peut y avoir des substitutions en aluminium C-(A)-S-H.

Du fait de sa réaction avec la portlandite, plusieurs travaux de la littérature considèrent que le laitier a des propriétés pouzzolaniques, se basant ainsi sur cette réaction pour déterminer le degré d'hydratation du laitier (par modélisation ou par méthode indirecte de mesure du taux de portlandite) [47]-[49]. Par définition, une pouzzolane est une addition minérale pouvant entraîner la prise et le durcissement d'un matériau au contact de l'eau et de portlandite, or ce n'est pas strictement le cas du laitier. Comme vu précédemment, ce dernier peut s'hydrater en présence d'eau sous activation sans nécessairement la présence de portlandite. Toutefois, W. Chen et al. [48] mettent en avant l'argument suivant : les C-(A)-S-H formés par le laitier dans le ciment (et donc en présence de portlandite) ont un ratio C/S plus élevé que ceux formés dans le laitier seul, indiquant ainsi un enrichissement en calcium des C-(A)-S-H, dû à la consommation de portlandite. Cet avis reste néanmoins controversé. V. Kocaba [50], en faisant un état des lieux des différentes technique de détermination du degré d'hydratation du laitier par mesure du taux en portlandite (par DRX, ATG et ATD), a mis en évidence des tendances dispersées en raison d'erreurs élevées. De même, K. Scrivener et al. [51], dans un état des lieux des différentes méthodes permettant de déterminer le degré d'hydratation de différents ajouts minéraux, qualifient la détermination par ATG de « mauvaise ». Ils ne recommandent pas cette mesure dans le cas du laitier car le taux de portlandite consommée reste très faible.

L'une des meilleures techniques pour déterminer le taux d'hydratation du laitier est par observation du niveau gris d'images MEB pour déterminer la proportion de laitier non-hydraté [23].

III.2.2. Impacts sur l'hydratation de l'OPC

La contribution du laitier se fait sous deux formes durant l'hydratation du ciment : une contribution physico-chimique, apportée par les particules de laitier (effet filler) et une contribution chimique.

Effet filler

La contribution physico-chimique du laitier, effet filler, est due aux fines particules apportées par le laitier sur lesquelles les réactions d'hydratation du ciment vont pouvoir avoir lieu. Ainsi les grains de ciment en cours d'hydratation seront moins vite saturés d'hydrates grâce à l'apport de ces nouveaux points de nucléation. Cet effet filler a été observé par Y. Peng et al.[52] en étudiant la différence d'intensité des chaleurs cumulées, normalisées par rapport à la quantité de clinker, entre OPC seul et enrichi à différents pourcentages en laitier (15, 25, 50 et 75 %, cf. Figure 1.21). Dès le jeune âge, la chaleur cumulée du système enrichi en laitier est légèrement supérieure à celle de l'OPC et l'écart augmente au cours du temps. Le laitier étant supposé ne pas apporter de contribution chimique à ces échéances (premières 24 heures), les auteurs expliquent ce phénomène par effet filler.

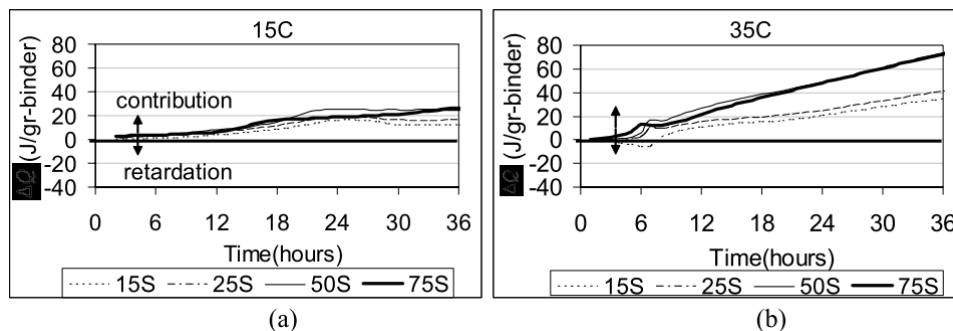


Figure 1.21 – Etude de la différence de la chaleur cumulée à 15 et 30°C de systèmes enrichis à 15, 25, 50 et 75 % en laitier par rapport à celle de l'OPC de référence [52]

Contribution chimique

Pour réagir, le laitier a besoin d'être activé. Les réactions d'hydratation du clinker remplissent pleinement le rôle d'activateur pour amorcer celles du laitier. D'une part, il y a l'activation chimique par la présence de composés alcalins, de sulfates et de portlandite et d'autre

part l'activation thermique due aux réactions très exothermiques du clinker ayant lieu durant les premières 24 heures.

Les principaux impacts de la présence de laitier dans le ciment qui ont été identifiés concernent :

- Le dégagement de chaleur,
- L'assemblage de phases minéralogiques,
- L'hydratation des principales phases du clinker,
- Les propriétés mécaniques du ciment,
- L'aspect visuel du ciment.

- **Impact sur la chaleur dégagée**

En présence de laitier, la chaleur cumulée dégagée d'un système cimentaire enrichi en laitier est plus faible par rapport à celle du même ciment sans laitier.

Durant les premières heures d'hydratation, le laitier ne réagit pas et son effet filler ne compense pas la perte de réactivité engendrée par une plus faible proportion en clinker. I. Pane et al. [53] montrent que la chaleur dégagée est donc plus faible. Il s'agit de l'un des intérêts du laitier. Ce dégagement plus faible à court terme permet, dans certaines applications, d'éviter des fissures qui pourraient être engendrées par ces contraintes thermiques.

A plus long terme, l'effet filler du laitier, mais également sa contribution chimique, augmentent fortement la chaleur cumulée dégagée jusqu'à devenir bien plus important que celle de l'OPC par comparaison des chaleurs dégagées normalisées par rapport à la quantité de ciment OPC. V. Kocaba [50] a observé qu'au-delà de deux jours, la chaleur cumulée, normalisée par rapport à la quantité de ciment, d'un système enrichi en laitier est plus importante que celle d'un système identique enrichi en quartz (ajout minéral considéré comme inerte permettant d'identifier uniquement l'effet filler) qui est elle-même plus importante que celle de l'OPC de référence (cf. Figure 1.22). Elle a ainsi pu identifier clairement la contribution du laitier dû à son effet filler et à sa réactivité.

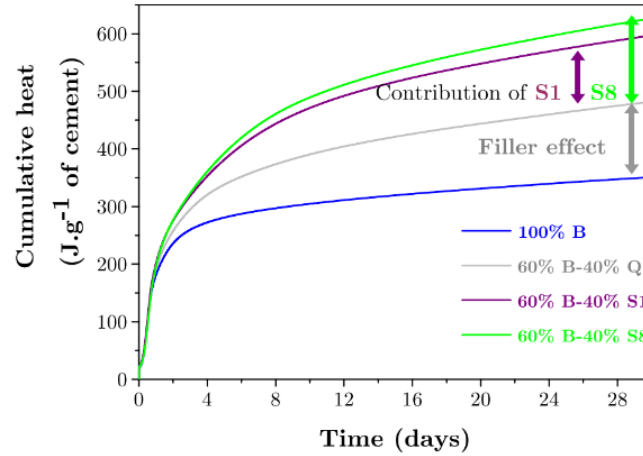


Figure 1.22 - Mise en évidence des contributions chimique et physique sur la chaleur d'hydratation d'un OPC [50]

Concernant l'impact du laitier sur le profil du flux de chaleur, V. Kocaba [50] a mis en évidence que celui-ci peut être variable d'un OPC à l'autre, mais similaire pour un même OPC, en étudiant l'impact de deux laitiers S1 et S8 sur trois OPC notés A, B et C avec :

- Pour l'OPC A, une augmentation de l'intensité du pic caractéristique des aluminates de calcium (Figure 1.23-a),
- Pour l'OPC B, une augmentation de l'intensité du pic caractéristique des aluminates de calcium et un décalage de la réaction vers des temps plus longs (Figure 1.23-b),
- Pour l'OPC C, un décalage de la réaction dû à une pente plus faible pour la phase d'accélération du pic caractéristique des silicates de calcium (Figure 1.23-c).

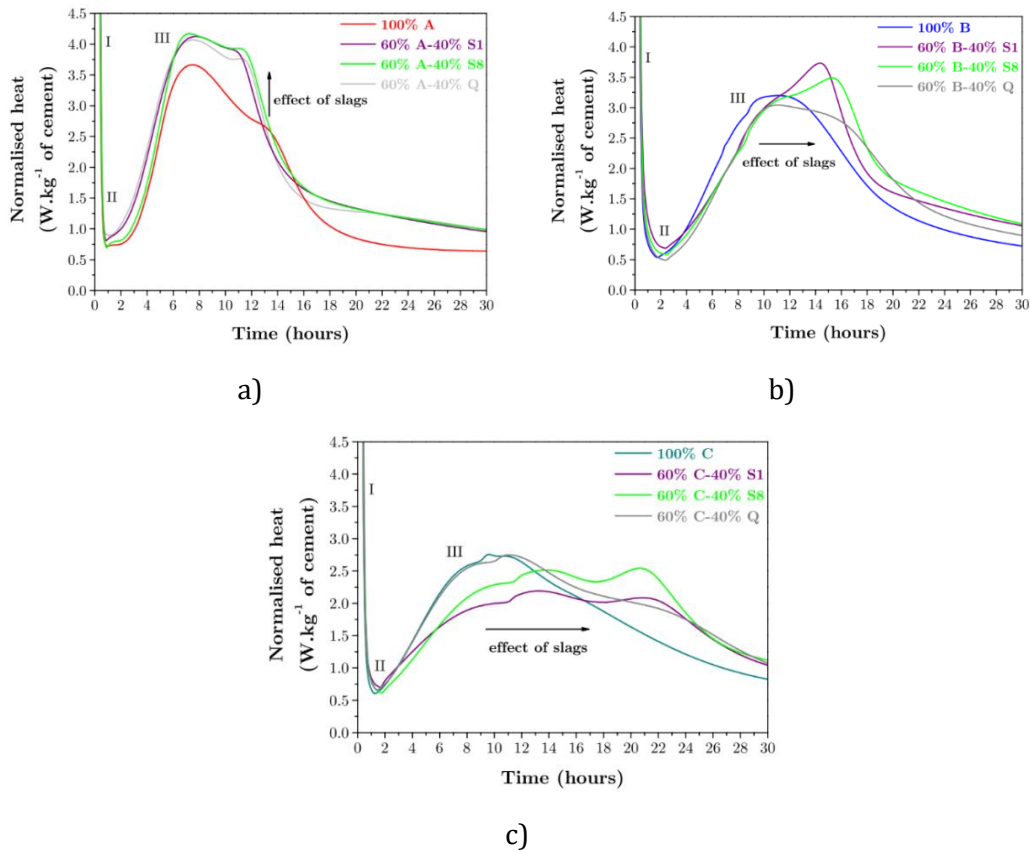


Figure 1.23 - Impacts de deux laitiers S1 et S8 sur le flux de chaleur de trois OPC a) A, b) B et c) C [50]

Les comportements communs aux systèmes enrichis en quartz et en laitier sont dus à leur effet filler et les comportements uniquement visibles sur les systèmes enrichis en laitier à sa contribution chimique. La principale contribution chimique est une augmentation de l'intensité du pic caractéristique des aluminates de calcium (cf. Figure 1.23). Cependant les résultats de G. Le Saoût et al. [54] montrent que ce phénomène est également visible sur d'autres matériaux inertes tels que le rutile et le corindon (Figure 1.24). Cet effet ne provient donc pas nécessairement d'une contribution chimique du laitier.

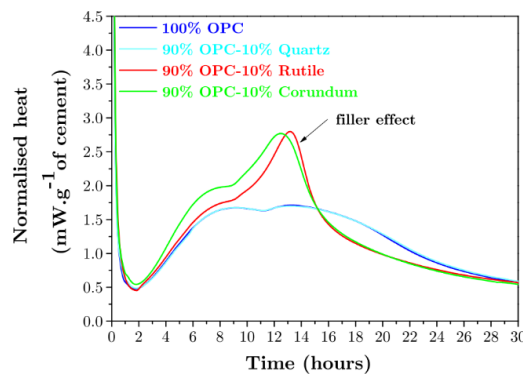


Figure 1.24 - Flux de chaleur de systèmes cimentaires composés de différents fillers [54]

- **Impact sur la nature des hydrates formés**

B. Lothenbach et al. [36] ont réalisé des modélisations thermodynamiques du volume d'hydrates formés en fonction du taux de substitution d'un ajout minéral. Dans le cas du laitier, cette modélisation (Figure 1.25) montre que :

- La portlandite est intégralement consommée à fort dosage en laitier (supérieur à 65 %m) ;
- Plus la proportion de laitier est importante, plus le ratio Ca/Si des C-S-H diminue avec une augmentation des substitutions aluminium C-A-S-H avec la formation de strätlingite C_2ASH_8 à fort dosage ;
- Le monocarboaluminate de calcium et l'ettringite tendent à disparaître au profit de l'hydrotalcite.

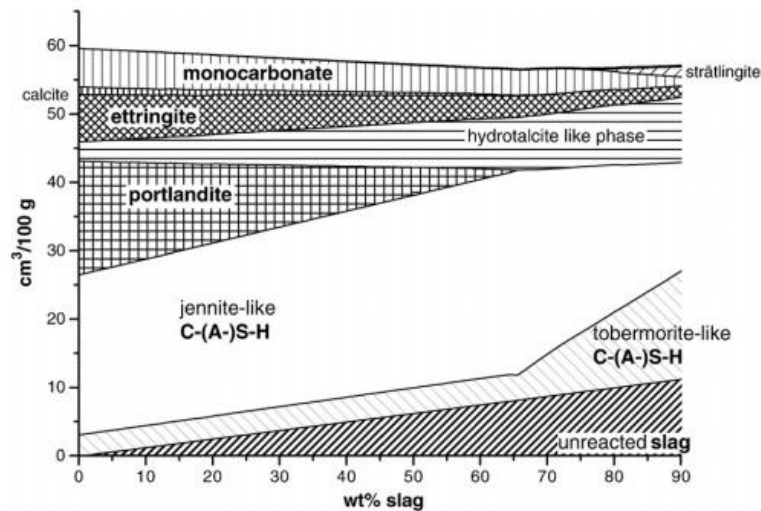


Figure 1.25 – Modélisation thermodynamique des modifications des produits d'hydratation d'un ciment à différents taux de substitution en laitier (supposant une réaction complète du ciment Portland) [36]

Concernant les phases anhydres, V. Kocaba [50] a montré l'impact du laitier sur ces dernières en mesurant la diminution de leur proportion durant l'hydratation par rapport à un système sans laitier. Concernant les phases les plus réactives C_3A et C_3S , le laitier ne semble pas avoir d'influence significative. Cependant, il tend à diminuer l'hydratation du C_2S et à favoriser, significativement à partir de 12 heures d'hydratation, celle du C_4AF .

- **Impacts sur les propriétés mécaniques**

Les principales propriétés mécaniques mesurées pour un ciment sont ses résistances mécaniques et son temps de prise. La cinétique d'hydratation du laitier étant plus lente que celle du clinker, un retard dans l'acquisition des propriétés mécaniques est observé.

De même, concernant les temps de prise, ceux-ci vont être d'autant plus retardés que la proportion de laitier dans le système est importante et également plus long (cf. résultats de K. V. Schuldyakov et al. [55] en Figure 1.26).

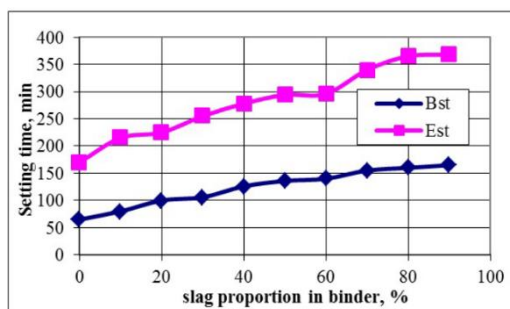


Figure 1.26 – Evolution du temps de prise en fonction du pourcentage de substitution dans un ciment au laitier (Bst pour Beginning setting time et Est pour End setting time) [55]

Il en est de même pour les résistances mécaniques qui sont plus faibles pour les ciments substitués à court terme. Néanmoins, les résultats de V. Kocaba [50] présentés en Figure 1.27 montrent que l'écart par rapport à l'OPC de référence tend à diminuer avec le temps. En effet, tandis que la cinétique d'hydratation du clinker ralentit, celle du laitier augmente.

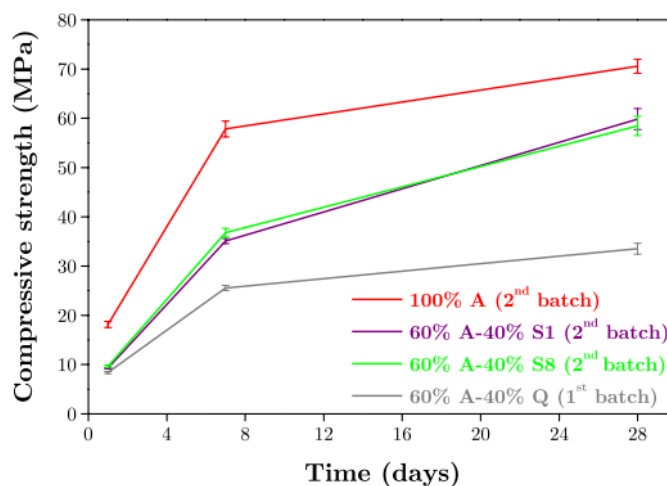


Figure 1.27 – Evolution des résistances mécaniques en compression d'un OPC A enrichi à 40 %m de laitier S1 et S8 [50]

- **Impact sur l'aspect visuel du ciment**

Il a été constaté que les ciments au laitier pouvaient présenter des zones de coloration bleue/verte. Ce phénomène, peu étudié dans la littérature, a souvent été source de questionnement. B. Sioulas et al. [56] ont fait partie des premiers à s'y intéresser en 2001. Ils ont montré que les principaux paramètres pouvant jouer sur l'intensité et l'extension de cette coloration sont l'oxydation du matériau et le pourcentage de laitier. Ils ont observé que, plus le pourcentage de laitier est élevé, plus la coloration est prononcée et son expansion plus importante lors d'une cure en condition anoxique (dépourvu d'oxygène) (cf. Figure 1.28). Cette coloration est donc un témoin direct de l'état d'oxydation du matériau.



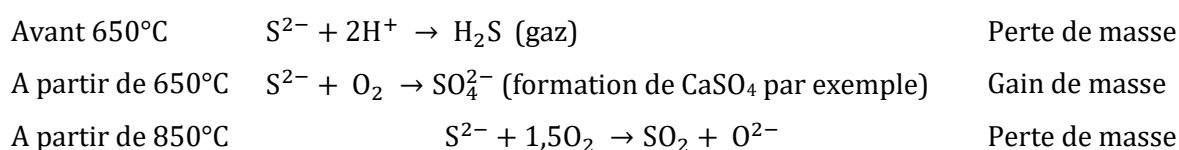
Figure 1.28 - Fracture de béton (éprouvette de 10 cm de diamètre et 20 cm de hauteur) de ciment au laitier à 91 jours de sous différentes conditions de cure, BC (Bath Cured) démoulé à 24 heures puis conservé dans eau à 23°C et SC (Sealed Cured) démoulé à 24 heures et conservé dans un sac fermé à 23°C (l'échelle de l'image n'est pas précisée par les auteurs) [56]

B. Sioulas et al. [56] proposent une explication à cette coloration. Durant le processus de fabrication de la fonte, les éléments fer et soufre sont présents dans le laitier. Ces composés réagissent à hautes températures pour former du sulfure de fer (FeS). Le laitier granulé forme une structure ouverte très poreuse et quelques sulfures de fer restent piégés dans cette structure. Pendant ce procédé de granulation, ce matériau s'oxyde alors en sels ferriques généralement de couleur noire. Pendant le processus d'hydratation au sein du système cimentaire, les sulfures de fer se décomposent pour produire de la limonite (oxyde de fer hydraté) et des sulfates de fer cristallins : la siderotilite $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et la rosenite $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. La première forme est de couleur verte et la seconde de couleur bleu-verte. B. Sioulas et al. [56] pensent que ce sont ces composés qui sont responsables de la coloration bleu-verte des ciments hydratés, et lorsque celui-ci sèche à l'air, l'eau de cristallisation est perdue par dessiccation et les sels ferreux s'oxydent en sels ferriques, ce qui cause un changement de couleur de bleu-vert à brun. Cependant, aucune étude ne démontre l'effet direct de ces composés sur la coloration.

En 2017, D. Le Cornec et al. [57] ont directement étudié cette coloration par spectroscopie de réflexion diffuse en UV-visible et proche IR. Ils ont attribué à cette coloration des bandes d'absorption caractéristiques dans le spectre de réflexion diffuse. Ils ont alors constaté qu'elles

étaient identiques pour des systèmes hydratés de laitier pur de différentes origines, de pâtes hydratées d'un mélange ciment Portland enrichi au laitier, ou directement d'un CEM III en béton ou en mortier. Ensuite, une comparaison avec le spectre de réflexion diffuse d'une phase AFm synthétique avec des sulfures AFm-S, caractérisée par DRX, présentant les mêmes bandes caractéristiques leur a permis de conclure que les différents anions polysulfure S_2^- , S_3^- et S_4^- étaient à l'origine de cette coloration. Les résultats de cette étude sont renforcés par celle de M. Chaouche et al.[58] en 2017 qui ont également montré par spectroscopie XANES qu'il s'agissait de l'anion trisulfure S_3^- .

Ces espèces soufrées au sein du laitier sont également à l'origine du profil de la courbe ATG. Selon B. Lothenbach et al. [59] :



Les essais ont été réalisés sous air et sous azote. Les profils obtenus sont similaires et diffèrent uniquement en fonction de la fraction relative en $CaSO_4$, SO_2 et H_2S formés (Figure 1.29).

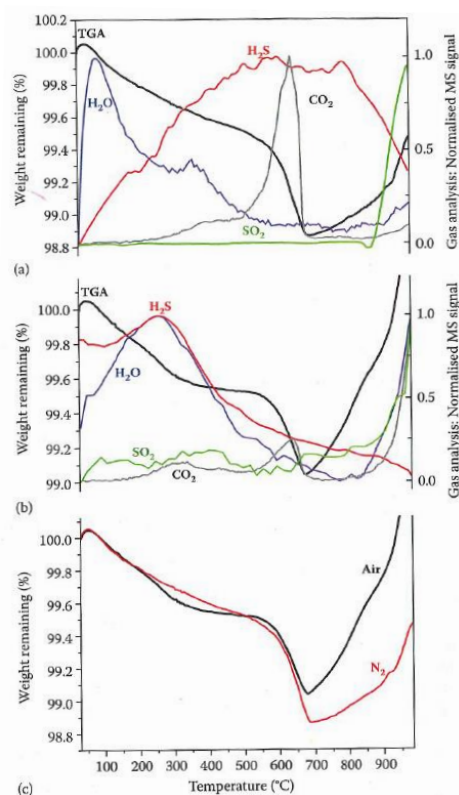


Figure 1.29 - Pertes de masses et courant de gaz mesurés par ATG-SM d'un laitier a) sous N₂, b) sous air et c) la comparaison des deux profils [60]

Ainsi, contrairement au calcaire, le laitier de haut fourneau est une addition minérale réactive qui va participer chimiquement au processus d'hydratation du système cimentaire. Sa réactivité de liant hydraulique, permet ainsi d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau, visible à partir d'environ 5 jours, en plus de l'effet filler. La cendre volante est également une addition minérale réactive, cependant, sa réactivité est différente de celle du laitier, c'est pourquoi elle a également été étudiée.

III.3. Les cendres volantes

Les cendres volantes (notées V et W par la norme NF EN 197-1 pour distinguer respectivement les cendres volantes siliceuses et calciques) sont des particules non combustibles obtenues lors de la combustion de charbon. Entraînées par les fumées elles sont récupérées dans les centrales thermiques afin de réduire la pollution atmosphérique ; il s'agit donc de déchets de production. Grâce à l'industrie cimentière, elles sont revalorisées et permettent d'obtenir différents types de ciments selon leur teneur :

- 6 – 20 %m, ciment Portland aux cendres volantes, CEM II/A-(V ou W),
- 21 – 35 %m, ciment Portland aux cendres volantes, CEM II/B-(V ou W),
- 11 – 35 %m (de fumées de silice et/ou pouzzolanes naturelles ou calcinées et/ou de cendres volantes), ciment pouzzolanique, CEM IV/A,
- 36 – 55 %m (de fumées de silice et/ou pouzzolanes naturelles ou calcinées et/ou de cendres volantes), ciment pouzzolanique, CEM IV/B,
- Elles sont également présentes dans les ciments Portland composés et ciments composés CEM V (cf. Annexe B).

III.3.1. Caractéristiques physico-chimiques et propriétés réactionnelles

La cendre volante est une poudre fine riche en oxyde de silicium (SiO_2) et oxyde d'aluminium (Al_2O_3), produite lors de la combustion du charbon dans les centrales thermiques. Elle est composée de particules vitreuses de forme sphérique. Les cendres sont obtenues par précipitation électrostatique ou mécanique de particules pulvérulentes contenues dans les fumées des chaudières alimentées au charbon pulvérisé.

La composition chimique des cendres volantes diffère de celle du ciment Portland et est très hétérogène. Deux classes de cendres volantes sont distinguées par les normes ASTM C618 et NF EN 197-1 dont les critères sont donnés dans le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 – Catégories de cendres volantes selon les normes ASTM C618 et NF EN 197-1

Normes	ASTM	EN 197-1 /	ASTM	EN 197-1 /
	C618	EN 450-1	C618	EN 450-1
Classification	C	W	F	V
Teneur en CaO [%m]	> 20	> 10	< 5	< 10
Teneur en SiO ₂ [%m]				> 25
Perte au feu (LOI) maximale		5 % (catégorie A)		5 % (catégorie A)
	6 %	7 % (catégorie B)	6 %	7 % (catégorie B)
		9 % (catégorie C)		9 % (catégorie C)

Bien que le critère de l'ASTM autorise une perte au feu maximale de 6 %, celle-ci ne doit pas excéder, dans l'idéal, 3 ou 4 %. En effet, une teneur en carbone au-delà de 3 à 4 % a un effet néfaste sur l'entraînement d'air au sein du ciment pouvant ainsi altérer l'effet de ces adjuvants (Figure 1.30). Pour cette mesure en carbone imbrulé, la norme EN 197-1 fait référence à l'ISO 10694 qui spécifie une analyse élémentaire après combustion par voie sèche.

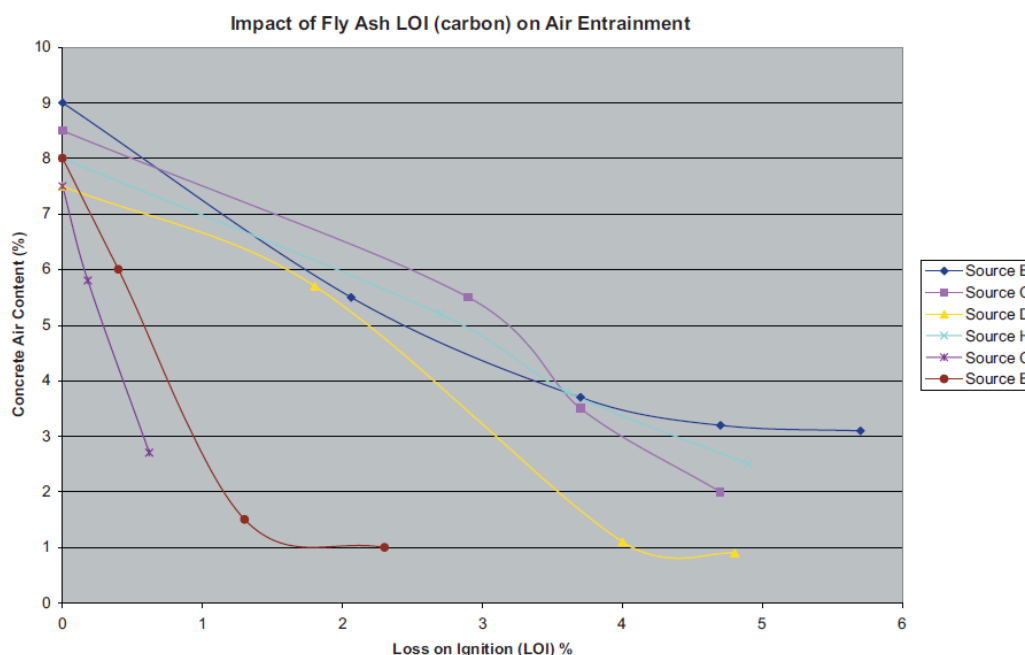


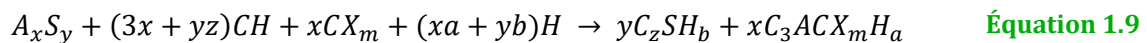
Figure 1.30 - Impact de la teneur en carbone (LOI) de différentes cendres volantes (source B à E) sur l'entraînement d'air de bétons [61]

Les cendres volantes calciques W (classe C) peuvent avoir des propriétés hydrauliques et pouzzolaniques [34]. D'après B. Lothenbach et al. [36] les cendres volantes les plus utilisées dans l'industrie cimentière et les plus abondantes sont les cendres volantes de classe F, leurs réactivités

étant purement pouzzolaniques. Dans notre étude, nous aurons une cendre volante siliceuse, nous nous intéresserons donc par la suite au type de cendres volantes (W/F).

Contrairement au laitier et au ciment, la cendre volante n'appartient pas à la famille des liants hydrauliques, il s'agit d'une pouzzolane synthétique. Cela signifie qu'elle donne lieu à une réaction qui entraîne prise et durcissement du matériau au contact de l'eau et d'une source de calcium, la portlandite (CH) dans le cas de ciment hydraté. Sa réactivité est donc limitée et dépend de la teneur en portlandite (cf. Figure 1.31 la consommation de la portlandite à partir d'environ 7 jours d'hydratation par les ciments enrichis en cendre volante).

N. De Belie et al [62] relie ainsi l'hydratation d'une addition minérale ayant une réactivité de type pouzzolanique, qui peut donc s'appliquer à la cendre volante, à la consommation de la portlandite par l'équation générale suivante :



Avec :

X : groupe d'anions mono ou divalents pouvant être incorporé à la structure de phase AFm (par exemple sulfate, carbonate, hydroxyde, chlorure...)

x : le ratio atomique Ca/Si calculé par mesure EDX

y : le ratio atomique Al/Si

z : coefficient dépendant de la composition du C-S-H formé

L'hétérogénéité des compositions chimiques des cendres volantes conduit donc à des réactivités qui pourront être variables d'une cendre volante à l'autre.

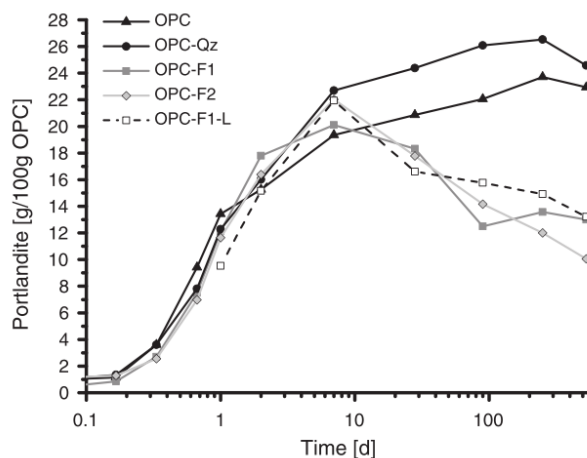


Figure 1.31 - Teneur en portlandite déterminée par ATG dans différents systèmes cimentaires enrichis en cendres volantes

La composition des cendres volantes étant très hétérogène, leur taux d'avancement d'hydratation n'est pas aussi facile à déterminer que celui du laitier. P. Durdziński et al. [63] ont donc développé une autre méthode plus adaptée à ce matériau permettant ainsi de définir son degré d'hydratation (cf. Annexe E).

III.3.2. Impacts sur l'hydratation de l'OPC

La contribution de la cendre volante sur l'hydratation du ciment se fait sous deux formes : une contribution physico-chimique, apportée par les particules de cendres volantes (effet filler), et une contribution chimique.

Effet filler et impact à jeune âge

Les cendres volantes sont des systèmes lents à réagir, par rapport à d'autres ajouts minéraux, et leur contribution chimique ne se voit qu'au-delà de 28 jours. Y. Peng et al. [64] ont montré qu'au jeune âge, durant les premières heures d'hydratation, les cendres volantes de classe C ou F retardent l'hydratation du système durant les premières heures d'hydratation (cf. Figure 1.32) malgré leur effet filler. Il s'agit d'un phénomène très observé dans la littérature [65]–[67]. Ainsi, cet effet retard annihilerait l'accélération apportée par l'effet filler de cet addition minérale.

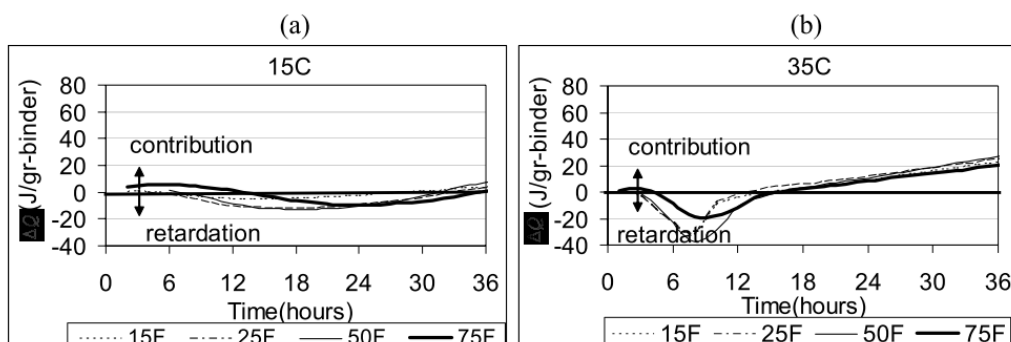


Figure 1.32 - Etude de la différence de la chaleur cumulée à a) 15°C et b) 30°C de systèmes enrichis à 15, 25, 50 et 75 % en cendres volantes par rapport à celle de l'OPC de référence [64]

Contributions chimiques

- *Impact sur la chaleur dégagée*

Les données de la littérature montrent que les effets de la cendre volante sur le flux de chaleur dégagé sont variables selon les systèmes cimentaires.

A court terme (premières 24 heures), E. Berodier [38] n'observe qu'un effet filler (cf. Figure 1.33) qui se traduit par une intensité plus importante pour les pics caractéristiques des silicates de calcium et des aluminates de calcium pour les systèmes enrichis en cendre volante et en laitier, ce qui conduit à un profil de flux de chaleur similaire au système enrichi en quartz.

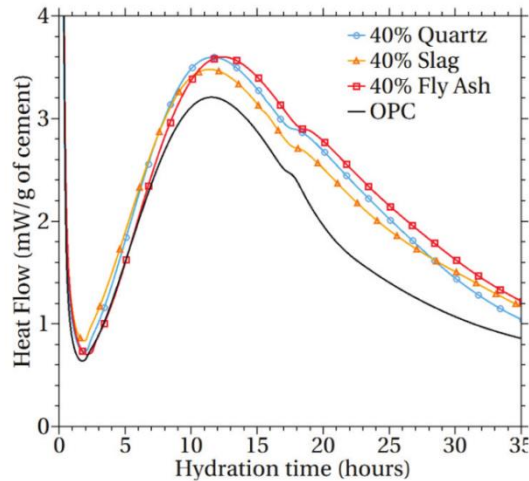


Figure 1.33 - Flux de chaleur d'hydratation d'un OPC et de ce système cimentaire enrichi en quartz, laitier et cendre volante [38]

K. De Weerd et al. [68] font des observations similaires avec uniquement une augmentation du pic caractéristique des aluminates de calcium lors de l'ajout de cendre volante dans le système (cf. Figure 1.34). Cela rejoint également les résultats de G. Baert et al. [69] qui constatent que l'intensité du pic caractéristique des aluminates augmente avec le taux de substitution en cendre volante (Figure 1.35), dû à l'effet filler de celle-ci.

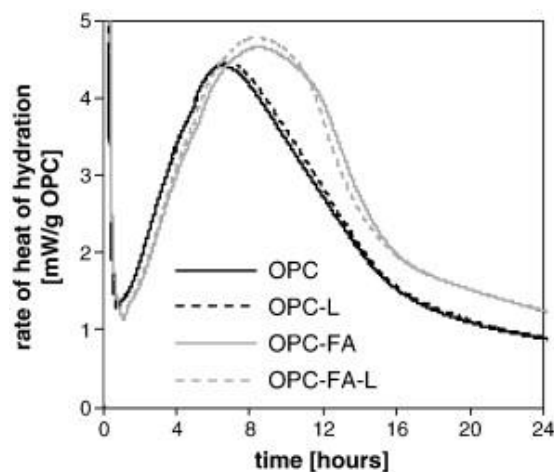


Figure 1.34 - Flux de chaleur d'hydratation des systèmes 100 % OPC (OPC), 95 % OPC et 5 % calcaire (OPC-L), 65 % OPC et 35 % cendre volante (OPC-FA) et 65 % OPC, 30 % cendre volante et 5 % calcaire (OPC-FA-L) [68]

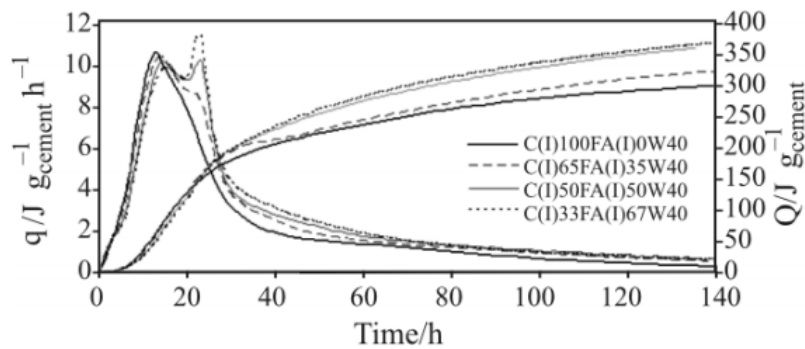
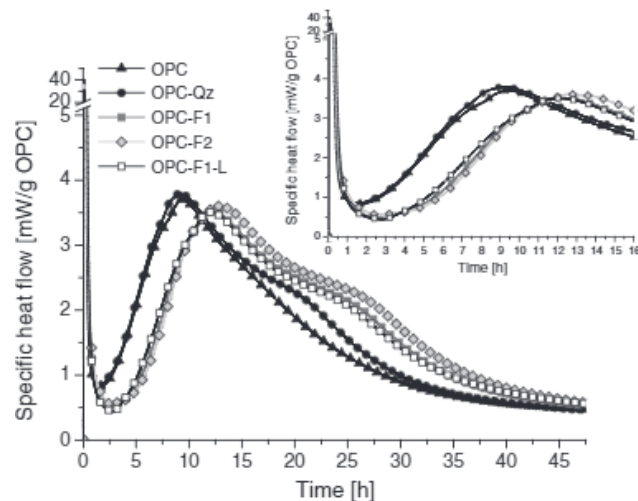


Figure 1.35 – Taux de chaleur et chaleur cumulée en fonction du temps pour des systèmes OPC enrichis respectivement à 0 %, 35 %, 50 % et 67 % en cendre volante [69]

F. Deschner et al. [65] ont également constaté une meilleure déconvolution du pic des aluminates de calcium, mais également un allongement de la période d'induction pour deux cendres volantes (F1 et F2, cf. Figure 1.36). Celle-ci est prolongée d'environ 2 heures par rapport aux systèmes de référence (OPC et OPC-Qz) et le pic caractéristique des aluminates de calcium arrive également environ 3,5 heures après. Cela est dû à l'effet retard de la cendre volante (également mis en évidence par Y. Peng et al en Figure 1.32).



4. Specific heat flow normalized to the mass of OPC at 23 °C with a w/b ratio of 0.5.

Figure 1.36 – Flux de chaleur normalisé par masse d'OPC à 23°C avec un E/C=0,5 pour des systèmes enrichis à 50 % en quartz et cendres volantes (F1 et F2) [65]

D'après W. Fajun et al. [66], ce rallongement de la période d'induction est dû à une augmentation beaucoup plus lente de la teneur en ions calcium dans le liquide interstitiel en présence de cendres volantes (cf. Figure 1.37). Ces résultats rejoignent ceux de P. Juilland et al.[37]

sur l'implication de la concentration en ions calcium sur la période d'induction (cf. Figure 1.13 page 25), expliquant ainsi l'allongement de la période d'induction en présence de cendres volantes.

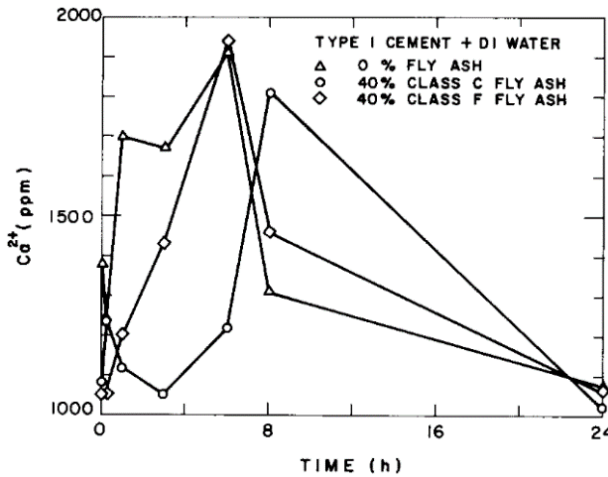


Figure 1.37 – Concentration en ions calcium dans le liquide interstitiel de ciments enrichis en cendres volantes

- **Impact sur la nature des hydrates**

Par leur réactivité pouzzolanique, les cendres volantes consomment la portlandite. De plus, les cendres volantes de classe F contiennent entre 15 et 35 % d'alumine Al_2O_3 et conduisent donc à des hydrates enrichis en aluminium tels que les C-A-S-H selon B. Lothenbach et al. [36]. Cependant leur teneur en SO_3 est faible, ce qui conduit à une diminution de la teneur en ettringite et à une augmentation de la teneur en phase AFm. Ainsi dans l'industrie, les teneurs en SO_3 sont souvent ajustées lors d'un mélange avec des additions minérales pour optimiser les performances mécaniques [36]. La Figure 1.38 présente une modélisation thermodynamique réalisée par les auteurs afin de rendre compte de la nature et de la proportion des hydrates formés dans le cas de ciments composés avec une cendre volante de classe F. A environ 40 % de substitution, le monocarboaluminate de calcium et éventuellement l'ettringite deviennent instables et la strätlingite C_2ASH_8 se forme, mais cela peut dépendre de la quantité d'aluminium de la cendre volante et du taux de substitution de l'aluminium dans les C-(A)-S-H.

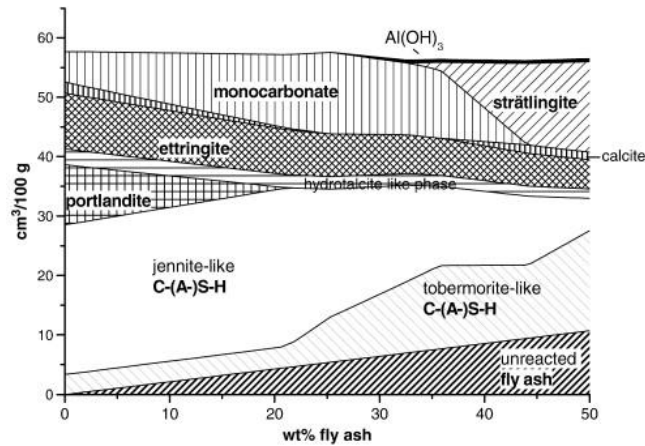


Figure 1.38 - Modélisation thermodynamique des modifications des produits d'hydratation d'un ciment lors d'une substitution en cendre volante, en supposant une réaction complète du ciment [36]

- **Impact sur les propriétés mécaniques**

Observable au-delà de 28 jours, la réactivité de la cendre volante est plus lente que celle du ciment et encore plus lente que celle du laitier (visible à partir de 5 jours sur les résistances mécaniques). Cela impacte donc les performances mécaniques du matériau. K. De Weerd et al. [68] ont étudié ces propriétés à l'échelle du mortier (cf. Figure 1.39). Aux premières échéances 1, 3 et 7 jours, les performances mécaniques du ciment enrichi à 35 % en cendres volantes (OPC-FA) sont bien inférieures à celles du ciment Portland de référence (OPC). A 28 jours, l'écart se réduit significativement et à 90 jours, les performances mécaniques sont plus importantes, ce qui témoigne de la réactivité de cette addition minérale ; effet également observé dans de nombreuses études [2], [68], [70], [71].

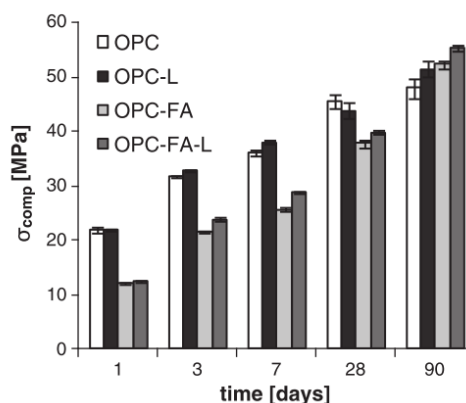


Figure 1.39 - Résistances mécaniques d'échantillons de mortiers [68]

L'ajout d'additions minérales au sein du ciment conduit à une diminution des propriétés mécaniques à court et moyen terme lorsque la réactivité de l'ajout n'est pas encore assez avancée

pour compenser celle de la dilution du clinker. Des molécules accélératrices peuvent alors être ajoutées pour améliorer cette réactivité et obtenir des performances mécaniques plus élevées à court (avant 24 heures) et moyen terme (jusqu'à 7 jours).

IV. Molécules accélératrices et modes d'action : la triéthanolamine et la diéthanol-isopropanolamine

Les molécules accélératrices permettent, lorsqu'elles sont ajoutées aux systèmes cimentaires, d'accélérer les réactions d'hydratation pour ainsi améliorer les performances mécaniques du matériau. Elles sont souvent regroupées en deux catégories :

- Les accélérateurs (« accelerators » en Anglais) qui accélèrent les réactions cimentaires,
- Les activateurs (« quality improvers » en Anglais) qui ont la double fonctionnalité d'agent de mouture (« grinding aids » en Anglais) et d'accélérateur. Les deux grandes familles d'activateurs sont les polyols et les alcanolamines.

Les alcanolamines sont des composés chimiques organiques contenant à la fois des groupements hydroxyles (-OH) et amines (-NH₂, -NHR ou -NR₂). A un dosage optimisé, les alcanolamines peuvent accélérer les réactions d'hydratation.

Cette partie se concentre sur les effets de deux alcanolamines en tant que systèmes accélérateurs, la triéthanolamine et la diéthanol-isopropanolamine, et plus particulièrement sur les effets identifiés dans la littérature sur ciments Portland et ciments composés enrichis en calcaire, laitier et cendre volante.

IV.1. Caractéristiques chimiques

La triéthanolamine (TEA) et la diéthanol-isopropanolamine (DEIPA) sont deux alcanolamines couramment utilisées dans les adjuvants des bétons et des mortiers, mais également comme agent de mouture pour le broyage du ciment.

La TEA, de formule brute C₆H₁₅NO₃ (cf. Figure 1.40), est l'une des alcanolamines les plus utilisées et étudiées dans la littérature. Son emploi, en tant qu'accélérateur, sert principalement à améliorer la résistance du ciment dans les premiers jours.

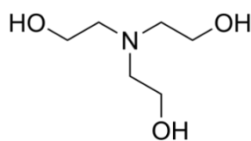


Figure 1.40 - Représentation de la molécule de TEA

La DEIPA, de formule brute $C_7H_{17}NO_3$, a une structure très similaire à celle de la TEA avec un groupement méthyl supplémentaire (cf. Figure 1.41). Elle est également employée dans la formulation d'adjuvants pour les systèmes cimentaires, en raison de son effet accélérateur sur ces systèmes.

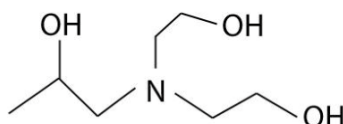


Figure 1.41 - Représentation de la molécule de DEIPA

Les effets accélérateurs de la DEIPA sont similaires en plusieurs points à ceux de la TEA. Les points observés seront donc comparés entre les deux molécules.

IV.2. Effets identifiés sur la réactivité

IV.2.1. Cas du ciment Portland

Selon la littérature, le principal mode d'action de la TEA repose sur une accélération de l'hydratation des phases aluminates de calcium et un retard des phases silicates de calcium.

Accélération des aluminates de calcium

La TEA, ainsi que la DEIPA, ont un effet immédiat sur la dissolution du gypse et la formation de l'ettringite. Selon M. Jachiet [1], cet effet est d'autant plus prononcé que la teneur en amine est élevée (Figure 1.42). Les principaux résultats obtenus par l'auteure à 30 minutes d'hydratation montrent pour les deux molécules : une accélération de la consommation du gypse, une augmentation de la proportion d'ettringite et une très légère augmentation de la consommation de C_3A . Ces résultats traduisent directement l'accélération de la réactivité des aluminates de calcium en présence de ces deux amines, avec un effet beaucoup plus prononcé dans le cas de la TEA. Concernant la dissolution du C_4AF et du C_3A , l'impact est visible mais pas significatif. Ces résultats coïncident avec ceux de S. Ma [20] sur la DEIPA où une augmentation et un avancement du pic caractéristique des aluminates de calcium sont clairement visibles (Figure 1.43), montrant également une accélération des phases aluminates de calcium.

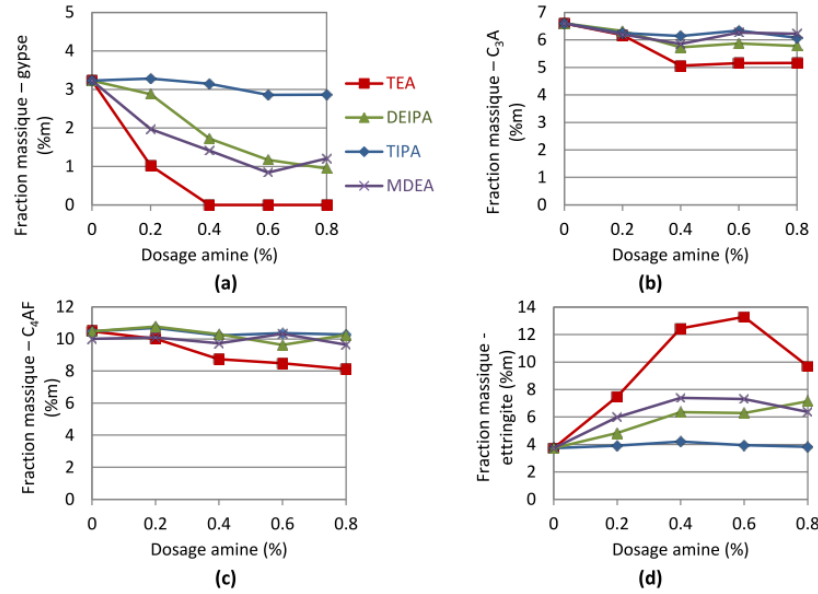


Figure 1.42 - Fractions massiques en (a) gypse, (b) aluminat tricalcique, (c) aluminoferrite tétracalcique et (d) ettringite dans des pâtes de ciment Portland à 30 min d'hydratation à différents dosages en TEA, DEIPA, TIPA et MDEA [1]

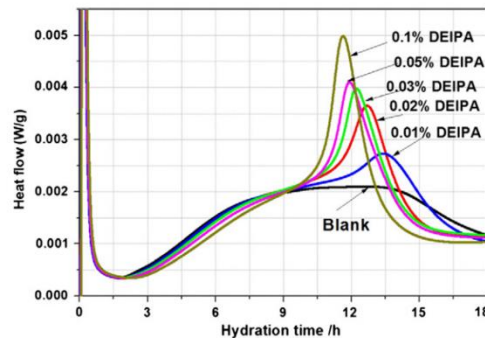
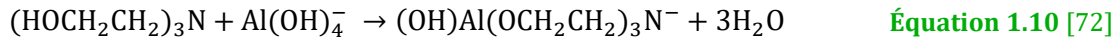


Figure 1.43 - Evolution du flux de chaleur dans des pâtes de ciment Portland pour différents dosages en DEIPA [20]

Y. Yaphary et al. [72] ont étudié les effets accélérateurs et retardateurs que peut engendrer la TEA selon son dosage, par une approche moléculaire avec une simulation atomistique des interactions entre l'ettringite et la TEA en solution sur l'hydratation du ciment. Lors de la dissolution, les C₃A libèrent des ions OH⁻ et Al(OH)₄⁻. Ces derniers réagissent avec la TEA pour former ce que les auteurs appellent la TEA-ettringite (cf. Équation 1.10). En effet, ici le réactif limitant est la TEA, de cette manière en fonction de sa disponibilité deux types d'ettringite vont pouvoir se former : celle due à l'accélération de la TEA (la TEA-ettringite) et celle se formant en l'absence de TEA (l'ettringite normale). Selon les auteurs, la cinétique de formation de la TEA-ettringite est plus rapide que l'ettringite normale. Ainsi ils supposent qu'à bas dosage en TEA, une

rapide couche de TEA-ettringite se forme à la surface des grains de ciment et notamment du C₃A et du C₃S, ralentissant la formation d'ettringite normale et l'hydratation des silicates de calcium. A fort dosage, la teneur en TEA est suffisante pour que la quantité de TEA-ettringite forme un réseau et entraîne une prise trop rapide du système pouvant gêner/ ralentir l'hydratation, voire même bloquer le bon développement des réactions d'hydratation des silicates de calcium.



Une autre hypothèse, sur l'accélération des phases aluminates de calcium, est celle de Z. Xu et al. [73]. Ils supposent que la DEIPA favorise l'hydratation des C₃A et C₄AF en accélérant la conversion de l'AFt en AFm, réduisant ainsi la taille des pores. Cette hypothèse semble être confirmée par les résultats de S. Ma [20], sur la Figure 1.44, qui montrent une forte augmentation de la teneur en AFm en présence de DEIPA, dès 6 heures d'hydratation (cf. Figure 1.44).

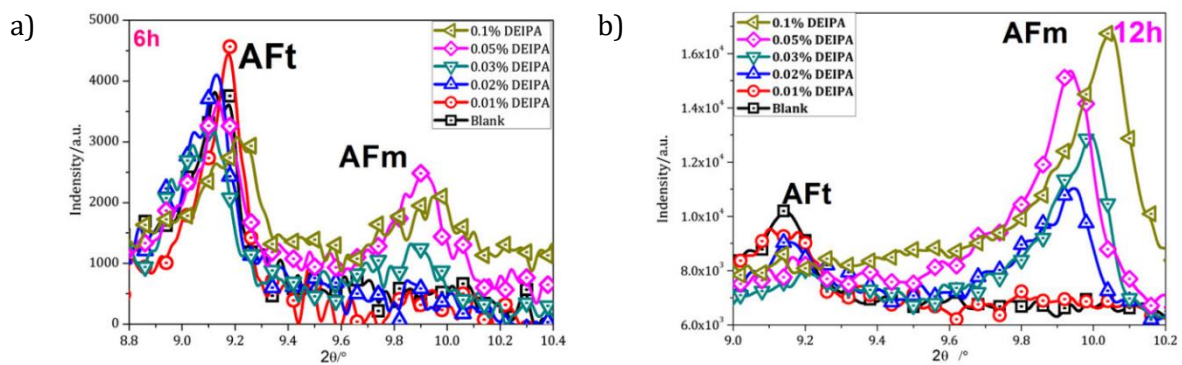


Figure 1.44 – Diffractogrammes représentant les pics caractéristiques des phases AFt et AFm à a) 6 heures et b) 12 heures d'hydratation d'un ciment Portland à différents dosage en DEIPA [20]

La TEA et la DEIPA accélèrent donc l'hydratation des aluminates de calcium. Toutefois, selon leur dosage, elles peuvent entraîner des mécanismes réactionnels bien différents. En effet, pour la TEA, Lu et al. [74] montrent qu'à bas dosage, 0,1 % TEA, la molécule a peu d'impact sur le flux de chaleur. En Figure 1.45, l'épaule visible sur le pic principal du flux de chaleur du ciment à 12 heures d'hydratation sans TEA n'est plus visible en présence de TEA et l'intensité du pic principal a légèrement augmenté. La TEA avance le pic caractéristique de l'hydratation des aluminates de calcium. En revanche, à plus haut dosage en TEA (0,5 %m en TEA sur la Figure 1.45), le profil calorimétrique est totalement modifié. Le premier pic caractéristique, le pic de dissolution, est plus important. Il est suivi d'un second pic très intense tandis que le pic principal est fortement retardé avec une apparition à environ 60 heures d'hydratation. Lu et al. [74] expliquent qu'à haut dosage, un échange des pics caractéristiques des silicates de calcium et des aluminates de calcium se produit, impliquant un fort retard sur l'hydratation des phases silicates

de calcium. Ces résultats sont en accord avec ceux de M. Jachiet [1] qui montre, sur des systèmes OPC adjuvantés à différents dosages en TEA et en DEIPA, un échange des pics caractéristiques des silicates de calcium et des aluminates de calcium qui semble se produire (cf. Figure 1.46).

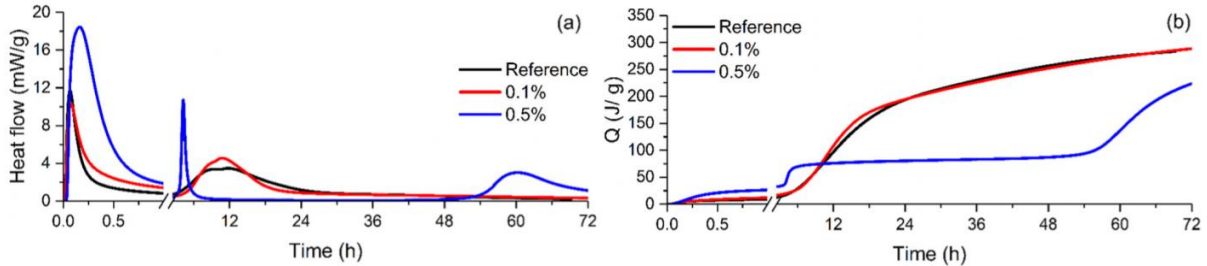


Figure 1.45 – Courbes calorimétriques d’une pâte de ciment OPC avec différents dosage en TEA (0,1 et 0,5 %m) avec a) le flux de chaleur et b) la chaleur cumulée dégagée [74]

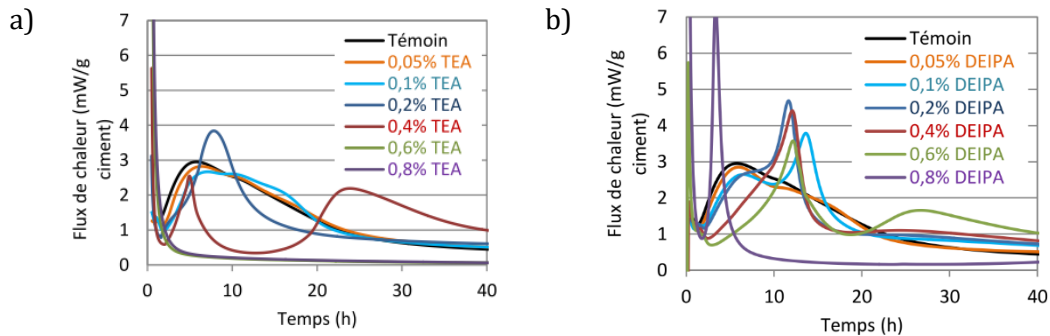


Figure 1.46 - Evolution du flux de chaleur dans des pâtes de ciment Portland (E/C=0,4) pour différents dosages en a) TEA et b) DEIPA [1]

Retard des silicates de calcium

Y. Zhang et al. [75] ont cherché à comprendre le mécanisme d’action de TEA sur les phases silicates et ce qui pouvait provoquer ce retard. Ils ont pu observer les effets suivants :

- La présence de TEA altère la morphologie de la portlandite. D’après leurs observations au MEB et au MET (Figure 1.47 et Figure 1.48) le système témoin, non adjuvanté, présente des cristaux de portlandite de grande taille (une dizaine de microns) lamellaires et parallèles. En présence de TEA, ils constatent que les cristaux sont de taille plus petite et leur arrangement n’est pas ordonné (zone 1 Figure 1.47) et « actinomorphe » (symétrie radiale) avec une minorité tout de même parallèle mais de taille plus petite (zone 2 Figure 1.47).
- La présence de TEA conduit à une décroissance de la conductivité d’une solution saturée en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tandis que le pH reste peu impacté (Figure 1.49). La conductivité dépendant de la quantité et de la mobilité des ions présents en solution, lorsque le complexe TEA-

Ca^{2+} se forme, la mobilité est réduite ce qui conduit à une baisse de conductivité tandis que les ions OH^- ne sont pas affectés, ce qui explique un pH stable. Néanmoins, ce résultat est contestable car une stabilité du pH ne traduit pas nécessairement que les ions OH^- ne sont pas affectés. En effet, la TEA elle-même a un impact sur le pH, ce qui lui vaut sa principale utilisation dans le secteur de la cosmétique comme ajusteur de pH [76].

Ainsi, d'après ces résultats, les auteurs avancent que la TEA pourrait alors être incluse dans le processus de cristallisation de la portlandite et ainsi impacter sa cinétique de formation et sa morphologie (Figure 1.50).

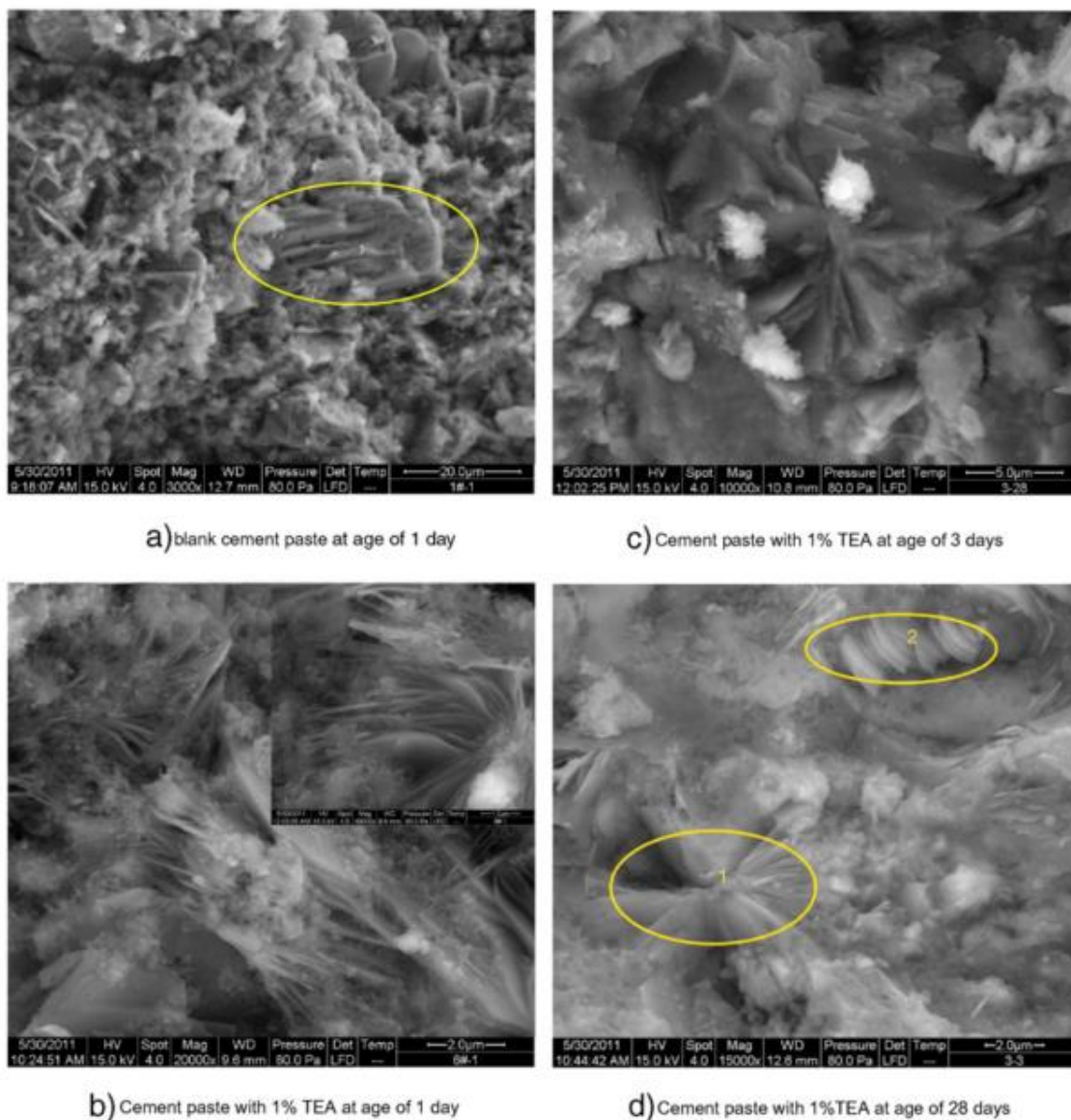
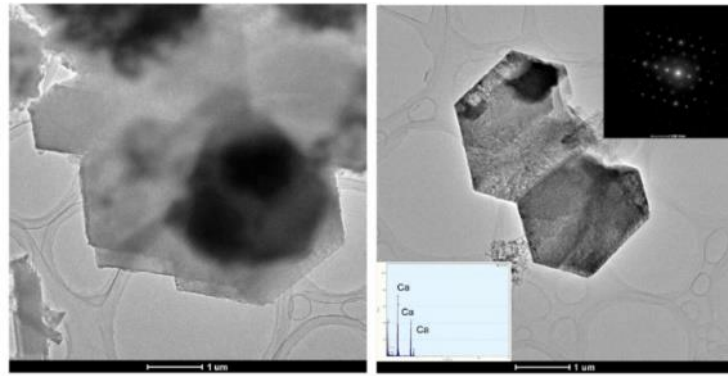
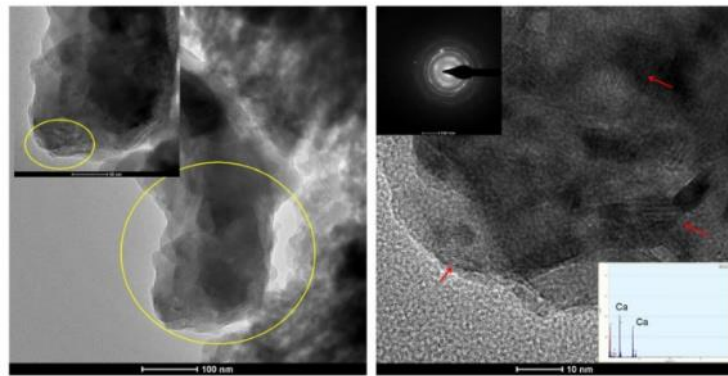


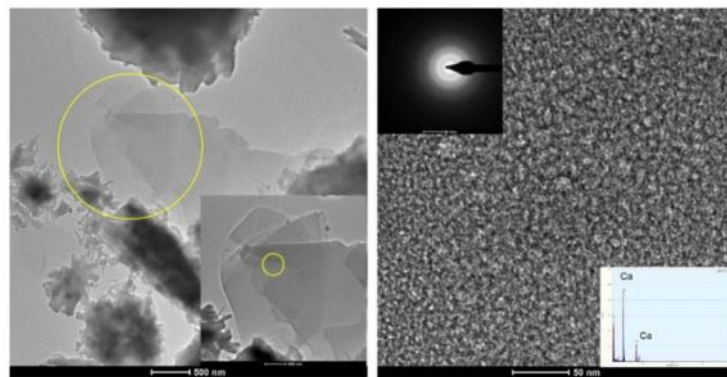
Figure 1.47 –Micrographies MEB de l'effet de la TEA sur la morphologie de la portlandite [75]



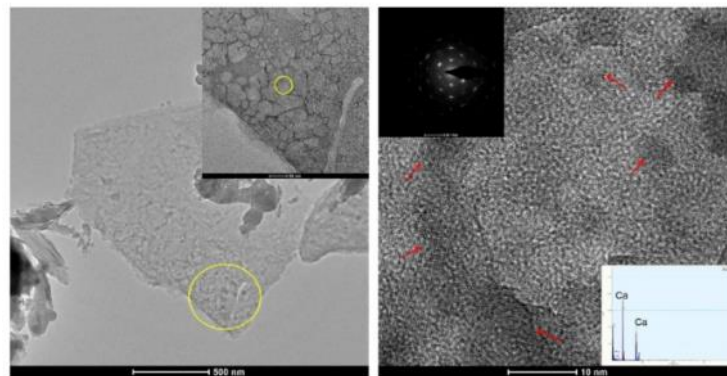
(a) Blank cement paste at time point of A1 (6 h)



(b) Blank cement paste at time point of A2 (13 h)



(c) Cement pastes with 0.3%TEA at time point of B1 (9 h)



(d) Cement pastes with 0.3%TEA at time point of B2 (16 h)

Figure 1.48 - Micrographies MET de l'effet de la TEA sur la morphologie de la portlandite [75]

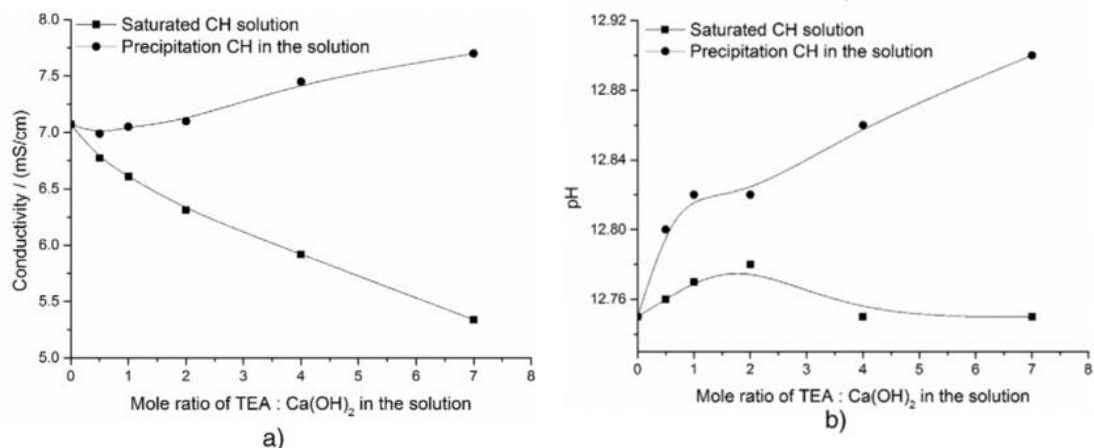


Figure 1.49 - Influences du TEA sur a) la conductivité et b) la valeur pH des solutions saturées de Ca(OH)₂ avec et sans précipité de Ca(OH)₂ [75]

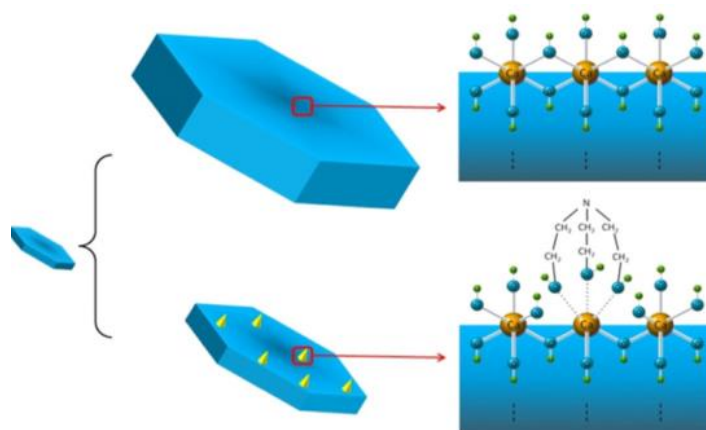


Figure 1.50 - Schéma représentant l'impact de la TEA sur la morphologie de la portlandite par formation de complexe avec les ions calcium (atomes d'oxygène et d'hydrogène respectivement en bleu et vert) [75]

Le dernier point avancé par Y. Zhang et al. [75] sur la formation du complexe TEA-Ca²⁺, également proposé par Z. Xu et al. [73], coïncide avec les résultats de M. Jachiet [1] qui suppose également une formation de complexes entre les amines, TEA et DEIPA, et les ions calcium et fer, ce qui permet d'augmenter la concentration de ces ions au sein du liquide interstitiel en présence de ces deux amines (Figure 1.51).

Echantillon	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	K (mg/L)	Na (mg/L)
Témoin	769	< 0,5	8197	246
TEA	831	124	8327	275
DEIPA	876	138	8469	266

Figure 1.51 - Concentration en calcium, fer, potassium et sodium dans les pâtes de ciment X2 contenant 0,2 %m d'amines à 10 minutes d'hydratation [1]

Comme représenté dans le schéma de Zhang et al. [75] en Figure 1.50, le TEA pourrait peut-être s'adsorber sur les cristaux de portlandite, hypothèse également partagée par Z. Xu et al. [73]. Peu de travaux de la littérature ont étudié ce point. Néanmoins, M. Jachiet [1] a montré pour différentes amines, dont la TEA et la DEIPA à différentes teneurs, qu'à 10 minutes d'hydratation il n'y avait pas d'absorption (cf. Figure 1.52). Toutefois, à 10 minutes d'hydratation, il est possible que la portlandite ne soit pas suffisamment présente pour adsorber les molécules et permettre de mesurer une adsorption, d'autant plus si l'hydratation des silicates est ralentie par la présence de TEA. Gartner et Myers [77] ont également étudié la capacité d'adsorption de la TEA et en fonction du temps d'hydratation. Leurs résultats, en Figure 1.53, montrent une concentration en TEA dans le liquide interstitiel qui diminue dès la première mesure à 0,04 jours (soit à environ 1 heure d'hydratation) et également au cours du temps d'hydratation, ce qui met en évidence de l'adsorption de la TEA sur le système cimentaire. Toutefois, ces essais ont été réalisés en milieu très dilué (E/C=5) et ne sont peut-être pas représentatifs de ce qui se passe dans le système cimentaire à un E/C usuel (généralement entre 0,3 et 0,6).

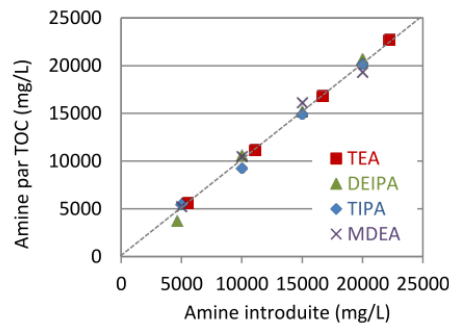


Figure 1.52 - Evaluation de l'adsorption de TEA, TIPA, DEIPA et MDEA à 10 minutes d'hydratation d'un ciment Portland [1]

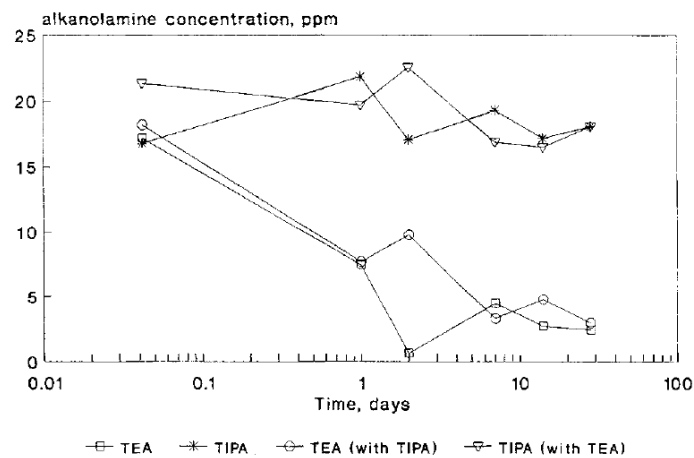


Figure 1.53 - Concentration en TEA et de TIPA dans le liquide interstitiel d'un ciment Portland au cours du temps d'hydratation avec une concentration initiale en amine de 20 ppm (E/C=5) [77]

IV.2.2.Cas des ciments composés

L'impact de la TEA et de la DEIPA sur les additions minérales seules n'est pas étudié dans la littérature. Les deux molécules sont directement étudiées sur des pâtes de ciments composés et les observations sont très similaires à celles de la partie précédente, partie IV.2.1 page 50.

S. Yang et al. [78] ont travaillé sur un ciment composé enrichi à 30 %m en laitier. Les auteurs ont observé, en présence de TEA et de DEIPA à bas dosages (0,01 ; 0,03 et 0,05 %), un rallongement de la période d'induction, marqueur du retard d'hydratation des silicates de calcium. A plus haut dosage (0,1 %), ils constatent, comme précédemment par M. Jachiet [1] sur un système OPC (Figure 1.46), une inversion de l'ordre d'apparition des pics de réaction (Figure 1.54).

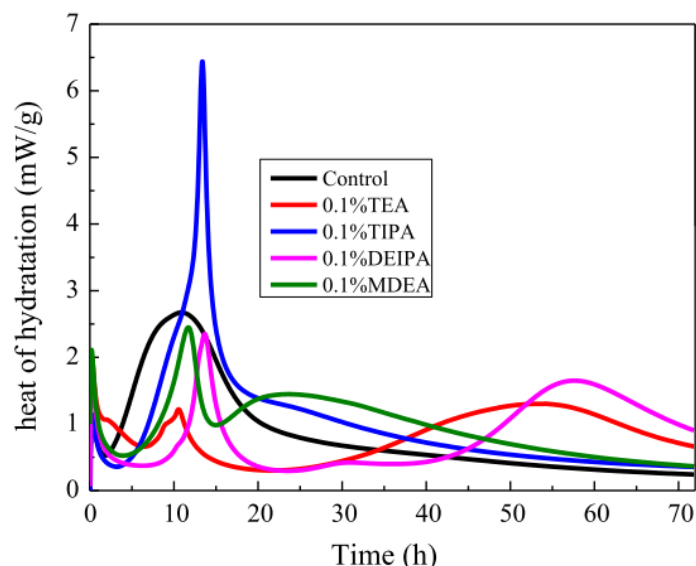


Figure 1.54 - Flux de chaleur d'hydratation d'un ciment au laitier adjuvanté à 0,1 %m en TEA, TIPA, DEIPA et MDEA [78]

Selon les suivis des teneurs en phases anhydres, S. Yang et al. [78] pensent que ces amines semblent accélérer l'hydratation de C_3S et C_2S qui sont en proportions inférieures par rapport au système témoin à chaque échéance (3, 7 et 28 jours) (Figure 1.55). Inversement, la teneur en portlandite est inférieure, résultats confirmés par les auteurs par ATG. Selon eux, les alcanolamines qu'ils ont étudiées, dont la TEA et la DEIPA, favorisent l'hydratation du laitier qui se traduit alors par la consommation de CH. Toutefois, cette consommation reste faible (1 à 2 %m à 3 jours). Par ailleurs, ces teneurs plus basses peuvent également être aussi dues à l'altération de la formation de cet hydrate en présence d'amines comme l'ont montré S. Xu et al. [73]. Les deux

molécules pourraient alors améliorer la cinétique de dissolution des phases silicates comme celle des aluminates de calcium, mais ralentir la précipitation de la portlandite sans effet avéré sur l'hydratation du laitier.

Mineral content (%)	Control	TEA	TIPA	DEIPA	MDEA
C ₃ S	12.38	10.34	11.62	10.98	10.49
C ₂ S	13.08	12.19	11.04	10.84	12.47
Portlandite	7.91	6.95	6.56	7.05	7.07

a) 3 jours

Mineral content (%)	Control	TEA	TIPA	DEIPA	MDEA
C ₃ S	11.37	10.11	10.97	10.18	10.62
C ₂ S	12.27	11.05	11.61	10.34	11.42
Portlandite	8.17	7.31	7.38	7.05	7.43

b) 7 jours

Mineral content (%)	Control	TEA	TIPA	DEIPA	MDEA
C ₃ S	9.37	9.24	9.01	8.46	8.12
C ₂ S	11.35	9.97	10.69	9.68	10.38
Portlandite	8.26	7.64	7.32	7.94	7.63

c) 28 jours

Figure 1.55 - Proportions de C₃S, C₂S et CH déterminées par quantification Rietveld d'analyse DRX sur pâte de ciment enrichi à 30 %m en laitier [78]

Concernant les phases aluminates de calcium, les auteurs ont observé une accélération de la réactivité des aluminates avec une augmentation d'intensité du pic caractéristique de l'ettringite (Figure 1.56), et donc de sa teneur. Toutefois, l'intensité du pic d'ettringite présenté en Figure 1.56 est anormalement faible. Cela peut être dû au procédé d'arrêt d'hydratation cependant ce dernier n'a pas été précisé par les auteurs.

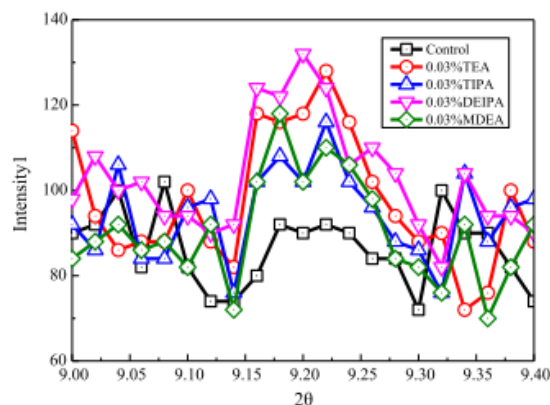


Figure 1.56 - Intensité d'un pic caractéristique de l'ettringite pour des systèmes cimentaires hydratés à 3 jours [78]

Précédemment dans le cas du ciment Portland, il a été vu que la TEA accélère l'hydratation des C_3A et donc la formation d'ettringite. Cependant, elle retarde aussi l'hydratation des silicates de calcium en ralentissant la formation de portlandite ce qui pourrait altérer la réactivité pouzzolanique de la cendre volante. C. Lee et al. [79] ont étudié les effets de la TEA sur la proportion d'ettringite et de portlandite au cours de l'hydratation de leur système cimentaire composé à 40 %m de cendre volante à faible teneur en calcium (Figure 1.57). A court terme (1 jour), la quantité d'ettringite est plus importante en présence de TEA. Cela correspond bien à l'effet à court terme de la TEA identifié précédemment dans le cas du ciment Portland. Ensuite à partir de 7 jours, le taux en ettringite devient similaire à celui du système non adjuvanté. L'effet de la TEA est particulièrement présent à court terme. Concernant la portlandite, elle augmente progressivement à chaque échéance dans le cas du ciment Portland. Pour le ciment enrichi en cendre volante, le taux de portlandite reste très bas ce qui est dû à la réactivité pouzzolanique de l'ajout cimentaire. La présence de TEA semble peu affecter la teneur à court et moyen terme (1 et 7 jours) de cet hydrate, toutefois à 28 jours, la teneur en portlandite diminue davantage en présence de TEA. Cela pourrait probablement provenir de l'accélération de la réactivité pouzzolanique des cendres volantes par la TEA.

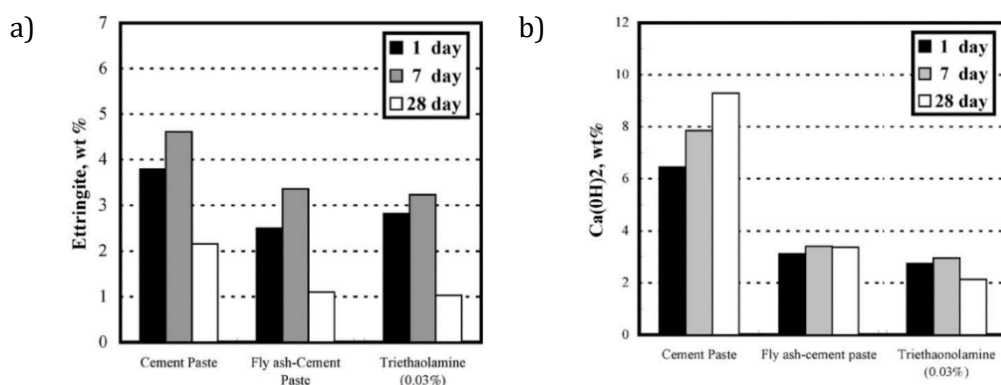


Figure 1.57 – Impact de la TEA et de 40 %m d'addition de cendre volante sur la quantité a) d'ettringite et b) de portlandite formées dans un ciment OPC, enrichi à 40 % en cendre volante [79]

Pour les deux molécules, les effets observés sur les ciments composés sont principalement les mêmes que ceux constatés précédemment sur ciment Portland. Toutefois dans le cas de la TEA, il semblerait que cette dernière améliore l'hydratation du laitier et de la cendre volante due à la plus faible proportion de portlandite dans le milieu.

IV.3. Effets identifiés sur l'état granulaire et la stabilité physico-chimique

Peu de travaux de la littérature traitent de l'étude des phénomènes granulaire et physico-chimiques pour les systèmes accélérateurs à l'exception de l'étude de M. Jachiet [1]. L'auteure a étudié le comportement rhéologique, la stabilité physico-chimique et l'état de granulaire de dispersion à l'état frais de pâte de ciment OPC en présence différentes amines. Concernant le comportement rhéologique à jeune âge, plus le dosage en TEA ou DEIPA est important, plus la contrainte seuil de la pâte semble augmenter (Figure 1.58). Cela est probablement dû à l'augmentation de formation d'ettringite qui confère davantage de résistance au système, augmentant ainsi sa viscosité. Il en est de même avec la stabilité physico-chimique. Plus le dosage en amine est élevé, plus le système est stable et moins il sédimente (cf. l'illustration des colonnes de sédimentation en Figure 1.59).

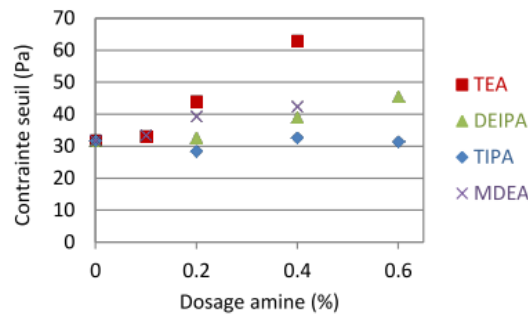


Figure 1.58 – Contrainte seuil de pâtes de d'OPC avec différents dosages en amine à 5 minutes d'hydratation [1]

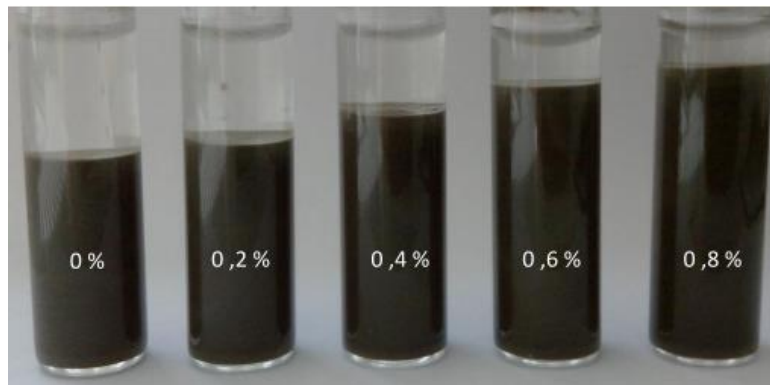


Figure 1.59 – Aspect visuel des colonnes de sédimentation pour différents dosage en TEA dans une pâte de ciment d'un OPC (E/L = 1,58) après 30 minutes de sédimentation [1]

Concernant les caractéristiques granulaires de la pâte, M. Jachiet [1] constate qu'en présence d'amines (5 %m) il y a beaucoup moins d'agglomérats et davantage de fines visibles. Elle explique que ces amines ont un effet dispersant ce qui explique également la meilleure stabilité observée en Figure 1.59. Toutefois, cela pourrait également être le résultat des aluminates de

calcium qui se seraient dissous plus vite (diminution des agglomérats) et forment davantage d'ettringite (augmentation des fines) car les dosages en amines sont très élevés (supérieurs à 0,1 %m).

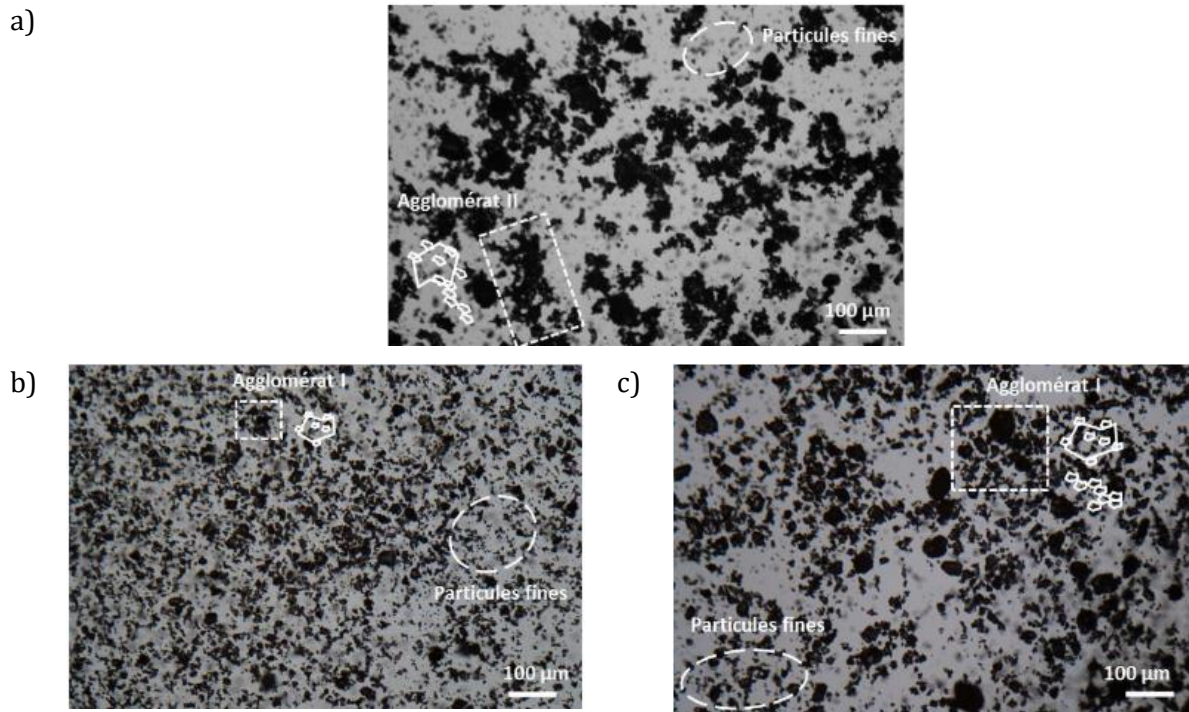


Figure 1.60 – Micrographies optiques des pâtes de ciment d’OPC diluées a) Témoin b) TEA et c) DEIPA [1]

IV.4. Effets identifiés sur les propriétés mécaniques

IV.4.1. Cas du ciment Portland

Y. Zhang et al. [80] ont évalué la résistance à la compression sur des pâtes de ciment Portland à différents dosages en TEA (0 ; 0,03 ; 0,10 ; et 1,00 %m, voir Figure 1.61). Les pâtes de ciment dont les dosages sont plus faibles présentent, jusqu’à 7 jours, des résultats de résistance à la compression plus élevés que le système témoin non adjuvanté. Puis, à l’âge de 28 jours, les performances mécaniques sont équivalentes. La TEA permet donc d’accélérer les résistances à court terme. Il faut tout de même noter que les augmentations en résistances restent faibles et quasiment comprises dans la barre d’erreur. A haut dosage en TEA, 1,00 %m, une importante perte de résistance est observée. Bien que la résistance mécanique de ce système augmente de nouveau à 7 jours, elle est toujours inférieure à celle des autres systèmes à 28 jours. C’est l’effet retard de la TEA à haut dosage (1,00 %m en Figure 1.61).

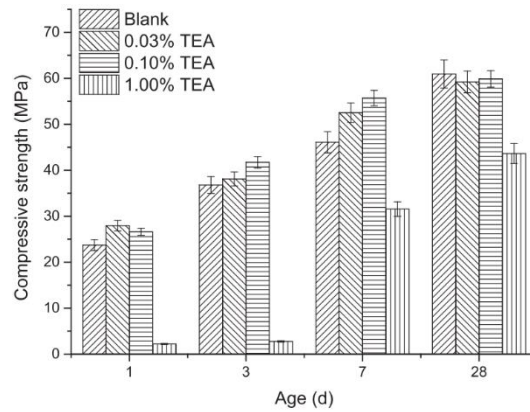


Figure 1.61 - Performance mécanique des pâtes de ciment avec différents teneurs de TEA [80]

Ces résultats sont confirmés à l'échelle mortier par ceux de M. Jachiet [1] en Figure 1.62, où il y a une augmentation des performances à 7 jours en présence de TEA (environ 5 MPa) qui n'est ensuite plus visible à 28 jours. L'auteur constate également une diminution de la taille des pores à 1 et 7 jours d'hydratation en présence de TEA. Puis à 28 jours, le système témoin non adjuvanté présente une porosité plus fine qu'avec le système avec TEA, en accord avec les résultats en résistance mécanique à la compression observés par l'auteur.

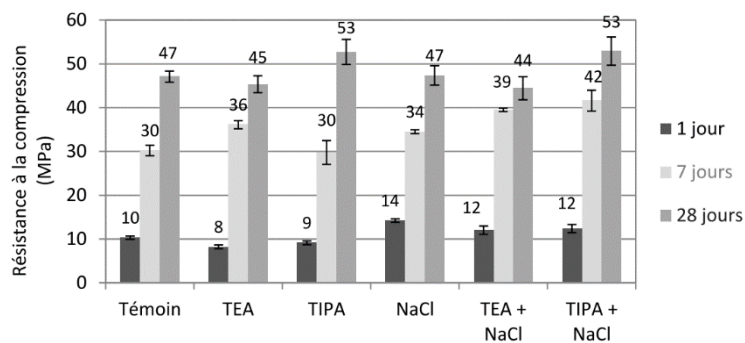


Figure 1.62 - Résistance à la compression des mortiers normalisés de ciment Portland avec différentes combinaisons d'accélérateurs à 1, 7 et 28 jours à 0,2 %m en amines et 0,5 %m en sels

[1]

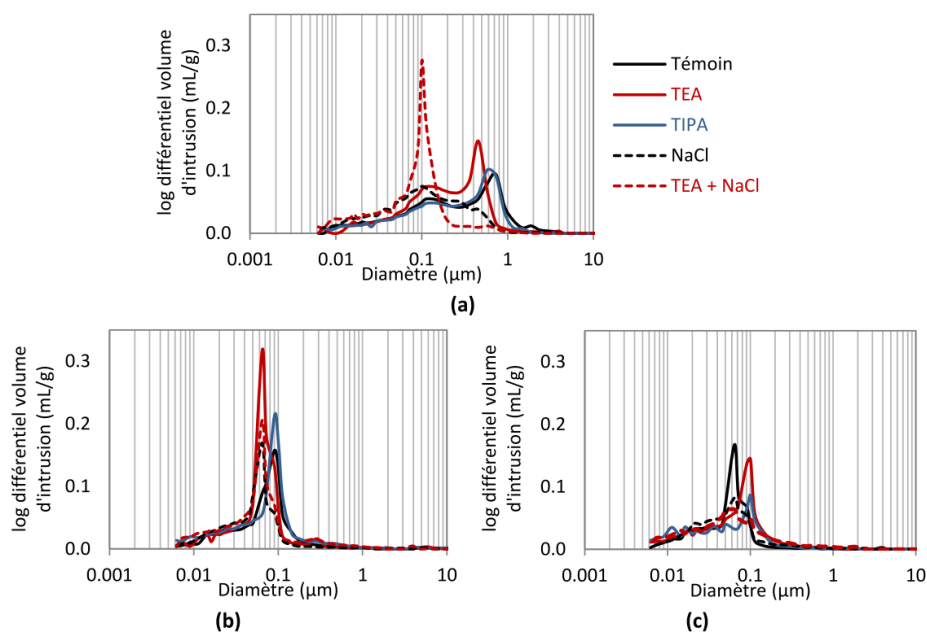


Figure 1.63 - Distribution de taille de pores dans les mortiers normalisés de ciment Portland avec 0,2 %m d'amine et 0,5 %m de sels à (a) 1, (b) 7 et (c) 28 jours [1]

Les effets de la DEIPA sur un système OPC ont été comparés à ceux de la TEA par Z. Xu et al. [73] (Tableau 1.7). Comme constaté précédemment, la TEA augmente les résistances à la compression à jeune âge, visible jusqu' à 7 jours. Pour la DEIPA, l'augmentation est visible dès 1 jour et reste supérieure ou équivalente à celle du système témoin non adjuvanté respectivement pour les dosages à 0,02 et 0,04 %m, jusqu'à 28 jours. En revanche, une perte en résistance en compression est observée à plus long terme, à partir de 28 pour la TEA et 56 jours pour la DEIPA à 0,04%*m*. La DEIPA semble donc présenter un dosage optimal à 0,02 %*m* concernant les gains en résistances mécaniques à la compression.

Tableau 1.7 - Comparaison des résistances mécaniques en compression d'un OPC avec TEA et DEIPA [73]

Alkanolamines	Dosage/%	Compressive strength/MPa				
		1 d	3 d	7 d	28 d	56 d
Blank	0	21.85	40.36	51.93	68.97	74.28
TEA	0.02	22.26	41.87	50.55	65.02	65.84
	0.04	21.28	41.69	51.36	66.34	70.93
DEIPA	0.02	23.85	42.14	54.9	70.68	78.73
	0.04	21.63	39.91	51.75	68.99	72.02

L'action de la TEA sur les propriétés mécaniques semble être bénéfique à très court terme, probablement due à son fort impact sur l'accélération des phases aluminates de calcium. Au contraire, la DEIPA qui semble avoir des effets similaires sur la réactivité mais plus modérés semble apporter un gain plus durable au cours du temps d'hydratation. Néanmoins les gains en

résistances sont peu marqués à l'échelle du système OPC ce qui sera probablement différent à l'échelle des ciments composés.

IV.4.2.Cas des ciments composés

Dans le cas d'un ciment enrichi en laitier (30 %m), S. Yang et al. [78] observent le gain en performance du système avec TEA et DEIPA par rapport au système non adjuvanté (Figure 1.64). Un gain est observé dès trois jours et continue d'augmenter à chaque échéance (jusqu'à 28 jours). D'après leurs résultats, la présence d'amines accélère l'hydratation du clinker et du laitier ce qui conduit également à un rétrécissement de la taille des pores observés par MIP (Figure 1.65), effet particulièrement prononcé dans le cas de la TEA et de la DEIPA.

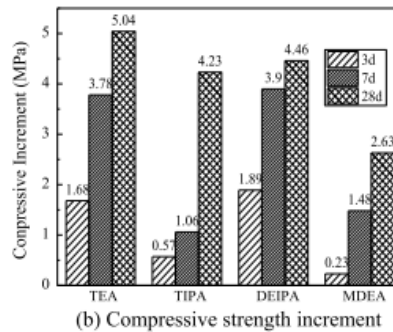


Figure 1.64 - Gains en résistances mécaniques en compression dans un système cimentaire enrichi à 30 %m en laitier (0,03% en amine) par rapport au système témoin non adjuvanté [78]

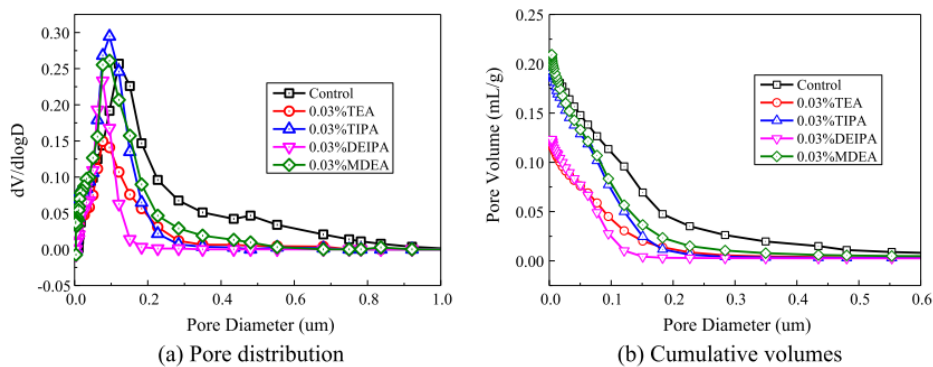


Figure 1.65 - Profils des pores de ciments au laitier hydraté à 3 jours [78]

Par observation au MEB, S. Yang et al. [78] constatent des morphologies différentes pour les hydrates formés en présences d'amines. A 3 jours et 28 jours d'hydratation, le système témoin sans amine présente des C-S-H ayant une structure granuleuse pouvant former des blocs indépendants (Figure 1.66). Pour les systèmes adjuvantés (en TEA et DEIPA), les C-S-H présentent une structure large et sphérique connectée en réseau, ce qui peut être à l'origine des gains de résistances mécaniques des systèmes adjuvantés.

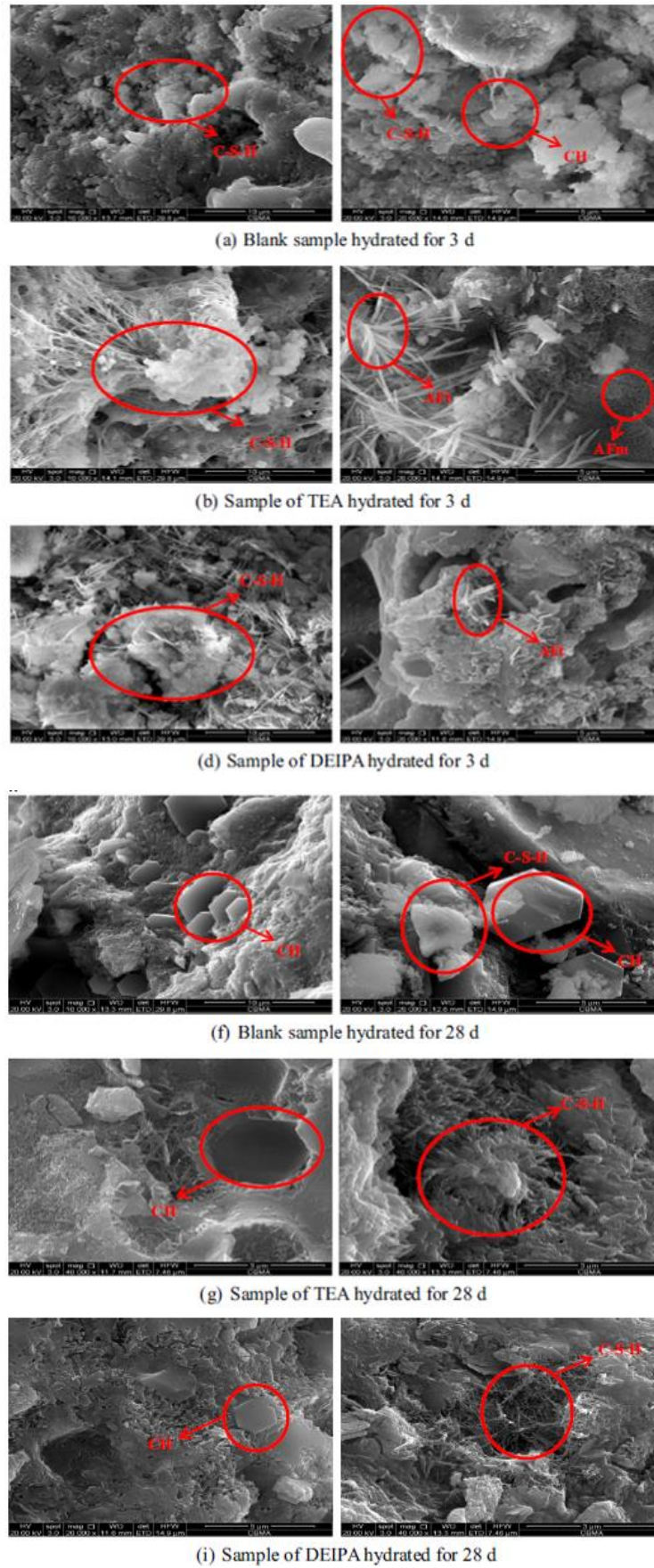


Figure 1.66 - Observations MEB des hydrates à 3 et 28 jours dans un ciment au laitier non adjuvanté, avec TEA et DEIPA à 0,03% m (E/C=0.35) [78]

La TEA et la DEIPA améliorent les performances mécaniques dès le jeune âge du ciment Portland et des ciments composés en impactant la morphologie des hydrates et en diminuant la porosité. Dans le cas du ciment Portland, cette augmentation des performances mécaniques n'est valable qu'à très jeune âge (7 jours) avant que les performances mécaniques redeviennent égales à celui du système non adjuvanté. Pour les ciments composés, l'amélioration des performances mécaniques due à ces amines semble continuer d'augmenter même au-delà de 7 jours d'hydratation, mais les gains restent faibles (de l'ordre de 5 MPa). Cela peut être dû à leur impact sur la morphologie du système (porosité) ou l'augmentation de la réactivité des additions minérales.

Conclusion

La recherche bibliographique réalisée a permis d'identifier les différents processus d'hydratation du ciment Portland ainsi que les différents paramètres clés, tel que le gypse, pouvant influencer sur cette réactivité. Ce chapitre a pu mettre en lumière les intérêts et les différents impacts des additions minérales cimentaires (calcaire, laitier et cendre volante) sur ce système, afin de comprendre les comportements physico-chimiques et réactionnels des ciments composés. Enfin, un état des lieux des différents effets accélérateurs de la TEA et de la DEIPA sur ciment Portland et ciments composés a été réalisé. Différents modes d'action ont été identifiés et regroupés en Figure 1.67.

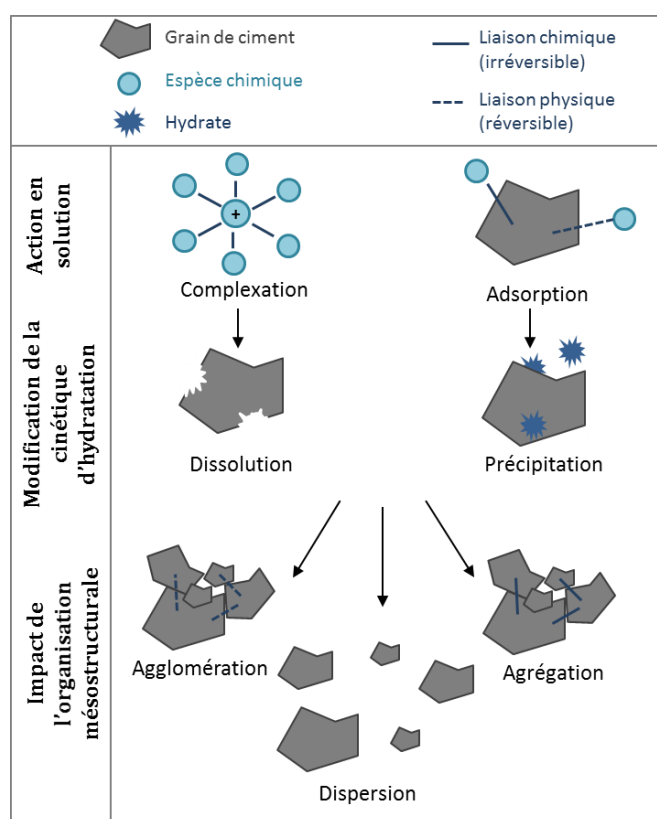


Figure 1.67 – Représentation schématique des différents modes d'action des amines adapté de [1]

Parmi les travaux de la littérature portant sur l'influence des amines sur les pâtes de ciment, ceux de M. Jachiet [1] ont notamment permis d'éclaircir les mécanismes d'action et d'avoir une meilleure compréhension de la réactivité et des paramètres physico-chimiques de ces systèmes. L'objectif de nos travaux est donc, sur cette base de connaissances, d'identifier les modes d'action de ces systèmes au sein de ciments composés enrichies calcaire, laitier et cendre volante en corrélant la réactivité chimique (équilibres de dissolution-précipitation, évolution de la composition du liquide interstitiel, cinétique de réaction, ...) aux phénomènes physico-chimiques (effet de l'état de surface et de la surface développée, phénomènes d'agglomération et

de dispersion, ...), une démarche peu usuelle dans la littérature. Après avoir étudié les effets respectifs de ces trois additions minérales (calcaire, laitier et cendre volante), les effets des deux molécules accélératrices (TEA et DEIPA) ont été identifiés sur ces ciments composés.

Chapitre 2 : Matériaux et méthodes

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	71
Introduction	72
I. Matériaux.....	73
<i>I.1. Ciments et additions minérales.....</i>	<i>73</i>
I.1.1. Optimisation du sulfatage.....	75
<i>I.2. Molécules d'adjuvantation : TEA et DEIPA.....</i>	<i>80</i>
II. Méthodes.....	80
<i>II.1. Préparations et caractérisations des poudres.....</i>	<i>80</i>
II.1.1. Préparation et conservation des poudres	80
II.1.2. Formulations des systèmes cimentaires	81
II.1.3. Caractérisations granulaires.....	82
II.1.4. Caractéristiques chimiques, physico-chimiques et minéralogiques.....	85
<i>II.2. Réalisations des pâtes cimentaires et des mortiers</i>	<i>91</i>
II.2.1. Mise en œuvre des pâtes de matériaux cimentaires	91
II.2.2. Arrêt d'hydratation de ciment	93
II.2.3. Conception des mortiers	93
<i>II.3. Caractérisations des pâtes cimentaires et des mortiers.....</i>	<i>93</i>
II.3.1. Caractérisations granulaires de la pâte	93
II.3.2. Détermination du taux d'amines dans le liquide interstitiel.....	95
II.3.3. Evolution des concentrations en solution	97
II.3.4. Etude de la stabilité de la pâte	99
II.3.5. Suivi de la cinétique d'hydratation	100
II.3.6. Evaluation des performances mécaniques à l'échelle mortier	103
<i>II.4. Synthèses d'hydrates</i>	<i>104</i>
II.4.1. Ettringite synthétique.....	104
II.4.2. Portlandite synthétique	105

Introduction

Pour réaliser la partie expérimentale de cette thèse, une approche multi-échelle a été adoptée. A chaque échéance étudiée, les caractéristiques granulaires du système ainsi que les propriétés chimiques observées ont été comparées et corrélées, pour ensuite évaluer leurs influences sur les propriétés mécaniques de mortiers. Pour cela, les systèmes cimentaires ont été étudiés à différentes échéances : court-terme (dès les premières minutes d'hydratation, jusqu'à 2 jours), moyen terme (jusqu'à 7 jours) et long terme (au-delà de 28 jours). Cette démarche a ainsi permis d'identifier et comprendre chaque étape clé du matériau cimentaire et de son hydratation afin de mettre en évidence les effets des additions minérales étudiées et les principaux modes d'action des molécules accélératrices choisies (TEA et DEIPA). La Figure 2.1 représente schématiquement la démarche expérimentale choisie pour cette thèse.

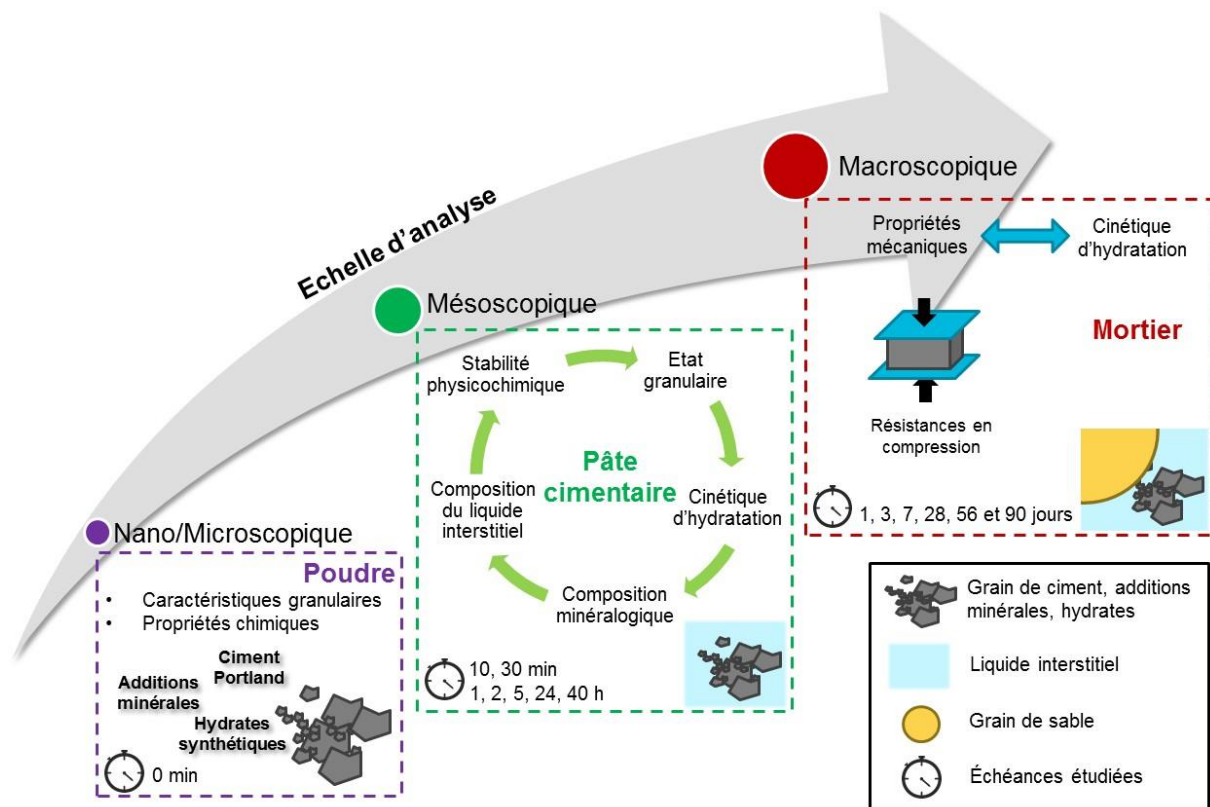


Figure 2.1 – Représentation schématique de la démarche expérimentale avec les différentes analyses réalisées à chaque échelle granulaire

I. Matériaux

I.1. Ciments et additions minérales

Un clinker, un sulfate de calcium, un calcaire, un laitier de haut fourneau et une cendre volante (matériaux fournis par l'entreprise CHRYSO) ont été utilisés comme matières premières pour la réalisation des systèmes cimentaires. Tous ces matériaux, hormis la cendre volante, ont été broyés individuellement par un prestataire (société SD-Tech à Alès) dans un broyeur à boulets sans agent de mouture afin de ne pas interférer avec les effets des molécules accélératrices étudiées.

Les caractéristiques granulométriques cibles étaient un diamètre maximum de 100 μm avec un diamètre moyen de 10 μm , afin que les matériaux puissent avoir des distributions granulométriques similaires (mélange facilité et impacts granulaires comparables).

Après réception, il a été constaté que le calcaire et le laitier contenaient des particules de diamètre supérieur à celui défini comme valeur maximale (100 μm), voir Figure 2.2 et Figure 2.3. La proportion de ces objets était de 15,4 %m pour le calcaire et de 2,2 %m pour le laitier. Ces pourcentages ont été déterminés par tamisage manuel au pinceau à 100 μm . Par la suite, ces deux matériaux ont été tamisés au laboratoire à 100 μm avec deux tamiseuses à vibration : une tamiseuse de laboratoire pour le laitier et une tamiseuse de calibre industriel pour le calcaire.

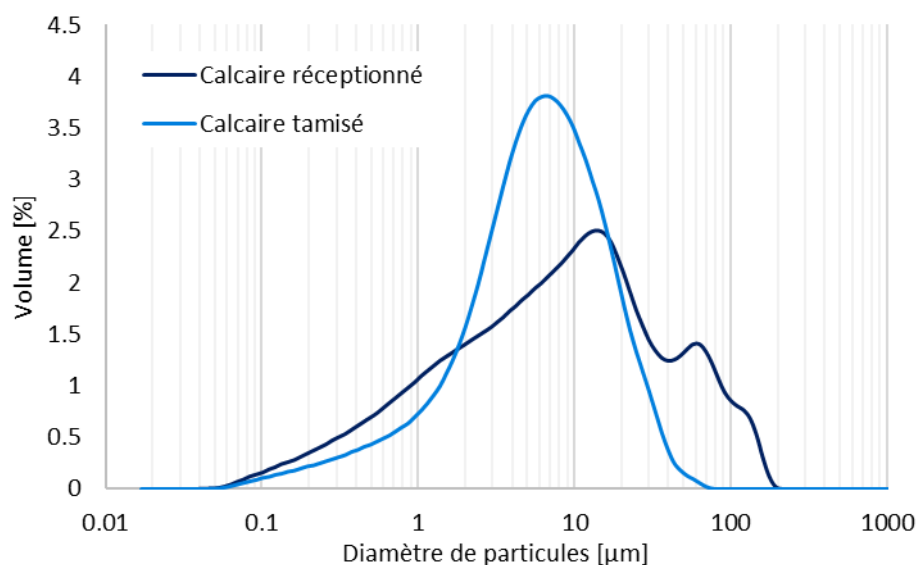


Figure 2.2 - Distributions granulométriques dans l'isopropanol de la poudre du calcaire réceptionné et après tamisage, mesurées au granulomètre laser LS 13320 Beckman Coulter (partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction utilisée : 1,65 et 0,1)

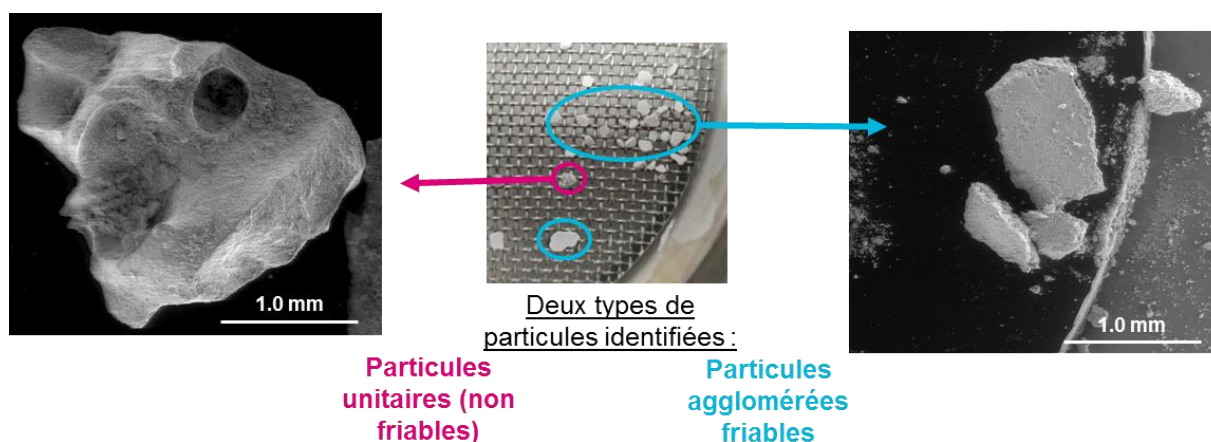


Figure 2.3 – Mise en évidence de grosses particules contenues dans le laitier broyé réceptionné par tamisage manuel (diamètre d'ouverture 1 mm) et par microscopie électronique à balayage

Dans le cas du laitier, deux lots de granulométrie différente ont été utilisés pour ce même matériau. Le deuxième lot a été passé au broyeur à jet d'air et non au broyeur à boulet afin de respecter la consigne d'un d_{\max} de 100 μm . Il n'a donc pas eu besoin d'être tamisé et présente une granulométrie différente du premier lot tamisé. Le second lot n'a été utilisé que pour la campagne d'essais à l'échelle mortier (hors étude d'optimisation du sulfatage). L'étude du liquide interstitiel de pâtes de ciment a, quant à elle, été réalisée indifféremment avec les deux lots.

La préparation des poudres de ciments a été réalisée en laboratoire. Le clinker et le sulfate de calcium ont été mélangés, respectivement dans les proportions de 95 et 5 %m, pour obtenir le système de référence noté OPC. Ce dosage en sulfate de calcium a été choisi après une étude d'optimisation du sulfatage réalisée par suivi de la chaleur cumulée dégagée à 24 heures et des performances mécaniques à 2 et 28 jours (cf. partie I.1.1). Les ciments composés enrichis en calcaire, laitier et cendre volante (respectivement notés OPC-L, OPC-S et OPC-FA) ont été préparés en mélangeant 40 %m de ces matériaux avec les proportions de clinker et de sulfate de calcium représentant 60 %m d'OPC, soit 57 %m de clinker et 3 %m de sulfate de calcium. Ces teneurs ont été choisies car elles sont proches des valeurs limites de substitution définies par la norme NF EN 197-1 (cf. Annexe B) pour les ciments CEM II (jusqu'à 35 %m de substitution), pour les ciments CEM III (de 36 à 95 %m de substitution en laitier de haut fourneau) et les ciments CEM IV (de 11 à 55 %m de substitution de fumée de silice, pouzzolane ou cendre volante). Ainsi les résultats obtenus pourront être représentatifs d'une large gamme de ciments.

I.1.1. Optimisation du sulfatage

Le sulfatage vise à contrôler la cinétique d'hydratation de la phase aluminat de calcium. L'optimum de sulfatage peut être défini selon l'évolution de la résistance mécanique à la compression en fonction de la teneur en sulfate ou encore l'évolution de la stabilité volumique. Selon les propriétés regardées et les conditions telles que l'âge d'hydratation, cet optimum peut ne pas être le même d'où la difficulté de définir précisément cet optimum de sulfatage [81]. Les principaux paramètres qui conditionnent cet optimum sont la teneur en C_3A , la finesse et la teneur en alcalins, mais leur connaissance ne suffit pas à elle seule pour pouvoir déterminer quantitativement cet optimum. Un optimum en sulfatage peut être déterminé par l'étude du flux de chaleur d'hydratation par microcalorimétrie isotherme. En effet, L, Wadsö et al, [82] ont montré que la chaleur cumulée à 24 heures tend vers un optimum en gypsage similaire à celui des propriétés de résistance mécanique en compression à 24 heures. Il a été choisi pour cette étude de baser cet optimum sur la chaleur cumulée à 24 heures avec un dosage en source de sulfate de calcium variant de 2 à 7 %m soit de 0,98 à 3,61 %($mSO_3/mClinker$) (la teneur en SO_3 de la source de sulfate de calcium déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X est de 48,0 %m SO_3 , cf. Chapitre 3 Tableau 3.21 page 136) par rapport à la quantité de clinker. Il est à noter que la norme NF EN 197-1 limite la teneur en SO_3 à 3,5 %m pour un OPC. L'étude de l'optimum a également été réalisée par mesure des résistances mécaniques à 2 et 28 jours à l'échelle mortier. L'ensemble des résultats est présenté en Figure 2.4. A court terme (1 et 2 jours), les évolutions avec la teneur en gypse de la chaleur cumulée à 24 heures et de la résistance à la compression à 2 jours sont similaires. Nous pouvons observer un plateau qui débute à environ 2,5 %($mSO_3/mClinker$) soit 5 %m de sulfate dans la formulation de l'OPC. Le dosage en sulfates de calcium a donc été fixé à 5 % (soit 2,53 %($mSO_3/mClinker$)) car il s'agit du dosage minimal permettant d'optimiser les deux propriétés étudiées. Cependant à 28 jours, aucun optimum ne semble se distinguer sur la gamme de teneur en sulfate étudiée.

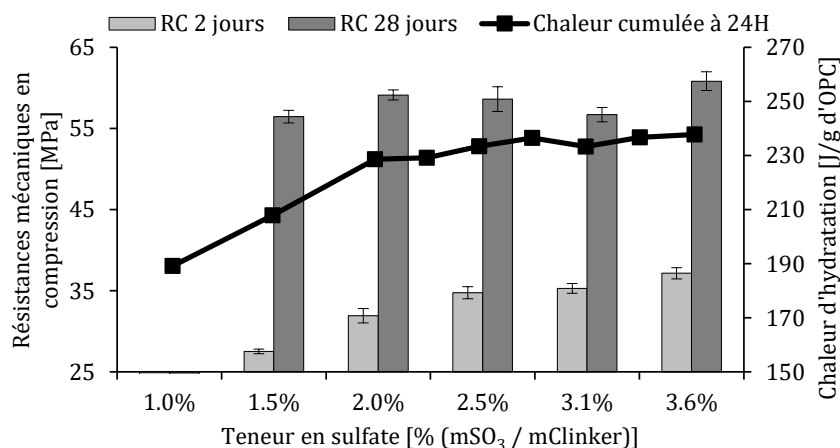


Figure 2.4 – Optimisation du sulfatage par étude de la chaleur cumulée et évaluation des performances mécaniques en compression sur le système OPC

Une autre méthode proposée par W. Lerch [28] et également décrite [31], [82] consiste à déterminer un optimum de sulfate à partir de la position du pic de chaleur associé à la déplétion en sulfates par rapport au pic principal. Selon P. Sandberg [31], l'optimum se situe lorsque le pic associé à la déplétion en sulfate se trouve au moins deux heures après le pic principal.

Une augmentation du dosage en sulfates devrait être visible par un décalage vers la droite du pic caractéristique des aluminates de calcium [31]. Cependant, d'après les résultats obtenus (cf. Figure 2.5) ce pic n'est pas visible dans le cas de l'OPC étudié en raison de la forte teneur en alite (cf. Chapitre 3 Tableau 3.22 partie I.6.2 page 136). Néanmoins, il est possible de constater qu'avant un sulfatage à 2,53 % (mSO₃/mClinker) le pic principal de chacune des courbes se termine beaucoup plus tôt. Ce rallongement de la largeur du pic principal correspond au décalage du pic caractéristique des aluminates de calcium. Les flux de chaleur des systèmes enrichis à 2,53 et 3,06 % (mSO₃/mClinker) sont très proches et les courbes sont quasiment superposées. Au-delà de ces dosages, à 3,61 % (mSO₃/mClinker), il y a un léger rallongement de la période d'induction avec une augmentation de l'intensité du pic principal. Au niveau de la chaleur cumulée vers 30 heures, ce système a une chaleur cumulée supérieure mais légèrement inférieure durant les premières heures d'hydratation (avant 10 heures). Ces écarts entre les différents teneurs sont très minimes et insuffisants pour identifier clairement l'optimum de sulfatage rendant indispensable l'étude complémentaire des résistances mécaniques à la compression à 2 et 28 jours.

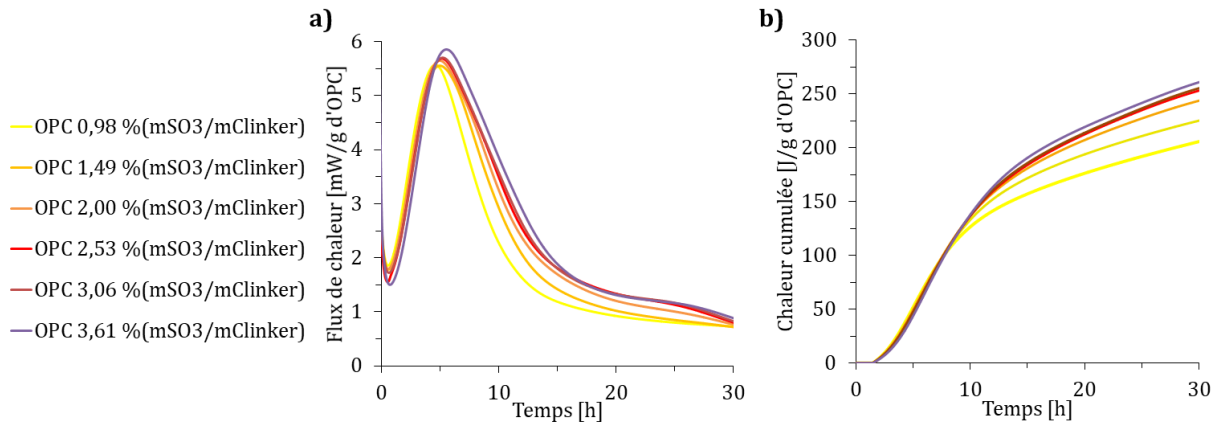


Figure 2.5 – Optimisation du sulfatage de l'OPC par étude a) du flux de chaleur dégagée et b) de la chaleur cumulée

La substitution du ciment Portland par des ajouts minéraux peut modifier l'optimum de sulfatage. D'une part, par apport d'aluminium dans le milieu pouvant participer à la réactivité des aluminates de calcium [83], [84] ou également par effet filler augmentant la quantité de nucléi de C-S-H et ainsi la teneur de sulfates adsorbés [85], [86]. La cinétique de consommation des sulfates est modifiée impactant la position du pic des aluminates de calcium. L'effet des additions minérales choisies pour ces travaux a été vérifié par une étude similaire à celle effectuée sur le système OPC. Afin de comparer ces résultats à ceux de l'OPC et d'en déduire si les additions minérales modifient ou non cet optimum, l'étude a été réalisée à iso-dosage en sulfates de calcium par rapport à la quantité de clinker présente (cf. Figure 2.6).

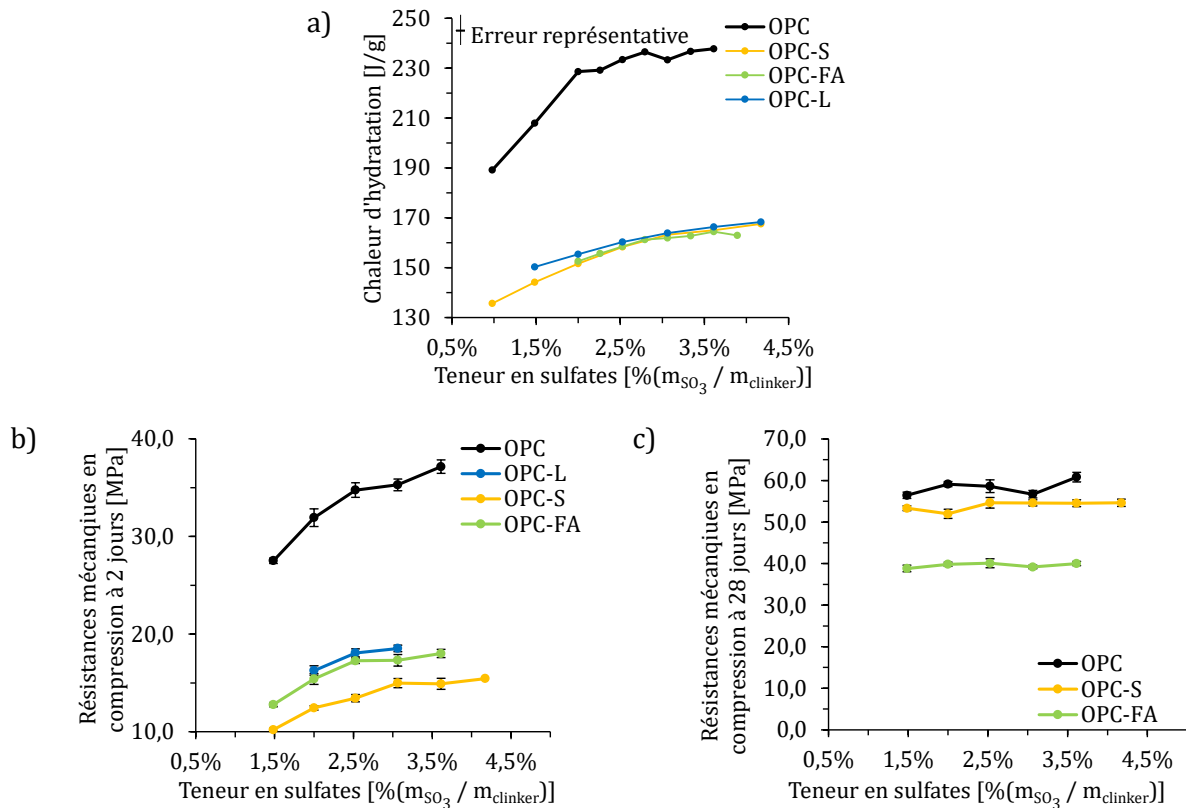


Figure 2.6 - Impact du calcaire (L), du laitier (S) et de la cendre volante (FA) sur l'optimum de sulfatage déterminée par a) la chaleur cumulée à 24 h (erreur représentative de ± 0,12 J/g) et les résistances mécaniques en compression à b) 2 jours et c) 28 jours

Pour les ciments composés, les résultats de chaleur cumulée (cf. Figure 2.6-a) ne présentent pas de dosage optimal distinct avec néanmoins une rupture de pente peu marquée aux alentours de 2,5 et 3 % (m_{SO₃}/mClinker). Pour les résistances mécaniques en compression à 2 jours (cf. Figure 2.6-b), un optimum commun à celui de l'OPC est visible pour les systèmes OPC-L et OPC-FA. Dans le cas de l'OPC-S, l'addition de laitier semble légèrement décaler cet optimum vers un dosage plus élevé à 3 % (m_{SO₃}/mClinker). A 28 jours (Figure 2.6-c), aucun optimum ne se distingue pour les trois systèmes étudiés (OPC, OPC-S et OPC-FA). Ainsi les additions minérales ne semblent pas impacter de façon importante l'optimum de sulfatage.

Sur les modifications du flux de chaleur (Figure 2.7, Figure 2.8, Figure 2.9), les observations sont les mêmes que pour l'OPC avec un élargissement du pic principal qui indique un décalage du pic des aluminates de calcium avec l'augmentation du dosage en sulfate. Toutefois, un épaulement caractéristique du pic des aluminates de calcium est visible sur le système OPC-FA à partir de 10 heures d'hydratation pour les bas dosages en sulfate. Cela souligne un effet de la cendre volante sur la réactivité des aluminates de calcium (cf. Chapitre 4) mais ne modifie pas les valeurs de l'optimum déterminées à partir de 24 heures précédemment.

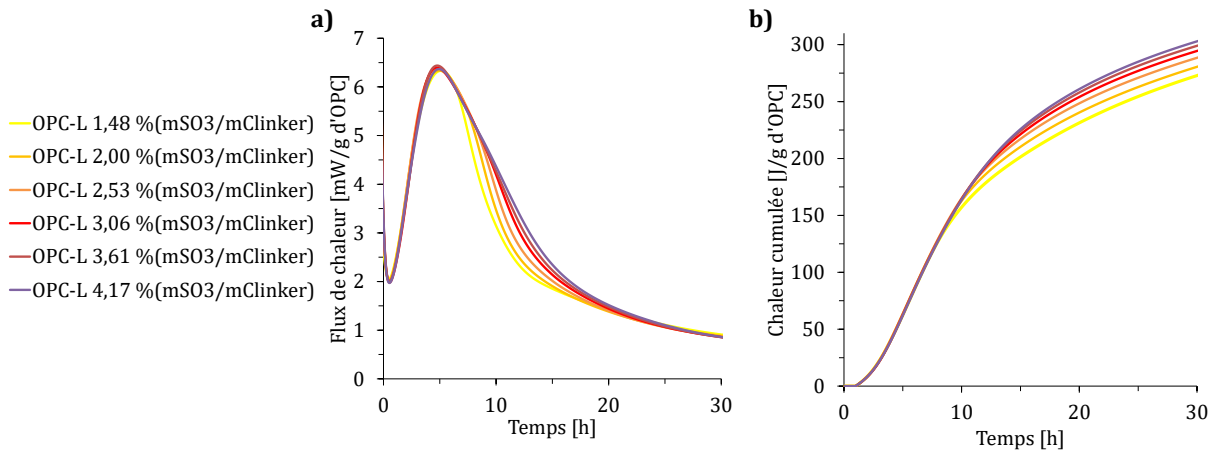


Figure 2.7 - Effet du sulfatage sur l'OPC-L enrichi en calcaire sur a) le flux de chaleur dégagée et b) la chaleur cumulée

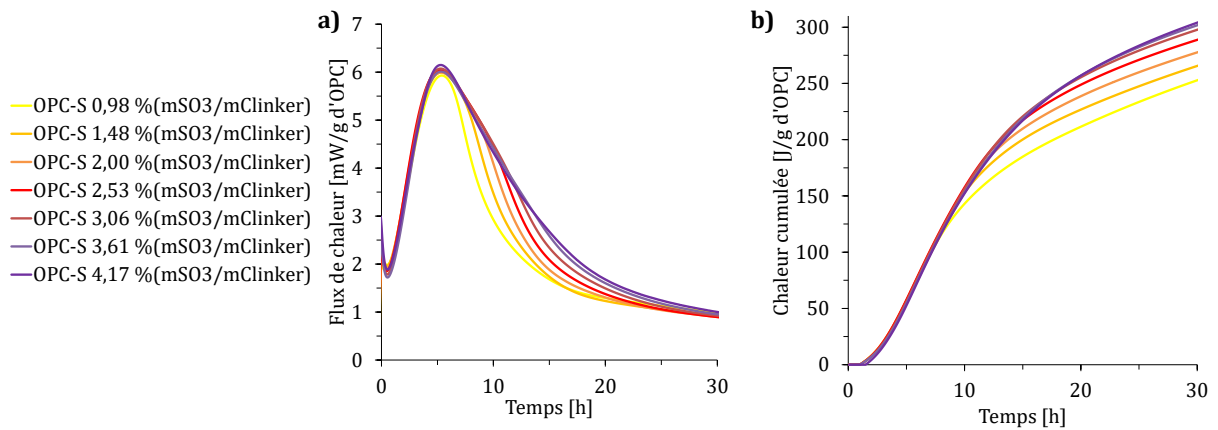


Figure 2.8 - Effet du sulfatage sur l'OPC-S enrichi en laitier sur a) le flux de chaleur dégagée et b) la chaleur cumulée

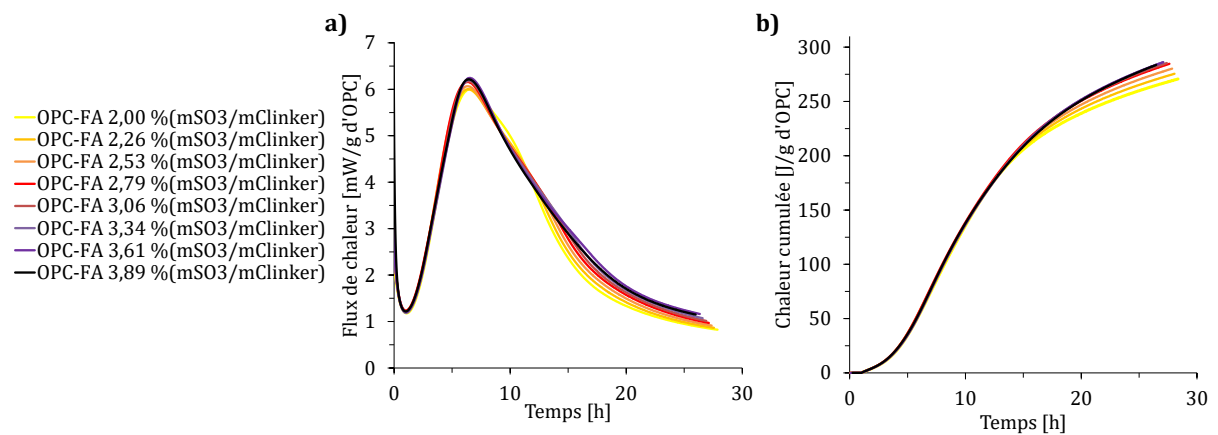


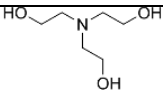
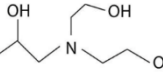
Figure 2.9 - Effet du sulfatage sur l'OPC-FA enrichi en cendre volante sur a) le flux de chaleur dégagée et b) la chaleur cumulée

Pour le reste des travaux il a donc été choisi de travailler en iso-dosage en sulfate de calcium en conservant le même dosage pour tous les systèmes, c'est-à-dire 5 %m de sulfates de calcium pour l'OPC (identifié comme le dosage optimal en Figure 2.4). Cela correspond à 3 %m de sulfates de calcium pour les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA.

I.2. Molécules d'adjuvantation : TEA et DEIPA

Les molécules accélératrices de l'hydratation du ciment analysées dans cette étude sont la triéthanolamine (TEA) et la diéthanol-isopropanolmaine (DEIPA). Leur dosage dans les pâtes cimentaires est exprimé en pourcentage massique d'extrait sec par rapport à la masse de ciment et varie de 0 à 0,6 %m. L'eau apportée par l'ajout de ces molécules a été soustraite de l'eau de gâchage de la formulation cimentaire de manière à travailler avec une même teneur en eau efficace. Les données de ces systèmes sont répertoriées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 – Systèmes d'adjuvantation

Molécule d'adjuvantation	Représentation de la molécule	Extrait sec (%m) ^e	pH	Densité à 20°C	Dosages (%m)	Concentration pour un E/L de 0,4 (mol/L)	Masse molaire (g/mol)
Triéthanolamine TEA		79,7 ± 0,2	11,4 ± 0,1	1,12 ± 0,01	0,01 - 0,6	0,002 - 0,12	149,19
Diéthanol- isopropanolmaine DEIPA		82,4 ± 0,6	11,5 ± 0,1	1,08 ± 0,01	0,01 - 0,6	0,002 - 0,10	163,22

II. Méthodes

II.1. Préparations et caractérisations des poudres

II.1.1. Préparation et conservation des poudres

Les poudres ont été ensachées dans des sacs en plastique scellés doublés d'un sac en papier par le prestataire de broyage. Après ouverture, les matériaux ont été reconditionnés dans des pots en plastique de 1 kg scellés avec un opercule et conservés en laboratoire à environ 25°C

^e L'extrait sec des amines a été déterminé par chromatographie en phase gazeuse.

en présence de gel de silice, afin d'éviter la préhydratation des matériaux. Pour certains matériaux (cas du laitier et du calcaire) un tamisage à 100 μm a été réalisé avant leur utilisation.

Avant de procéder à certaines analyses (DRX et ATG), les matériaux ont dû être broyés. Les broyages ont soit été réalisés manuellement au pilon et mortier jusqu'à constatation visuelle d'une poudre assez fine selon le type d'analyse requis, soit au broyeur McCrone dans de l'isopropanol durant 30 minutes pour la préparation d'analyse au diffractomètre à rayons X.

II.1.2. Formulations des systèmes cimentaires

Pour l'obtention de poudre de ciment, les matériaux ont pu être directement mélangés sans traitement préalable (hormis un tamisage à 100 μm pour le calcaire et le premier lot de laitier). Tous les mélanges de poudres ont été réalisés en utilisant un mélangeur triaxial TURBULA dans un contenant de 1 L rempli à environ 70 %vol durant une heure, afin de s'assurer d'une bonne homogénéité du mélange. Pour la préparation de l'OPC, le clinker et le sulfate de calcium ont été mélangés dans les proportions respectives de 95 %m et 5 %m. Pour les ciments composés, afin de travailler à iso-dosage en sulfates par rapport à la quantité de clinker et aucun impact n'ayant été identifié sur le dosage optimum de l'OPC avec une substitution en additions minérales de 40 %m (cf. partie I.1.1), le dosage en sulfates de calcium n'a pas été changé par rapport à la quantité de clinker. Ainsi pour la préparation des ciments composés, avec un taux de substitution de 40 %m, le clinker, le sulfate de calcium et l'addition minérale choisie (calcaire, laitier ou cendre volante) ont été mélangés dans les proportions massiques respectives suivantes : 57, 3 et 40 %m (cf. Tableau 2.2).

Tableau 2.2 – Formulations de ciment OPC et des ciments composés

Matériau	OPC	OPC-L	OPC-S	OPC-FA
Clinker	95 %m	57 %m	57 %m	57 %m
Sulfate de calcium	5 %m	3 %m	3 %m	3 %m
Calcaire	-	40 %m	-	-
Laitier	-	-	40 %m	-
Cendre volante	-	-	-	40 %m

II.1.3. Caractérisations granulaires

Les caractéristiques granulaires des particules influent fortement sur les propriétés physiques d'un matériau (stabilité, écoulement, ...) et également sur la réactivité dans le cas du ciment.

Lors du mélange de poudres entre le clinker, le gypse et les additions minérales, les caractéristiques granulaires peuvent impacter la qualité du mélange et donc l'homogénéité du système. Les trois principales conditions requises pour un mélange de poudre homogène définies par J-F, Demeyer [87] sont une densité, une taille et une morphologie similaires. Par ailleurs, les paramètres granulaires peuvent également impacter la réactivité cimentaire [1], [86], [88]. De cette manière, les différents paramètres qui ont été observés pour cette caractérisation granulaire et physique sont :

- La taille et la distribution granulométrique,
- La forme des particules,
- La surface spécifique,
- La densité.

Distribution granulométrique par granulométrie laser

La distribution granulométrique des poudres a été obtenue avec un granulomètre laser LS 13320 de la société Beckman Coulter. Les mesures sont basées sur la diffraction d'une lumière monochromatique (750 nm) déviée par les particules en suspension. Les intensités diffractées peuvent ensuite directement être corrélées aux diamètres des particules grâce au modèle optique de diffraction de Fraunhofer. En voie liquide, cette mesure est complétée par un second système de détection en diffusion (PIDS pour Polarised Intensity Diffusion Scattering) qui permet en utilisant la théorie de Lorentz-Mie, par la connaissance des indices de réfraction spécifiques à chaque matériau et celui du milieu porteur, d'abaisser la limite basse de détection de 400 à 17 nm.

Les mesures de granulométrie laser ont été réalisées en voie liquide en utilisant comme milieu d'analyse soit l'isopropanol (milieu dispersant généralement utilisé dans la littérature scientifique) avec un indice de réfraction de 1,377 [89], ou dans un liquide interstitiel synthétique dilué (simulant l'environnement réel de la pâte cimentaire, conditions similaires à celles de l'étude de la stabilité physico-chimique qui sera décrite ensuite (cf. partie II.2.1 page 91)) avec un indice de réfraction de 1,332 [89] (celui de l'eau car celui du liquide n'a pas été mesuré). Environ 1 g de poudre a été mis en suspension dans 100 mL du milieu d'analyse dans un bécher. La suspension, laissée sous agitation magnétique durant 10 min, a ensuite été introduite au goutte à goutte dans l'appareil où elle était maintenue en suspension avec une agitation de pompe à 40 %. La poudre

diluée est insérée dans l'appareil afin d'obtenir le taux d'obscuration nécessaire à l'analyse. Le temps d'acquisition est de 90 secondes. Les résultats, exprimés en distributions granulométriques différentielles, donnent le pourcentage volumique des particules en fonction de leur diamètre sphérique équivalent permettant ainsi de déterminer le mode principal et l'étalement granulométrique de chaque poudre (différence entre le diamètre maximal et le diamètre minimal).

L'indice de réfraction est propre à chaque phase et est composé d'une partie réelle et d'une partie imaginaire. La partie réelle peut être calculée à partir de la somme des indices de réfraction pondérés par la proportion de chaque phase présente dans le matériau (cf. Tableau 2.3 et Équation 2.1) tandis que la partie imaginaire est souvent fournie par le constructeur du granulomètre laser ou encore dans des abaques de la littérature [90].

Tableau 2.3 – Exemple de calcul de la partie réelle de l'indice de réfraction d'un ciment Portland [90]

Détermination de l'indice de réfraction (partie réelle) moyen pondéral d'un ciment portland de type CPA-CEM I		
<i>Composé</i>	<i>Teneur approximative</i>	<i>Indice</i>
C_3S	50% (40-60)	1,71-1,72
C_2S	25% (0-30)	1,72-1,74
C_3A	10% (3-12)	1,71
C_4AF	7% (5-15)	1,98-2,08
<i>Sulfates</i>	5% max	1,50-1,61
<i>Chaux libre</i>	2% max	1,84
<i>Filler calcaire</i>	5% max	1,49-1,66
	<i>Moyenne</i>	1,70-1,73

$$n_{matériau} = \sum_i \%m_i \times n_i$$

Équation 2.1 [90]

n : indice de réfraction,

m_i : pourcentage massique de la phase i ou de l'élément i ,

n_i : indice de réfraction de la phase i ou de l'élément i .

Dans le cas du clinker, du sulfate de calcium et du calcaire, les pourcentages massiques des différentes phases ont été déterminés à partir des données obtenues par diffraction des rayons X. Pour le laitier et la cendre volante, qui contiennent des phases amorphes, les pourcentages ont été calculés à partir des données de compositions en oxydes obtenues par spectrométrie de fluorescence des rayons X afin d'estimer les indices de réfraction de ces matériaux. Les indices de réfractons ont ensuite été calculés selon l'Équation 2.1 avec les indices de réfraction propres à chaque phase déterminés dans la littérature [25], [81], [91]–[94].

La partie imaginaire a été fixée à 0,1 d'après la littérature propre aux matériaux cimentaires (matériaux opaques et faiblement colorés) [95]. Les indices optiques de chacun des matériaux sont regroupés dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 – Indices de réfraction utilisés pour les matériaux cimentaires

Matériau	Indice de réfraction n (partie réelle calculée)	k (partie imaginaire)
Clinker	1,75 ± 0,09	0,1
Sulfate de calcium	1,58 ± 0,27	0,1
Laitier	1,59 ± 0,04	0,1
Calcaire	1,65 ± 0,01	0,1

Pour ces travaux, les essais ont été réalisés en voie liquide sur matériaux anhydres ainsi que sur pâtes de ciments hydratées (cf. partie II.3.1 page 94).

Morphologie des particules par microscopie électronique à balayage

La morphologie des particules a été observée au microscope électronique à balayage (MEB) FEI QUANTA 200 FEG en mode environnemental via le mode électron secondaire (SE) ou sur des images acquises par électrons rétrodiffusés (BSE). Cette technique permet d'observer à des grossissements très élevés la morphologie ainsi que la taille des particules allant jusqu'à l'échelle d'une dizaine de nanomètres.

Densité

La densité a été déterminée par mesure au pycnomètre à hélium Accu Pyc 1330 de Micromeritics.

Surfaces spécifiques BET et Blaine

Les surfaces spécifiques des particules ont été caractérisées selon deux méthodes : la surface spécifique Blaine et la surface spécifique BET (Brunauer–Emmett–Teller).

La mesure de la surface spécifique Blaine a été effectuée selon le protocole détaillé dans la norme NF EN 196-6. Il s'agit d'une technique propre à l'industrie cimentière qui caractérise la finesse d'une poudre en la reliant au temps nécessaire à un volume d'air pour traverser un lit de cette même poudre compactée. Cette méthode calcule une surface influencée par la tortuosité du lit de poudre créé et ne tenant pas compte de la rugosité et la porosité des particules, contrairement à la surface spécifique BET.

La mesure de surface spécifique BET a été réalisée avec l'appareil TriStar II PLUS de Micromeritics sous flux d'azote. Pour cette mesure, la poudre est mise à dégazer durant 24 heures à 25°C avant analyse à l'aide d'une station de dégazage VacPrep 061 de Micromeritics. La surface BET est ensuite obtenue à partir de la quantité d'azote adsorbée, en monocouche, à la surface des particules en fonction de la pression appliquée selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller. La régression linéaire a été réalisée sur une isotherme à 11 points d'une pression relative $\frac{P}{P_0}$ de 0,05 à 0,30. Cette technique permet, contrairement à la surface spécifique Blaine, d'accéder à une valeur de surface spécifique qui prend en compte la rugosité et la porosité ouverte des particules à l'échelle de la taille d'une molécule d'azote.

Pour ces travaux, les essais ont été réalisés sur matériaux anhydres ainsi que sur pâtes de ciments hydratées (cf. partie II.3.1 page 94).

II.1.4. Caractéristiques chimiques, physico-chimiques et minéralogiques

La composition élémentaire et l'assemblage de phases des matériaux cimentaires peuvent permettre de modéliser les réactions d'hydratation qui vont avoir lieu dans le système cimentaire. Les méthodes de caractérisation qui ont été utilisées sont l'analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence des rayons X, l'analyse des alcalins solubles par spectrophotométrie de flamme, l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X (DRX) avec quantification Rietveld, la mesure d'adsorption par analyse du carbone organique total (COT) et l'analyse de la forme des particules par la microscopie électronique à balayage associée à de la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (MEB-EDX).

Composition chimique par spectrométrie de fluorescence des rayons X

Une analyse élémentaire réalisée par spectrométrie de fluorescence des rayons X a permis de déterminer les différents oxydes présents dans un échantillon. Les mesures ont été réalisées selon la méthode EN ISO 29581-2 par la société Analytice (Strasbourg, France). Il s'agit d'une technique de quantification élémentaire non destructive. Pour cela, l'échantillon est soumis à un rayon X pour exciter les atomes de l'échantillon qui vont eux-mêmes émettre des rayons X à énergie caractéristique. L'intensité et l'énergie de ces rayons X sont ensuite mesurées et permettent d'obtenir une quantification précise des oxydes.

Détermination des alcalins solubles par spectrophotométrie de flamme

Les teneurs en alcalins solubles (Na^+ et K^+) en solution ont été déterminées par spectrophotométrie de flamme. Le principe de cette analyse repose sur le fait que lorsqu'un atome ou un ion absorbe de l'énergie, apportée par la flamme dans le cas du photomètre de flamme, un électron de la couche périphérique passe sur une couche supérieure d'énergie plus élevée. L'atome ou l'ion passe alors à un état dit « excité ». Cet état excité est instable, ainsi, l'atome ou l'ion libère cette énergie sous forme de photons afin de retourner à son état fondamental (cf. Figure 2.10). Ces transitions énergétiques sont caractéristiques d'un élément chimique. Plus il y a de photons, plus l'intensité lumineuse est importante. Le spectrophotomètre de flamme permet ainsi de mesurer l'intensité des radiations émises et d'en déduire la teneur en atomes grâce à un étalonnage préalable.

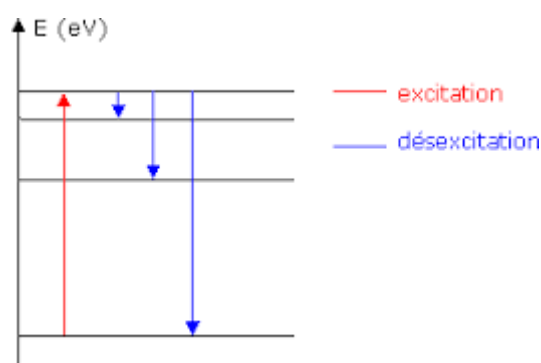


Figure 2.10 – Exemple de transitions énergétiques lors de l'excitation et de l'émission de photons

Les mesures ont été réalisées avec le photomètre de flamme PFP7 de JENWAY, dérivées de la norme NF 196-2. Cette analyse se faisant sur des liquides, des solutions ont donc été préparées à partir des poudres à étudier (matériaux seuls ou mélanges cimentaires). Pour cela, 2 g de poudres ont été mélangés, dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique, avec 100 mL d'eau ultra pure durant 15 min. La suspension cimentaire a ensuite été filtrée. Puis, 5 mL de H_3PO_4 à 85 %mol et 13,5 mL d'HCl à 37 %m ont été ajoutés au filtrat. Les mesures ont ensuite été réalisées au photomètre de flamme après calibration de l'appareil à partir des gammes étalon réalisées.

Analyse thermogravimétrique ATG

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à l'aide de l'ATG NETZSCH STA 449 F5 Jupiter. Cette analyse permet de suivre l'évolution de la perte de masse d'un échantillon en fonction de sa température. Les gammes de température de pertes de masse sont caractéristiques

d'un composé chimique permettant ainsi d'identifier la composition d'un échantillon et la teneur de ces différents composants.

Pour cette mesure, la poudre est insérée dans un creuset en céramique jusqu'à mi-hauteur afin d'en avoir environ 50 mg (des quantités exactes ont été pesées par l'appareil) puis les variations de masses sont mesurées en fonction de la température. L'analyse commence avec tout d'abord un palier à 30°C de 20 min afin de stabiliser l'appareil à une même température pour tous les échantillons quelques soient les conditions environnementales extérieures puis une rampe en température de 10 K/min est appliquée pour monter jusqu'à 950°C avec une résolution de 100 points par minutes. Les mesures ont été réalisées sous flux d'argon.

Le traitement des résultats a été effectué par la méthode des tangentes pour déterminer les pertes de masse relatives à chacun des constituants [96].

Les mesures ont été réalisés sur matériaux anhydres mais également sur matériaux hydratés après arrêt de l'hydratation afin d'évaluer l'eau liée (perte de masse relevée à 550°C) nécessaire à la quantification de matériaux hydratés (cf. partie II.3.5 page 102).

Analyse minéralogique par diffraction de rayons X (DRX)

La diffractométrie à rayons X permet de caractériser qualitativement et quantitativement (affinement Rietveld) par comparaison à une base de données les phases cristallines présentes dans un échantillon.

- **Mesure**

Les mesures ont été réalisées en utilisant un diffractomètre D8 Advance de BRUKER en configuration θ - θ et en employant la radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) avec une fente de $0,6^\circ$ et une rotation de l'échantillon. Les échantillons ont été scannés durant 1 heure de 4 à 70° avec le détecteur Lynx-eye-1 (ou durant 10 min de 4 à 45° dans le cas de l'ettringite synthétique).

Le principe de la mesure repose sur la loi de Bragg (Équation 2.2) qui relie l'angle de diffraction du rayon X, θ , à la distance inter-réticulaire, d_{hkl} (distance caractéristique du réseau cristallin, plus petite distance séparant deux plans parallèles du réseau) avec, λ , la longueur d'onde du rayon incident et n l'ordre de diffraction (entier positif) :

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda \quad \text{Équation 2.2}$$

Ainsi le diffractogramme constitué des différents pics de diffraction permet de remonter à l'état cristallographique ou non d'un échantillon. L'équation de Scherrer (Équation 2.3) qui relie la largeur d'un pic de diffraction ε à la taille des cristallites t montre qu'en plus de la position et de

l'intensité la largeur du pic renseigne également sur la cristallinité de l'échantillon. Dans le cas d'échantillons amorphes de très larges pics (ou bosses) sont observés.

$$t = \frac{\lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad \text{Équation 2.3}$$

Pour la mesure, les poudres ont été broyées manuellement ou au broyeur McCrone dans le cas du sulfate de calcium pour limiter les effets d'orientation préférentielle (cf. partie II.1.1 page 80), et mis en place dans le porte échantillon par chargement frontal et en arasant la poudre à hauteur du porte échantillon par mouvements circulaires effectués à l'aide d'une lame de verre dépolie.

- **Quantification**

La quantification est faite par affinement Rietveld du diffractogramme [97] réalisée à l'aide du logiciel X'Pert High Score Plus (version 2.1). Ce modèle consiste à créer un diffractogramme théorique le plus proche possible du diffractogramme mesuré à partir des structures cristallines des différentes phases de référence présentes dans la base de données ICSD. Le Tableau 2.5 répertorie les différentes phases utilisées avec leur code ICSD ainsi que leur source.

Tableau 2.5 – Code ICSD des phases cristallines utilisées pour l'affinement Rietveld

Phase	Code ICSD	Source
CaF ₂ (standard)	41413	[98]
Alite (M3)	94742	[99]
Bélite	245074	[100]
	81097	[101]
Aluminate cubic	1841	[102]
Aluminate orthorombic	1880	[103]
Ferrite	9197	[104]
Périclase	104844	[2]
Calcite	79673	[105]
Gypse	151692	[106]
Hémihydrate	380286	[107]
Anhydrite	40043	[108]
Arcanite	2827	[109]
Aphthalite	26014	[110]
Lime	75785	[111]
Quartz	200721	[112]
Dolomite	31335	[113]
Illite	90144	[114]
Mullite	74008	[115]
Magnétite	68182	[116]
Rutile	63710	[117]
Merwinite	26002	[118]

Certains matériaux comprennent une phase amorphe, phase non cristalline qui forme un épaulement sur la ligne de base du diffractogramme. Celle-ci est alors intégrée dans la ligne de base. C'est le cas du laitier, de la cendre volante ou encore du ciment hydraté (les C-S-H ont une structure nanocristalline). La méthode utilisée afin de quantifier ces phases non prises en compte est la méthode O'Connor [119] (aussi appelée méthode G). Cette technique consiste dans un premier temps à déterminer, à partir du diffractogramme d'un standard seul, la constante K de l'appareil (cf. Équation 2.4) :

$$W_k = \frac{s_k \rho_k V_k^2 \mu^*}{K} \times 100 \quad \text{Équation 2.4}$$

Avec W_k la proportion massique de la phase k (en %m),

s_k le facteur d'échelle (sans unité),

ρ_k la masse volumique (en g/cm³),

V_k le volume de la maille (en cm³),

μ^* le coefficient d'absorption (avec $\mu^* = \sum(x_{atome} \times \mu_{atome})$),

K la constante de l'appareil (sans unité).

Dans ces travaux, le standard utilisé est le CaF₂. Une fois cette constante K déterminée, l'acquisition du diffractogramme ainsi que la quantification des phases minéralogiques présentes dans l'échantillon sont réalisées. Les données ρ_k , s_k et V_k sont obtenues après affinement de Rietveld, μ^* peut être calculé à partir de l'analyse élémentaire et K a déjà été déterminé au préalable. De cette manière il est possible de calculer individuellement la proportion massique de chaque phase cristalline et d'en déduire que la proportion restante correspond à celle de la quantité des phases non prises en compte lors de l'affinement Rietveld (phases amorphes, mal cristallisées, de structures non déterminées...). Cette méthode de quantification a également été utilisée sur les échantillons de ciment hydratés (cf. partie II.3.5 page 102).

Il faut garder en tête que les résultats obtenus par ces différentes techniques ne sont pas absolus. Toutes ces méthodes font l'hypothèse que le standard de référence est intégralement cristallin ce qui est assez rare expérimentalement mais difficile à constater car les faibles taux d'amorphes sont difficiles à détecter. Ils se confondent avec le bruit de fond. Par ailleurs, les matériaux cimentaires sont des systèmes complexes dont la caractérisation cristallographique n'est pas simple. Le ciment possède énormément de phases cristallines dont les pics de diffraction peuvent se superposer les uns aux autres.

Différentes dissolutions sélectives ont ainsi été effectuées permettant de simplifier ces systèmes et réaliser une quantification plus précise du clinker anhydre.

- ***Dissolution sélective du clinker***

Pour le clinker, deux dissolutions sélectives ont été réalisées [120] :

- Une dissolution à l'acide salicylique et au méthanol permettant de dissoudre l'alite, la bélite et la chaux libre laissant un diffractogramme résiduel des phases aluminates de calcium et ferrites, le périclase et les sulfates alcalins.
- Une dissolution sélective au sucre et à l'hydroxyde de potassium permettant de dissoudre les phases aluminates de calcium et ferrites laissant un diffractogramme résiduel des silicates de calcium et des phases mineures.

La combinaison de ces deux quantifications a ainsi permis d'obtenir la quantification d'un système aussi complexe minéralogiquement que le clinker par décomposition de ce système en deux parties.

Mesure du carbone organique total

La mesure du carbone organique a été réalisée à l'aide de l'analyseur COT VarioTOC CUBE de la société ELEMENTAR en voie solide. Le principe repose sur la combustion catalytique (platine), à haute température d'un échantillon dans un environnement riche en oxygène (air synthétique). La combustion mène à l'oxydation des composés carbonés qui sont alors convertis en dioxyde de carbone. Après refroidissement, séchage, et purification, le CO₂ dégagé est mesuré par un détecteur Infra Rouge Non Dispersif (NDIR). La concentration en carbone total est obtenue par comparaison avec un étalonnage externe réalisé dans les mêmes conditions. Une fois le carbone total mesuré, le carbone inorganique peut être mesuré. Une nouvelle prise d'essai est soumise à une attaque acide (acide phosphorique H₃PO₄). Le CO₂ dégagé permet alors de mesurer le carbone inorganique au détecteur NDIR. Le carbone organique total (COT) est obtenu par soustraction de la valeur de CT et de CI de l'échantillon.

Pour l'analyse par voie solide, l'échantillon de poudre est inséré dans une nacelle en argent puis enrobé d'une feuille en étain et compressé sous forme de pastille à l'aide d'une mini-presse (ELEMENTAR). Lors de l'analyse par voie sèche, la température est de 950°C et la pression en air synthétique de 1022 mbar. L'échantillon n'ayant pas subi d'attaque acide, c'est la teneur en carbone total qui est déterminée.

Analyse élémentaire par Energie Dispersive de rayons X (EDX)

Des analyses chimiques ont également été menées par association du microscope électronique à balayage (MEB) environnemental FEI QUANTA 200 FEG à de la microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (EDX SDD 80 mm²-X-Max de Oxford Instrument). Cette analyse permet de réaliser une analyse chimique élémentaire en un point donné en parallèle de l'observation au MEB. Pour cela, un dépôt de carbone est effectué afin de limiter la dégradation de l'échantillon par le faisceau d'électron.

II.2.Réalisations des pâtes cimentaires et des mortiers

II.2.1. Mise en œuvre des pâtes de matériaux cimentaires

Les pâtes cimentaires ont été préparées avec un rapport eau sur liant (noté E/L) de 0,4 avec différents dosages en TEA allant de 0,01 à 0,60 %m d'extrait sec par rapport au liant. En pratique, dans les matériaux cimentaires, le dosage maximal en amine est d'environ 0,20 %m par rapport à la quantité de clinker. Toutefois des dosages plus élevés ont été étudiés pour exacerber l'action de ces amines ([121], [122]) afin de mieux identifier et comprendre leurs modes d'action. Le protocole de mélange, effectué à l'aide d'une pâle d'agitation turbine (mélangeur à écoulement radial, cf. Figure 2.11) fixée à un malaxeur Stuart SS30 et d'un béccher en inox de 150 mL et 6 cm de diamètre, pour une pâte de 150 g, a été le suivant :

- Mélange du système cimentaire durant 1 min à 500 rpm, ajout de la poudre de ciment dans l'eau de gâchage (eau et adjuvant) effectué en 30 secondes ;
- Arrêt du système pour racler les bords du bol ainsi que la pâle durant 1 min ;
- Reprise du mélange à 1000 rpm durant 1 min.

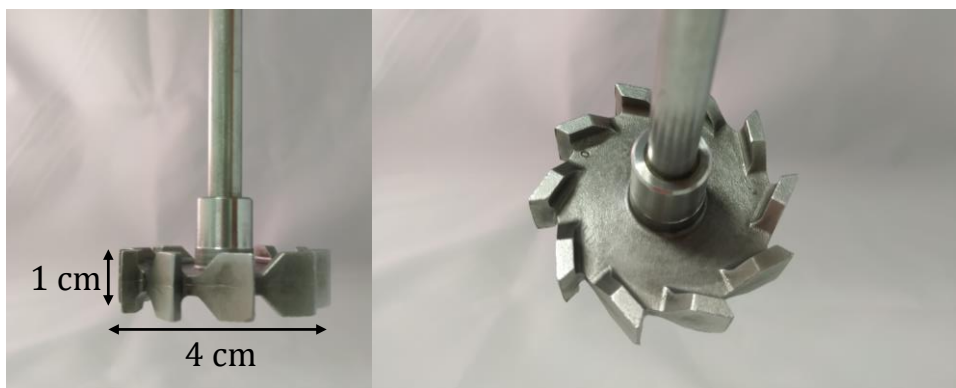


Figure 2.11 – Photos et dimensions de la pâle d'agitation turbine utilisée pour la confection des pâtes cimentaires

Des pâtes constituées uniquement d'additions minérales ont également été réalisées en utilisant un liquide interstitiel synthétique comme eau de gâchage dont la composition fut adaptée de la solution porale d'une pâte de CEM I 42.5N (E/L=0,5) [123] après une heure d'hydratation [122] : gypse ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$) = 1,8 g/L, sulfate de potassium (K_2SO_4) = 29,2 g/L, hydroxyde de sodium (NaOH) = 1,4 g/L et hydroxyde de potassium (KOH) = 6,4 g/L. Expérimentalement, des concentrations légèrement inférieures ont été utilisées, les solutions porales préparées furent filtrées sous vide avec disque en verre fritté surmonté d'un filtre d'ouverture de 0,45 μm avant utilisation pour éviter toute précipitation. Les concentrations ioniques du liquide interstitiel synthétique utilisé après filtration sont présentées dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 – Composition ionique du liquide interstitiel synthétique mesurée par ICP-OES

Système	Ca ²⁺	K ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻
Liquide interstitiel synthétique [mmol/L]	11,8	411,8	8,1	180,5

La nomenclature des pâtes cimentaires réalisées est la suivante :

- OPC, pâte du ciment OPC ;
- OPC-L/S/FA, pâtes de ciments composés enrichis respectivement à 40 %m en calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) ;
- L, S, FA, pâtes cimentaires constituées uniquement d'additions minérales, respectivement du calcaire (L), du laitier (S) et de la cendre volante (FA).

Pour l'étude de la stabilité physico-chimique, les pâtes cimentaires (E/L = 0,4) ont été légèrement diluées afin d'atteindre une fraction volumique constante de particules en suspension de 15 %vol (cf. les E/L correspondant à chacun des systèmes après dilution Tableau 2.7) et de pouvoir observer les phénomènes de déstabilisation dans un temps d'analyse raisonnable (fixé arbitrairement à environ 30 minutes). Le protocole de confection de la pâte de ciment est le même que celui décrit précédemment. C'est après avoir réalisé la pâte à un E/L de 0,4 que l'eau de dilution a été ajoutée. La pâte diluée a ensuite été mélangée durant 10 minutes au malaxeur Stuart SS30 pour assurer une suspension homogène.

Tableau 2.7 – Différents E/L des systèmes cimentaires après dilution pour atteindre une fraction volumique de 15 %vol

Système cimentaire	OPC	OPC-L	OPC-S	OPC-FA	L	S	FA
E/L	1,78	1,89	1,86	2,02	2,06	1,98	2,38

II.2.2. Arrêt d'hydratation de ciment

Certaines analyses requièrent que l'hydratation de l'échantillon soit stoppée (analyses DRX, ATG, surface spécifique BET, MEB). Pour les courtes échéances (inférieures à 1 jour), un arrêt d'hydratation a été réalisé avant l'analyse. L'échantillon (pâte de ciment) est plongé dans l'isopropanol durant 5 à 15 minutes sous agitateur à vortex TopMix FB15024 de Fisher Scientific à 25 Hz, puis centrifugé à 10 000 rpm durant 5 minutes, à l'aide d'une centrifugeuse ROTINA 380 de Hettich, afin de retirer un maximum de liquide. Enfin la pâte de ciment stoppée à l'isopropanol est séchée à température ambiante sous hotte durant 24 heures.

Pour les plus longues échéances, la pâte de ciment a été coulée dans des moules cylindriques de polyéthylène scellés et stockés à 25°C. Après un démoulage à 24 heures, les échantillons sont conservés individuellement dans un flacon cylindrique d'environ 3 cm de diamètre et rempli d'eau de manière à immerger complètement l'éprouvette. Des disques de ciment d'environ 2 mm d'épaisseur et de 20 mm de diamètre ont ensuite été tranchés avec une scie Isomet à basse vitesse de Buehler puis conservé dans 20 mL d'isopropanol durant 7 jours.

II.2.3. Conception des mortiers

Les mortiers ISO ont été réalisés selon le protocole défini par la norme NF EN 196-1. Ils ont été préparés à partir de 450 ± 2 g de poudre de ciment, 1350 ± 5 g de sable normalisé CEN EN 196-1 et 225 ± 1 g d'eau (soit un ratio E/L de 0,5) avec un protocole d'agitation défini par la norme NF EN 196-1 à l'aide d'un malaxeur Controlab L0031.6. Le mortier est ensuite coulé en deux fois dans le moule contenant trois emplacements d'éprouvettes de dimension $4 \times 4 \times 16$ cm³ à l'aide d'une spatule normalisée. Le moule est d'abord rempli à mi-hauteur puis passé à la table à choc durant 1 min (60 coups) afin de limiter les bulles d'air, puis le restant du moule est rempli et l'opération est répétée. L'excédent de pâte est ensuite retiré à l'aide d'un arasement réalisé avec les cisaillements d'une règle métallique appropriée et positionnée de façon perpendiculaire à la surface du moule. Enfin, le moule est recouvert et conservé à température ambiante durant 24 heures. A cette échéance, les éprouvettes sont démoulées puis conservées dans de l'eau à 20°C jusqu'à l'échéance de casse souhaitée.

II.3. Caractérisations des pâtes cimentaires et des mortiers

II.3.1. Caractérisations granulaires de la pâte

La granularité du système cimentaire à l'échelle de la pâte a été étudiée par une étude de la distribution granulométrique et une mesure de la surface BET.

Etude de la granulométrie de la pâte

Les mesures de distributions granulométriques de pâtes cimentaires ont été effectuées en voie liquide avec le même appareil et dans les mêmes conditions que précisées dans la partie II.1.3 page 82. Ainsi, environ 1 g de pâte a été dilué dans 100 mL du milieu d'analyse (liquide interstitiel synthétique) dans un bécher puis laissé sous agitation magnétique durant 10 min avant d'être introduit goutte à goutte dans l'appareil. Les indices de réfraction des différents systèmes cimentaires ont été calculés à partir d'une pondération massique des indices de réfraction (partie réelle) de leurs différents matériaux anhydres (clinker, sulfate de calcium, calcaire, laitier, cendre volante). Les indices de réfraction utilisés sont regroupés dans le Tableau 2.8.

Tableau 2.8 – Indices de réfraction utilisés pour les différentes pâtes cimentaires

Matériau	Indice de réfraction n (partie réelle calculée)	k (partie imaginaire)
OPC	1,74 ± 0,10	0,1
OPC-L	1,70 ± 0,06	0,1
OPC-S	1,71 ± 0,08	0,1
OPC-FA	1,68 ± 0,08	0,1

Le milieu d'analyse pour ces mesures en voie liquide a été réalisé à partir du liquide interstitiel synthétique (composition disponible à la partie II.2.1 page 91) dilué avec les mêmes coefficients que ceux utilisés pour les mesures de stabilité physico-chimique (cf. Tableau 2.7). Les deux types d'analyse ont ainsi été faits dans des milieux et conditions ioniques comparables.

Evaluation de la compacité

La compaction des matériaux a été évaluée à partir de la mesure de demande en eau dont le protocole a été fourni par l'entreprise CHRYSO, inspiré de la littérature selon la méthode de mesure visuelle de changement d'état [124], [125]. Ce protocole consiste à mélanger à l'aide d'un malaxeur à mortier à vitesse lente, tel que décrit dans la norme NF EN 196-1, une masse de poudre M_p avec une masse d'eau initiale M_e . Il faut ensuite ajouter de l'eau au goutte à goutte (ΔM_e) jusqu'à ce que le mélange obtenu ait un aspect bouleté (trois boules humides). Il est nécessaire de réitérer l'essai de sorte que la masse d'eau ajoutée au goutte à goutte (ΔM_e) soit inférieure à 5 g.

La compacité est ensuite calculée selon l'Équation 2.5.

$$C = \frac{1000}{1000 + \rho \frac{M_e + \Delta M_e}{M_p}} \quad \text{Équation 2.5}$$

Avec :

C : la compacité (%),

ρ : la masse volumique de la poudre (kg/cm^3),

M_e : la masse d'eau initiale (kg),

ΔM_e : la masse d'eau ajoutée (kg),

M_p : la masse de poudre (kg).

Mesure de la surface spécifique de la pâte

Les mesures de surface spécifique BET ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'énoncées dans la partie II.1.3 page 84. Les mesures ont été effectuées sur les échantillons dont l'hydratation a été stoppée à courte échéance (avant 1 jour d'hydratation), à savoir aux mêmes échéances que les mesures de teneur en amines dans le liquide interstitiel, c'est-à-dire 10 min, 1 h, et 2 h d'hydratation, afin d'exprimer le potentiel d'adsorption en amine déduit en fonction de la surface spécifique développée.

Pour cela, après un arrêt d'hydratation à l'isopropanol, un séchage d'une heure sous hotte a été réalisé pour évaporer une importante partie du solvant puis un séchage plus doux a été réalisé dans un dessiccateur sous azote à une humidité relative (HR) d'environ 30 % en utilisant une solution sursaturée en MgCl_2 [126]. Ce protocole de conservation et de séchage doux d'une semaine, permettant de préserver les systèmes de la déshydratation et de la décarbonatation, a été adapté des résultats de l'étude de S. Mantellato et al. [127] sur l'impact de la préparation d'échantillon d'ettringite synthétique pour des mesures de surface spécifique BET. Avant chaque mesure, l'échantillon a subi un dégazage à l'azote, après préparation dans son porte-échantillon pour l'analyse BET, d'au moins 24 heures.

Pour ces mesures l'erreur représentative a été obtenue à partir de l'écart-type calculé sur 4 mesures du système OPC à 10 minutes d'hydratation sans molécule d'adjuvantation.

II.3.2. Détermination du taux d'amines dans le liquide interstitiel

Pour étudier les interactions entre la TEA, la DEIPA et les matériaux cimentaires au cours de l'hydratation, les concentrations en amines au sein du liquide interstitiel ont été mesurées. Ces résultats, comparés à la concentration initialement présente en amine dans l'eau de gâchage, permettent d'en déduire les capacités d'adsorption de ces molécules.

Pour cela, le liquide interstitiel a été extrait à 10 min, 1 h, et 2 h30 d'hydratation des pâtes de matériaux cimentaires par centrifugation à 10 000 rpm durant 5 minutes avec une centrifugeuse ROTINA 380 de Hettich. Le liquide extrait a ensuite été filtré avec un filtre en PTFE de 0,45 μm . Pour éviter la précipitation d'hydroxyde de calcium, la solution obtenue a ensuite été

acidifiée avec quelques gouttes d'acide nitrique dilué à 36 %mol, car la conservation à l'acide chlorhydrique entraînait des précipitations pour les liquides interstitiels des systèmes contenant du calcaire (pâte d'addition minérale de calcaire seul avec du liquide interstitiel synthétique et pâtes de ciment OPC-L, enrichi en calcaire). Il a été identifié par analyse minéralogie par DRX que ce précipité formé instantanément lors de l'ajout d'HCl était de la sylvine (KCl) (cf. Figure 2.12). De plus, l'acidification à l'acide chlorhydrique semble également avoir une incidence sur le liquide interstitiel des autres systèmes cimentaires. En effet, les résultats d'adsorption pour le système OPC avec 0,1 % de TEA en Figure 2.13 montrent une surestimation de la quantité de TEA adsorbée pour une acidification à l'acide chlorhydrique. Cela signifie qu'il y a eu moins de TEA mesurée dans cet échantillon contrairement au liquide non acidifié et celui acidifié à l'acide nitrique. Cela peut s'expliquer par le fait que l'acidification à l'acide chlorhydrique provoquerait une légère précipitation, non visible à l'œil nu, dont le précipité pourrait adsorber de la TEA. De cette manière, cela diminuerait la concentration en TEA disponible dans le liquide interstitiel prélevé pour la mesure et surestimerait ainsi l'adsorption qui en est déduite.



Figure 2.12 – Aspect visuel du liquide interstitiel extrait à 10 minutes d'hydratation d'une pâte de calcaire seul après acidification à l'acide chlorhydrique entraînant la précipitation de sylvine (KCl) en orange

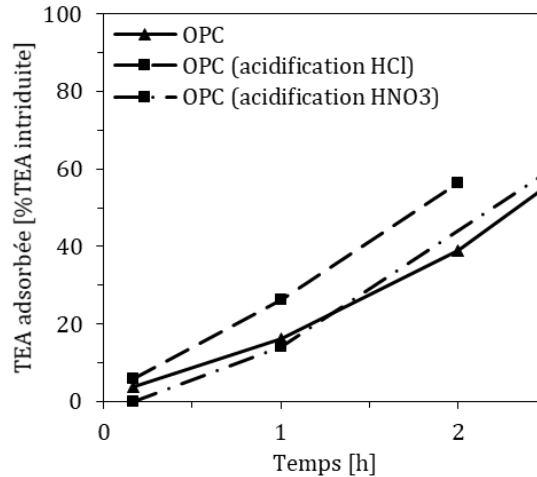


Figure 2.13 – Comparaison des évolutions des teneurs en TEA adsorbée en fonction de la conservation de l'échantillon (avec ou sans acidification). Le système OPC n'a subi aucune conservation est a été analysé après extraction et filtration à 0,45 µm.

La concentration en amine, TEA et DEIPA, a été déterminée à l'aide de l'analyseur COT VarioTOC CUBE de la société ELEMENTAR en voie liquide (cf. le principe de mesure page 90). Cette analyse en voie liquide consiste à vaporiser l'échantillon (le liquide interstitiel extrait) dans un four maintenu à 850°C et à mesurer la quantité totale de carbone libéré à l'aide d'un détecteur Infra Rouge Non Dispersif (NDIR). Grâce à un étalonnage adapté à six points en TEA ou DEIPA selon l'échantillon étudié, la concentration en amine dans le liquide interstitiel peut être calculée avec la soustraction du signal obtenu sur la pâte pure (sans amine) car celle-ci peut contenir des polluants organiques solubles. Pour chaque échantillon la mesure a été réalisée quatre fois.

Afin d'étudier l'adsorption des deux amines sur les différentes additions minérales seules, des pâtes de ces matériaux seuls ont été préparées d'après le protocole indiqué dans la partie II.2.1 page 91.

Pour ces mesures l'erreur représentative a été obtenue à partir de l'écart-type calculé sur 4 reproductibilités du système OPC à 10 minutes d'hydratation sans molécule d'adjuvantation.

II.3.3. Evolution des concentrations en solution

L'évolution des concentrations ioniques au cours du temps d'hydratation a été réalisée par extraction et analyses du liquide interstitiel aux échéances d'hydratation souhaitées (10 min, 1h et 2h30).

L'analyse par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) régi par la norme NF EN ISO 11885 a été réalisée avec un appareil de la marque Horiba. Cette technique d'analyse permet le dosage d'éléments choisis. Le principe de l'ICP-OES repose sur la lumière qu'émet un atome lorsqu'il se désexcite, c'est à dire lorsqu'il retourne à un état de

plus basse énergie (cf. Figure 2.10). Pour cela, l'échantillon est acidifié (pH < 2 pour une meilleure stabilité du plasma et de l'échantillon) et dilué à différents facteurs afin de se positionner dans la plage d'étalonnage de l'élément analysé. Un étalonnage externe à 4 points est réalisé au préalable à l'aide de trois solutions de 5, 10 et 100 mg/L pour déterminer les concentrations élémentaires de chaque élément : Al, Ca, Fe, K, Na et Si.

Les teneurs en ions sulfate SO_4^{2-} ont été déterminées par titrage conductimétrique à l'aide du titrateur automatique Titroline 7800 de SI Analytics. Une fois le liquide interstitiel extrait et filtré, 3 mL sont introduits dans un bécher de 100 mL et rempli d'eau ultra-pure jusqu'à environ 50 mL, afin de pouvoir y plonger la sonde conductimétrique du titrateur. La solution titrée est agitée à l'aide d'un barreau aimanté et titrée par une solution titrante de nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$ à 0,03 mol/L (soit 7,854 g/L) préparée au préalable. La titration a lieu avec un pas de 0,5 mL. La mesure de la conductivité est réalisée 500 secondes après l'introduction de la solution titrante pour atteindre une bonne stabilisation du système. En effet, un titrage trop rapide peut entraîner une formation partielle du précipité conduisant à un volume équivalent erroné, voir Figure 2.14.

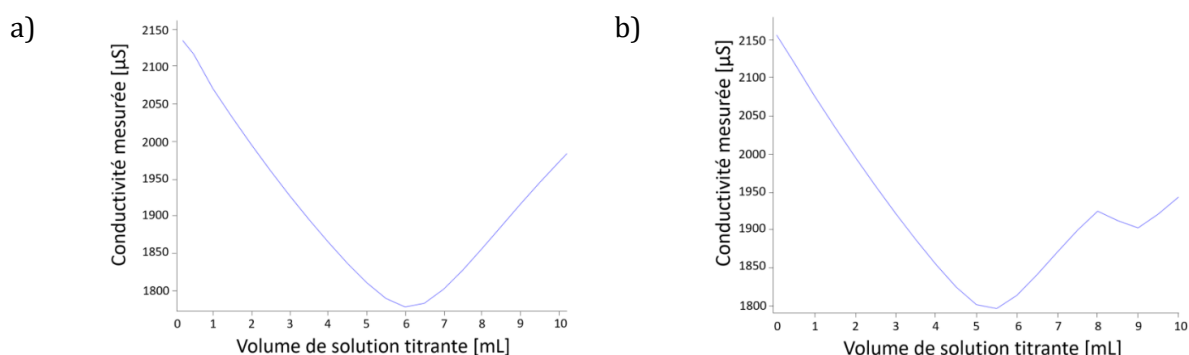


Figure 2.14 – Exemple de courbes de titrage conductimétrique de la solution interstitielle du ciment OPC-FA à 1 heure d'hydratation avec a) une bonne stabilisation et b) une mauvaise stabilisation au cours du titrage

Une fois le volume équivalent déterminé il est possible d'obtenir par calcul, selon l'Équation 2.6, la concentration en ions SO_4^{2-} :

$$[SO_4^{2-}] = \frac{[Ba^{2+}] \times V_{\text{équivalence}}}{V_{\text{liq interstitiel}}} \quad \text{Équation 2.6}$$

La conductivité ionique des solutions a été mesurée avec le conductimètre 4510 de Jenway ainsi que le pH avec un pH-mètre inoLab 7110 de WTW.

Pour ces mesures l'erreur représentative a été obtenue à partir de l'écart-type calculé sur quatre mesures du système OPC à 10 minutes d'hydratation sans molécule d'adjuvantation.

II.3.4. Etude de la stabilité de la pâte

Pour étudier la stabilité physico-chimique un analyseur de dispersions concentrées, le Turbiscan MA 2000 de la société Formulacion, a été utilisé. Une source de lumière monochromatique (850 nm) balaie le tube d'analyse contenant l'échantillon de pâte cimentaire, avec un pas de 40 μm , toutes les deux minutes. Les rayons transmis et rétrodiffusés sont détectés respectivement aux angles de 180° et 45° du rayon incident (cf. Figure 2.15). Cette technique permet de quantifier des cinétiques de déstabilisation comme la vitesse de sédimentation d'une suspension (par le suivi de la hauteur du front de sédimentation par exemple, cf. Figure 2.16) ou de déterminer la hauteur du sédiment à une échéance de temps donnée. Un changement de l'intensité du rayon transmis (Tr) ou du rayon rétrodiffusé (Bs) correspond soit à une modification de la fraction volumique solide (ϕ) due à la migration des particules soit à celle du diamètre moyen des particules (d) pouvant être modifié par les phénomènes de dispersion ou d'agglomération (Figure 2.16). Toutefois, dans le cas de systèmes cimentaires ces changements peuvent être également dus à des phénomènes de dissolution et de précipitation. Les expressions de l'intensité du rayon transmis (Tr) et du rayon rétrodiffusé (Bs) sont exprimées en Équation 2.7, Équation 2.8, Équation 2.9, Équation 2.10 d'après O. Mengual et al. [128] et P. Bru et al. [129] faisant l'approximation qu'il n'y a pas d'adsorption avec un facteur d'extinction Q_e égale au facteur de diffusion Q_s :

$$\text{Tr} = e^{-\frac{2r_i}{\lambda}} \text{ et } \text{Bs} \approx \sqrt{\frac{dh}{\lambda^*}} \quad \text{Équation 2.7 et Équation 2.8}$$

$$\text{Avec} \quad \lambda_{(\phi,d)} = \frac{2d}{3\phi Q_s} \quad \text{Équation 2.9}$$

$$\text{Et} \quad \lambda_{(\phi,d)}^* = \lambda \times (1 - g) \text{ pour une diffusion anisotrope} \quad \text{Équation 2.10}$$

Tr et Bs, les intensités transmise et rétrodiffusée (%),

T_0 la transmission dans la phase continue,

r_i , le rayon interne de la cellule de mesure (μm),

λ le parcours moyen des photons (μm),

Q_s , le facteur d'efficacité de diffusion,

d , le diamètre moyen des particules (μm),

ϕ , la fraction volumique de particule (%),

dh , l'épaisseur de la zone de détection de l'appareil (μm),

g, facteur d'asymétrie.

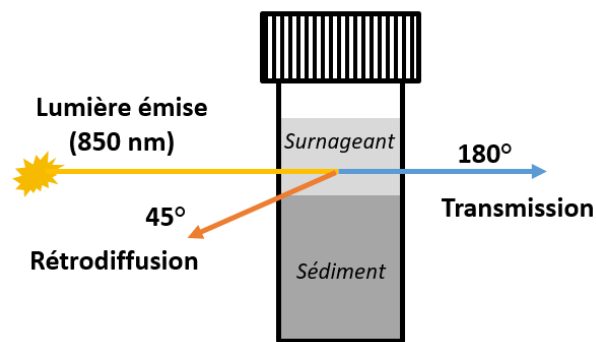


Figure 2.15 – Schéma représentatif du principe de mesure de la stabilité physico-chimique d'un échantillon au Turbiscan MA2000

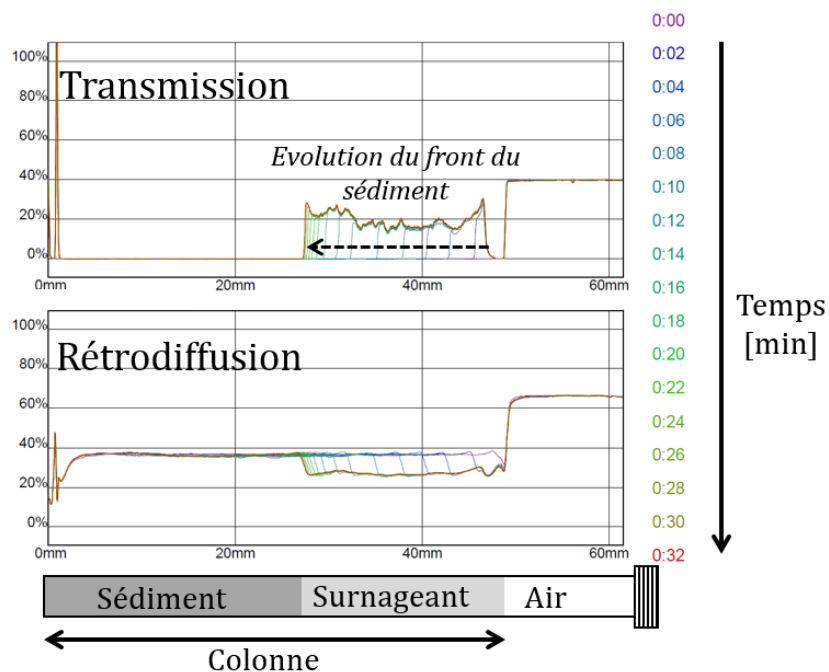


Figure 2.16 – Profil de sédimentation d'une pâte du système OPC mesuré au Turbiscan MA2000

II.3.5. Suivi de la cinétique d'hydratation

Le suivi de la cinétique d'hydratation des pâtes cimentaires a été réalisé par étude de l'évolution du flux de chaleur (mesures continues) ainsi que l'évolution qualitative et quantitative des phases anhydres et hydratées (mesures discontinues à différentes échéances) en fonction du temps.

Une modélisation thermodynamique a également été réalisée pour observer et comparer les possibles évolutions des différents systèmes cimentaires.

Suivi du dégagement de chaleur

L'étude du flux de chaleur dégagé durant l'hydratation a été réalisée par microcalorimétrie isotherme. Cette technique permet de mesurer, à une température constante, le flux de chaleur dégagé par un échantillon. Le microcalorimètre isotherme TAM Air de TA Instrument, représenté sur la Figure 2.17, a été utilisé à 25°C pour réaliser les essais. L'analyse consiste à placer deux échantillons S et R dans l'enceinte du microcalorimètre (cf. Figure 2.17). « S » représente l'ampoule contenant l'échantillon dont il faut mesurer le flux de chaleur et « R » l'ampoule contenant le système de référence. Ce dernier doit avoir des propriétés physiques (capacité thermique) similaires à l'échantillon étudié tout en étant isotherme [130]. Ici, l'ampoule S contient donc la pâte de ciment et l'ampoule R contient la même eau déminéralisée que celle utilisée pour la gâchée. Le microcalorimètre mesure alors le flux de chaleur dégagé par les deux systèmes et soustrait au flux de l'échantillon S celui mesuré pour l'échantillon R permettant ainsi d'éliminer les fluctuations de mesure.

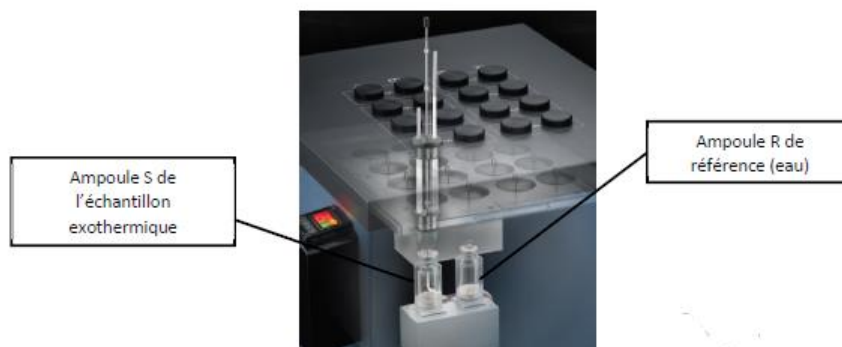


Figure 2.17 – Microcalorimètre isotherme TAM Air 8 de TA INSTRUMENTS [131]

Pour les mesures en ex-situ, la pâte de ciment est préparée en amont selon le protocole défini dans la partie II.2.1 page 91. Ensuite, 5 g de pâte cimentaire sont prélevés et introduits dans une ampoule en verre pour être insérés dans l'appareil durant environ 30 heures d'analyse.

Pour les mesures en in-situ, la poudre de ciment est pesée directement dans l'ampoule d'analyse qui est ensuite introduite dans l'appareil surmontée d'un dispositif de seringues contenant l'eau de gâchage ainsi qu'un dispositif rotatif pour réaliser le malaxage directement au sein de l'ampoule. Après stabilisation du signal durant au moins 20 min (temps de la ligne de base nécessitant une variation du flux de chaleur inférieur à 4 μ W) l'acquisition est lancée et l'eau de gâchage est introduite simultanément. Le dispositif de rotation est mis en route pour un malaxage de la pâte de 45 secondes.

Concernant les ampoules de référence R, ces dernières ont été préparées avec une masse d'eau calculée de manière à équilibrer les deux puits (S et R en Figure 2.17) selon les capacités calorifiques des systèmes étudiés, 2 g.

Evaluation de la composition minéralogique

L'étude de la cinétique d'hydratation a également été réalisée par un suivi qualitatif et quantitatif des phases anhydres et hydratées par diffractométrie à rayons X. Cette technique permet de suivre la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment en étudiant l'évolution de l'assemblage de phases au cours de l'hydratation. Le principe de mesure est détaillé dans la partie II.1.4 page 87. Il s'agit d'une mesure effectuée à un instant t de l'hydratation du système.

- **Mesure**

Pour les courtes échéances (inférieures à 1 jour), deux méthodes ont été utilisées : la première sur pâte de ciment avec arrêt d'hydratation et la seconde sans arrêt d'hydratation (méthode in-situ). Pour la première méthode, un arrêt d'hydratation a été réalisé avant l'analyse. L'analyse a donc été faite sur poudre de ciment comme décrit dans la partie II.1.4 page 87. Pour ces systèmes les échéances étudiées sont de 30 min et 5 heures d'hydratation. Pour l'analyse in-situ, la pâte de ciment est directement coulée dans le porte-échantillon. Elle est arasée à l'aide d'une lame de rasoir et recouverte d'un film de Kapton, transparent aux rayons X. L'analyse est ensuite lancée en continue avec des scans de 4 à 70° d'une durée d'environ 17 min, pendant environ 15 heures.

Pour les plus longues échéances, les éprouvettes obtenues à partir de la pâte de ciment coulée dans des moules cylindriques ont été sciées à la scie Isomet et immédiatement analysées pour éviter la carbonatation de l'échantillon. Pour ces systèmes, les échéances étudiées sont 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours d'hydratation.

- **Quantification**

Les quantifications ont été réalisées sur les mesures ponctuelles décrites précédemment, c'est à dire pour les échantillons à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours d'hydratation afin d'avoir une évolution des phases anhydres et hydratés à court, moyen et long terme.

Tout d'abord, un affinement Rietveld a été réalisé pour chaque diffractogramme, comme décrit précédemment en partie II.1.4 page 88. Le Tableau 2.9 regroupe les codes ICSD utilisés pour les phases hydratées ; ceux des phases anhydres sont disponibles dans le Tableau 2.5. Ensuite, les quantifications ont été réalisées selon la méthode de O'Connor [119] présentée en II.1.4 page 88.

Grâce à l'eau liée déterminée par ATG (perte de masse à 550°C, cf. partie II.1.4 page 86) et à la composition élémentaire initiale déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X, la composition élémentaire de l'échantillon peut être calculée. Cette dernière permet, en plus de la quantification des phases cristallines, de remonter à la quantité de composés amorphes dans le système

Pour la quantification des analyses réalisées en in-situ (jusqu'à 14 heures d'hydratation), l'eau libre a été considérée comme étant la quantité d'eau initiale utilisée pour la préparation de la pâte de ciment.

Tableau 2.9 – Codes ICSD des phases hydratés utilisées pour l'affinement Rietveld

Phase	Code ICSD	Source
Portlandite	15471	[132]
Ettringite	155395	[133]
Kuzelite	100138	[134]
Hémicarboaluminate	-	[135]
Monocarboaluminate	59327	[136]

Modélisation thermodynamique

Une modélisation thermodynamique a également été réalisée grâce au logiciel GEMS [137]. Pour cela, la base de données CEMDATA 18 a été utilisée. Afin de prendre en compte la cinétique d'hydratation, les données acquises par quantification DRX à 30 min, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours ont été utilisées comme données d'entrée nécessaire à la modélisation.

Pour les systèmes OPC et OPC-L, le modèle de L. J. Parrot et D. C. Killoh [138] a été utilisé en adaptant les paramètres K, N et H caractérisant la nucléation, la croissance et la diffusion à partir des données expérimentales.

Pour le système OPC-S, enrichi en laitier, le degré d'hydratation de l'addition minérale n'ayant pas pu être déterminé, la modélisation a été réalisée en fonction du degré d'hydratation supposé du laitier.

II.3.6. Evaluation des performances mécaniques à l'échelle mortier

Les mesures des résistances mécaniques en flexion et en compression ont été réalisées sur des éprouvettes 4x4x16 cm³ de mortier ISO dont le protocole de préparation est détaillé dans la partie II.2.3 page 93. Les casses ont été réalisées à l'aide d'une presse 3R à différentes échéances selon la norme NF EN 196-1 :

- 24 h ± 15 min,

- 48 h ± 30 min,
- 72 h ± 45 min,
- 7 jours ± 2 h,
- 28 jours ± 8 h,
- 90 jours ± 24 h (non précisé dans la norme).

Chaque éprouvette a tout d'abord été cassée en flexion puis les deux parties obtenues ont immédiatement été testées en compression. Ainsi pour un système, trois éprouvettes et donc trois mesures de résistance en flexion ainsi que six mesures de résistances en compression ont été réalisées. Les résultats qui seront présentés sont une moyenne respective de ces mesures avec les écarts-types obtenus.

II.4.Synthèses d'hydrates

Pour comprendre l'effet des molécules accélératrices étudiées au sein de la pâte et plus particulièrement leurs interactions avec les phases hydratées, de l'ettringite et de la portlandite ont été synthétisées. Cette étude a été abordée avec une seule des molécules, la TEA. Pour cela, des synthèses ont été réalisées avec et sans TEA dans le milieu afin d'étudier l'effet de cette molécule sur la formation de ces hydrates ainsi que sa capacité d'adsorption.

II.4.1. Ettringite synthétique

Le protocole a été développé en adaptant des protocoles déjà présents dans la littérature [127], [139], [140] aux conditions expérimentales disponibles au laboratoire. Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure (18 M Ω cm, Millipore Synergy UV system). Une solution saturée de Ca(OH)₂ (~1,6 g/L) a été préparée ainsi qu'une solution de Al₂(SO₄)₃.18H₂O de 25,5 g/L. Les deux solutions ont été mélangées dans les proportions suivantes [139] sous un bullage d'azote : 10 mL de la solution de Al₂(SO₄)₃.18H₂O pour 100 mL de solution de Ca(OH)₂. Une agitation vigoureuse (500 rpm) a été maintenue durant 3 h avec un bullage d'azote en continue. Enfin la solution a été filtrée sous vide avec un disque en verre fritté surmonté d'un filtre d'ouverture de 0,45 μ m pour récupérer les cristaux d'ettringite sous flux d'azote.

Pour le séchage, l'ettringite a été conservée dans un dessiccateur sous azote à une humidité relative (HR) d'environ 30 % en utilisant une solution sursaturée en MgCl₂ [126]. Un séchage doux est nécessaire afin de ne pas endommager l'ettringite formée (cf. Figure 2.18) [141].

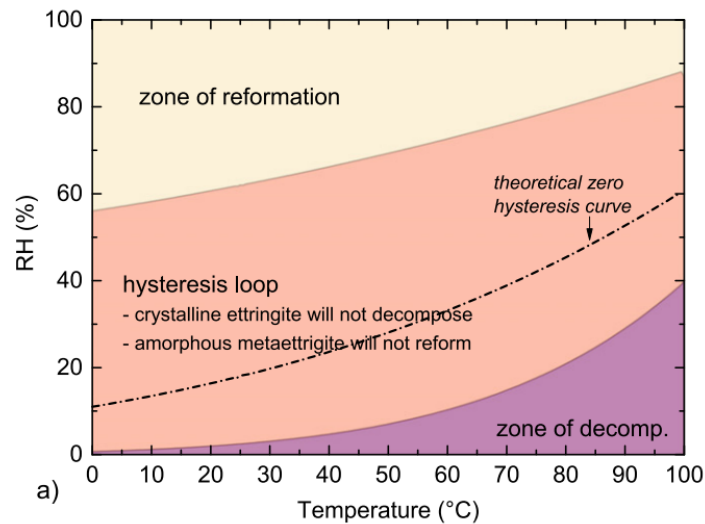


Figure 2.18 – Zone de reformation et de décomposition de l'ettringite en fonction de l'humidité relative (RH) et de la température [141]

Pour la synthèse avec TEA, la molécule a été introduite dès le début de la synthèse lors de la préparation de la solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. La quantité de TEA à ajouter a été choisie arbitrairement par calcul afin d'obtenir 10 %m de la quantité théorique d'ettringite formée (en considérant la synthèse avec un rendement de 100 %). Expérimentalement, en tenant compte de la quantité d'eau apportée par la molécule (cf. Tableau 2.1), 8,78 g de molécule ont été introduits.

II.4.2. Portlandite synthétique

Le protocole de synthèse de portlandite dans l'eau ultra pure (18 M Ω cm, Millipore Synergy UV system) a été inspiré du protocole de S. Galmarini [142]. Pour cela, deux solutions de CaCl_2 et NaOH sont préparées respectivement à 0,2 mol/L et 0,4 mol/L. Les deux solutions de 1 L sont mélangées dans un bécher sous forte agitation (500 rpm) durant 5 min puis sous agitation plus lente (60 rpm) pendant 1 h. Le mélange est ensuite filtré sous vide avec un disque en verre fritté surmonté d'un filtre d'ouverture de 0,45 μm pour récupérer les cristaux de portlandite. Enfin, le produit obtenu est séché à 60°C pendant 24 heures.

Pour la synthèse avec TEA, comme pour la synthèse de l'ettringite, la quantité de TEA à ajouter a été choisie afin de correspondre à un dosage de 10 %m de la quantité théorique de portlandite formée (en considérant la synthèse avec un rendement de 100 %). Expérimentalement, en tenant compte de la quantité d'eau apportée par la molécule (cf. Tableau 2.1), 4,1 g de TEA ont été introduits

Chapitre 3: Caractérisations granulaires et chimiques des matériaux anhydres et de la pâte cimentaire de référence OPC

CHAPITRE 3 : CARACTERISATIONS GRANULAIRES ET CHIMIQUES DES MATERIAUX ANHYDRES ET DE LA PATE CIMENTAIRE DE REFERENCE OPC	107
Introduction	108
I. Caractérisations des poudres de matériaux cimentaires anhydres	109
<i>I.1. Clinker</i>	<i>109</i>
I.1.1. Caractéristiques granulaires	109
I.1.2. Propriétés chimiques	110
<i>I.2. Sulfate de calcium</i>	<i>117</i>
I.2.1. Caractéristiques granulaires	117
I.2.2. Propriétés chimiques	119
<i>I.3. Calcaire</i>	<i>122</i>
I.3.1. Caractéristiques granulaires	122
I.3.2. Propriétés chimiques	123
<i>I.4. Laitier</i>	<i>126</i>
I.4.1. Caractéristiques granulaires	126
I.4.2. Propriétés chimiques	127
<i>I.5. Cendre volante</i>	<i>130</i>
I.5.1. Caractéristiques granulaires	130
I.5.2. Propriétés chimiques	132
<i>I.6. Récapitulatif des caractéristiques et propriétés des matériaux d'étude anhydres</i>	<i>134</i>
I.6.1. Caractéristiques granulaires	134
I.6.2. Propriétés chimiques	136
<i>I.7. Poudres de ciments</i>	<i>137</i>
II. Etude de la pâte cimentaire de référence (OPC)	139
<i>II.1. Etude de la cinétique de réaction</i>	<i>139</i>
<i>II.2. Analyse de la solution interstitielle</i>	<i>141</i>
<i>II.3. Etude de la stabilité physicochimique</i>	<i>146</i>
<i>II.4. Cinétique de dissolution / précipitation</i>	<i>149</i>
<i>II.5. Evaluation des performances mécaniques à l'échelle mortier</i>	<i>154</i>
Conclusion	156

Introduction

La composition chimique comme l'état granulaire des poudres composant les systèmes cimentaires sont des caractéristiques qui impactent les propriétés des pâtes cimentaires.

Ainsi, l'étude des systèmes à l'état de poudre avant mélange cimentaire et avant gâchage est une étape primordiale car elle conditionnera en partie les résultats à l'échelle de la pâte et du mortier. Par rapport à ce qui a été défini dans la démarche expérimentale du Chapitre 2 (cf. Figure 2.1 page 72), ce chapitre regroupe, dans un premier temps, les caractéristiques granulaires et les propriétés chimiques obtenues sur chacun des matériaux d'étude à l'état de poudre : le clinker, le sulfate de calcium, le calcaire, le laitier et la cendre volante. Un code couleur suivi sur l'ensemble de la thèse pour chacun de ces matériaux a été défini et représenté en Figure 3.1.

Dans un second temps, ce chapitre se focalise sur la caractérisation du système cimentaire de référence (OPC) à l'échelle de pâte de ciment afin d'étudier la réactivité et la stabilité physicochimique de la pâte ainsi que ses propriétés mécaniques à l'échelle mortier.

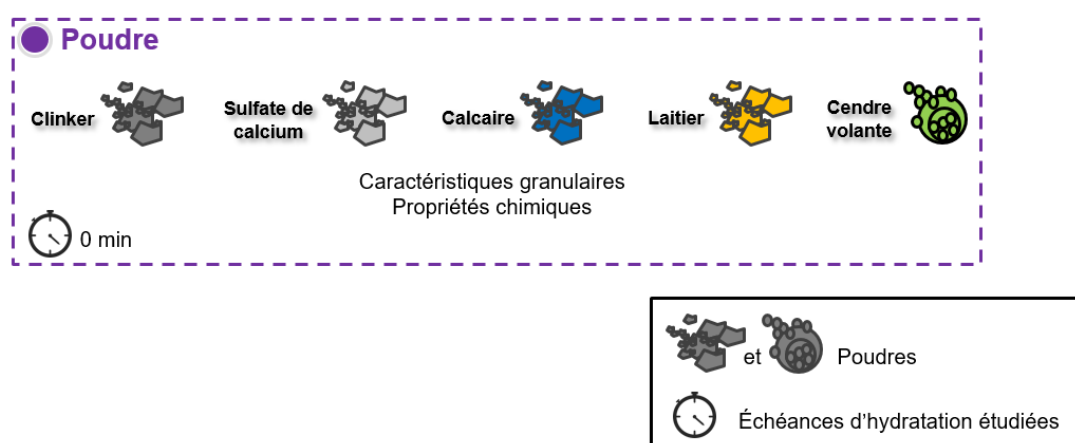


Figure 3.1 – Représentations schématiques des systèmes étudiés à l'échelle nano/microscopique avec le code couleur défini pour chacun des matériaux

I. Caractérisations des poudres de matériaux cimentaires anhydres

I.1. Clinker

I.1.1. Caractéristiques granulaires

D'après les distributions granulométriques obtenues (Figure 3.2 et Tableau 3.1), selon la méthode décrite dans le Chapitre 2 partie II.1.3 page 82, le clinker étudié a une finesse relativement élevée (Tableau 3.1, surface spécifique Blaine de $471 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$) pour un ciment Portland. Les ciments Portland ont généralement une surface spécifique Blaine comprise entre 280 et $500 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$ [143]. La surface BET est nettement plus grande (Tableau 3.1, surface spécifique BET de $1403 \text{ m}^2.\text{kg}^{-1}$) car cette méthode tient compte de la rugosité et de la porosité ouverte des particules. Comme décrit par H. Taylor [2], la méthode BET conduit bien à un résultat trois fois supérieur à celui du Blaine. La distribution granulométrique du clinker en Figure 3.2 montre une importante population de particules submicroniques avec un mode principal à $6,5 \mu\text{m}$ et un étalement granulométrique de $52,6 \mu\text{m}$.

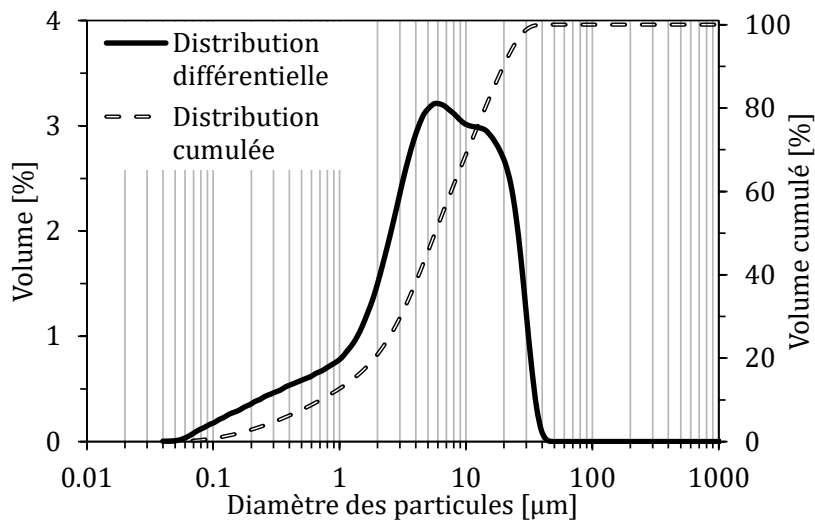


Figure 3.2 – Distributions granulométriques du clinker dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84)

Tableau 3.1. Caractéristiques granulaires du clinker

Matériau	Surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) [m^2/kg]	Surface spécifique Blaine [m^2/kg]	Densité	Étalement granulaire	
				($d_{\text{max}}-d_{\text{min}}$) [μm]	Mode principal [μm] ^a
Clinker	1403 ± 14	471 ± 5	$3,20 \pm 0,01$	$52,6 \pm 0,2$	$6,5 \pm 0,1$

^a Obtenu par mesure de la distribution granulométrique dans l'isopropanol (Figure 3.2)

Les particules de clinker présentent une morphologie monomorphe anguleuse (caractéristique de matériaux fragmentés par broyage) et ont un aspect de surface irrégulier (Figure 3.3). Cet aspect est le résultat de l'agglomération de fines particules à la surface des plus grosses (de quelques 10^{ème} de microns).

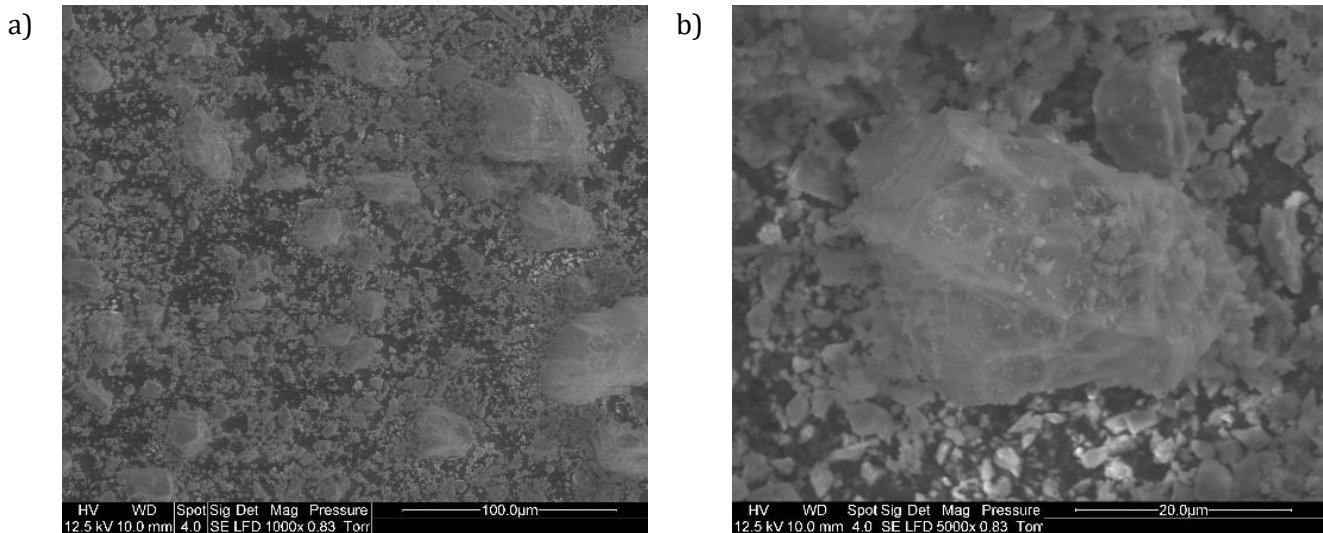


Figure 3.3 – Micrographies de la poudre de clinker obtenues par MEB en mode environnemental

I.1.2. Propriétés chimiques

Composition élémentaire et minéralogie

Lors de l'étape de clinkérisation (chauffage à 1450°C de l'argile et du calcaire pour former le clinker), les impuretés présentes peuvent soit former des phases cristallines indépendantes, telles que le périclase, soit se retrouver incorporées dans les phases majoritaires (alite, bélite, aluminat et ferrite). Les compositions exactes de ces phases majoritaires, en tenant compte de ces impuretés, ont été déterminées par analyse EDX d'une micrographie de section polie d'un nodule du clinker d'étude. Connaissant la composition élémentaire de chaque phase majoritaire, il a été possible de calculer les ratios molaires atomiques normalisés par rapport à la composition molaire atomique en oxygène de chaque phase. Selon H. Taylor [2], les principales substitutions des phases majoritaires d'un ciment Portland sont les suivantes :

- Dans l'alite :
 - . pour Ca²⁺ : Na⁺, K⁺, Mg²⁺ et Fe³⁺,
 - . pour Si⁴⁺ : Al³⁺, P⁵⁺, et S⁶⁺,
- Dans la bélite :
 - . pour Ca²⁺ : Na⁺, K⁺, Mg²⁺,

- pour Si^{4+} : Al^{3+} , P^{5+} , S^{6+} et Fe^{3+} ,
- Dans l'aluminate de calcium C_3A :
 - pour Ca^{2+} : Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ti^{4+} ,
 - pour Al^{3+} : Si^{4+} et Fe^{3+} ,
- Dans la ferrite :
 - pour Ca^{2+} : Na^+ et K^+ ,
 - pour Al^{3+} : Si^{4+} , P^{5+} et S^{6+} ,
 - pour Fe^{3+} : Mg^{2+} , Si^{4+} et Ti^{4+} ,

Le Tableau 3.2 présente les compositions des phases majoritaires et les différents ratios atomiques déterminés. Ces compositions ont par la suite été utilisées lors du calcul de Bogue inverse (cf. Tableau 3.3).

Tableau 3.2 – Compositions des différentes phases du clinker déterminées par analyse EDX, * indique le nombre d'aires analysées (surfaces variant de 0,5 à 2,5 μm^2) et les incertitudes sont inscrites entre parenthèses

Phase/formule	Ca	Mg	Fe	Al	Si	O
Alite *10 $\text{Ca}_{2.92}\text{Mg}_{0.08}\text{Al}_{0.04}\text{Si}_{0.97}\text{O}_5$	292 (2)	8 (1)	< 1	4 (1)	97 (1)	500
	300			101		
Bélite *11 $\text{Ca}_{1.99}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.03}\text{Al}_{0.05}\text{Fe}_{0.02}\text{Si}_{0.92}\text{O}_4$	199 (2)	3 (1)	2 (1)	5 (1)	92 (1)	400
	K 3(1) et Na 2(1) 207			99		
Aluminate *8 $\text{Ca}_{2.71}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.09}\text{Al}_{1.54}\text{Fe}_{0.21}\text{Si}_{0.24}\text{O}_6$	271 (5)	8 (3)	21 (5)	154 (4)	24 (2)	600
	K 9(2) et Na 14(1) 302			199		
Ferrite *11 $\text{Ca}_{2.03}\text{Mg}_{0.17}\text{Al}_{0.94}\text{Fe}_{0.66}\text{Si}_{0.16}\text{O}_5$	203 (3)	17 (6)	66 (3)	94 (4)	16 (2)	500
	203		193			

La Figure 3.4 montre l'une des micrographies du nodule de clinker avec ses différentes phases majoritaires visibles. Les C_3S sont anguleux, ils sont présents très majoritairement dans le nodule. Les C_2S sont un peu plus foncés et arrondis, ils sont très peu présents dans le nodule. Entre les grains de silicate de calcium, nous pouvons distinguer les C_3A en gris clair avec des zones plus foncées, les C_4AF . Qualitativement, nous observons un clinker très riche en C_3S ce qui sera confirmé par les résultats quantitatifs obtenus par DRX (Tableau 3.3).

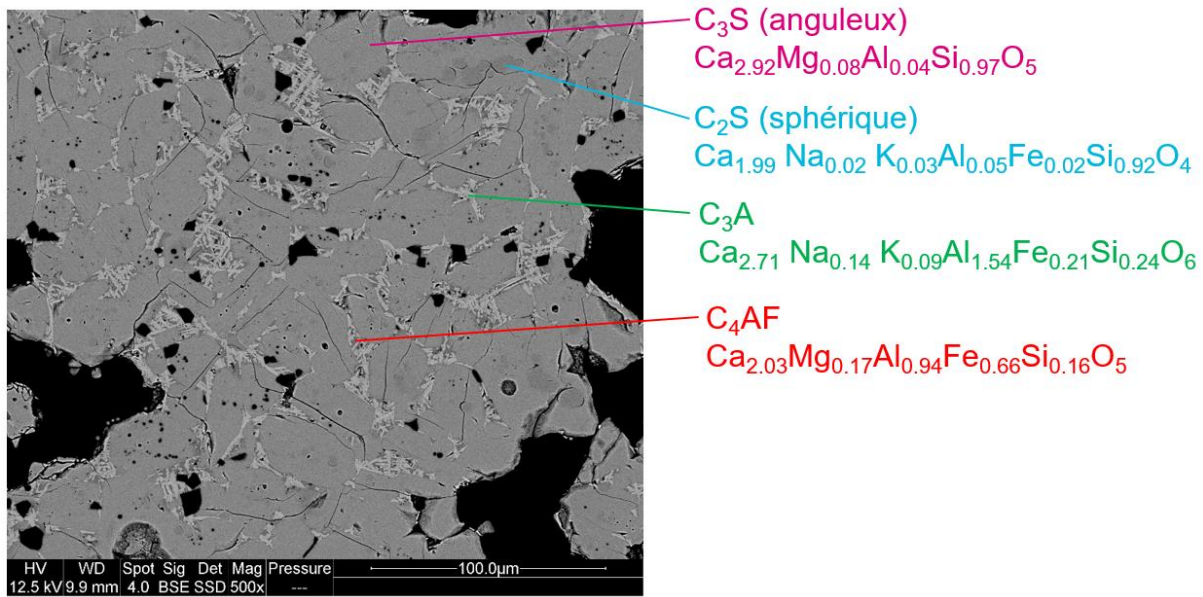


Figure 3.4 – Micrographie de la surface polie d'un nodule de clinker avec identification des phases anhydres majoritaires et de leur composition élémentaire déterminée par MEB-EDX

Les données obtenues par DRX à partir de l'affinement Rietveld ont pu, après calcul par Bogue inverse, être comparées à la composition en oxydes obtenue par spectroscopie de fluorescence des rayons X (Tableau 3.3). Afin d'avoir une quantification plus fine des phases constitutives du clinker, des dissolutions sélectives ont été réalisées [120]. Les diffractogrammes obtenus sont présentés en Figure 3.5. Le traitement au sucre et à l'hydroxyde de potassium permet de dissoudre les phases aluminates de calcium et ferrite laissant un diffractogramme résiduel des silicates de calcium et des phases mineures. Le traitement à l'acide salicylique et au méthanol permet de dissoudre l'alite, la bélite et la chaux libre, laissant ainsi un diffractogramme résiduel des phases aluminates de calcium et ferrite, le périclase et les sulfates alcalins. Ce second traitement est quantitatif, la proportion des phases silicates de calcium peut être déterminée par pesée du résidu de l'échantillon après la dissolution sélective. Le résultat a donc été comparé à la teneur obtenue après affinement Rietveld des diffractogrammes (Tableau 3.4).

D'après la composition normale d'un ciment Portland défini par H. Taylor [2], les teneurs sont :

- Entre 50 et 70%*m* pour l'alite,
- Entre 15 et 30%*m* pour la bélite,
- Entre 5 et 10%*m* pour le C_3A ,
- Entre 5 et 15%*m* pour le C_4AF .

Ainsi, le clinker étudié ici semble riche en alite et plutôt faible en bélite ce qui impliquera une plus grande réactivité à court terme. Les teneurs en C_3A et C_4AF sont comprises dans l'intervalle de teneur d'un ciment Portland dit normal d'après H. Taylor [2].

Tableau 3.3 – Composition chimique et minéralogique du clinker obtenue spectroscopie de fluorescence des rayons X, par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld) et calcul du Bogue inverse

Clinker						
Eléments	FX [%m]	Ecart type	Bogue inverse [%m]	Phases	DRX / affinement Rietveld [%m]	Ecart type
SiO ₂	19,80	0,40	21,0	C ₃ S M3	69,1	3,0
Al ₂ O ₃	5,22	0,20	4,8	C ₂ S	7,8	2,0
Fe ₂ O ₃	2,66	0,10	3,0	C ₄ AF	11,0	1,0
TiO ₂	0,15	0,01	0,0	C ₃ A	6,1	1,0
K ₂ O	0,91	0,04	0,4	Périclase	4,1	0,3
Na ₂ O	0,34	0,03	0,2	Chaux libre	1,3	0,4
CaO	64,2	0,4	64,9	Aphthalite	0,5	0,3
MgO	4,93	0,10	5,6			
SO ₃	0,85	0,10	0,3	TOTAL	100,0	
MnO	0,05	0,01	0,0			
P ₂ O ₅	0,11	0,01	0,0			
PAF (1025°C)	0,6	0,1				
TOTAL	99,82					

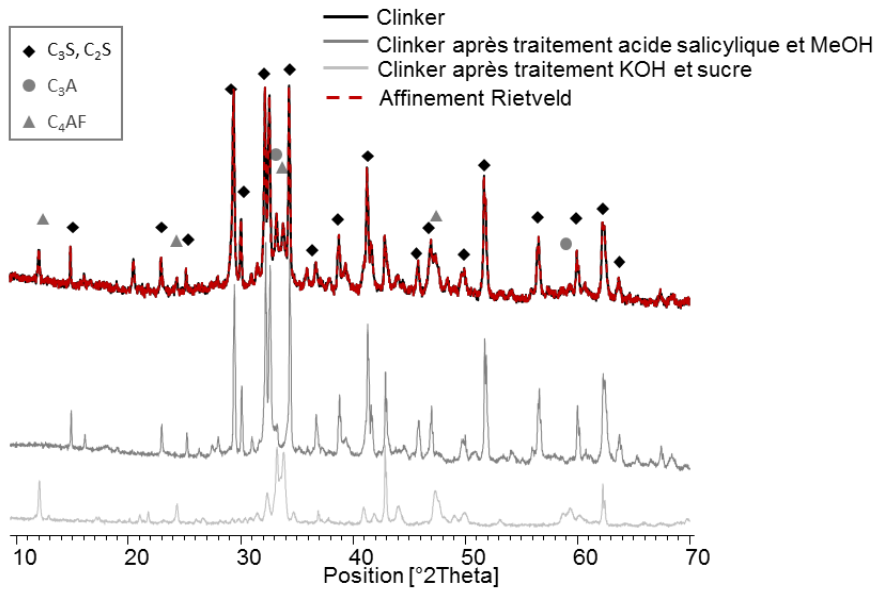


Figure 3.5 – Diffractogrammes du clinker après différentes dissolutions sélectives et identification des pics des phases majoritaires

Tableau 3.4 - Comparaison de la proportion de clinker dissoute par traitement à l'acide salicylique et au méthanol et de la teneur massique en silicates de calcium obtenue par affinement Rietveld

Clinker dissout par traitement à l'acide salicylique [%m]	Phases silicates de calcium par affinement Rietveld [%m]
78,0 ± 0,3	78,2

D'après les résultats obtenus par spectroscopie de fluorescence des rayons X (Tableau 3.3), le clinker contient une teneur en MgO élevée (4,9 %m) qui reste, toutefois, inférieure à la valeur limite de 5 %m spécifiée dans la norme NF EN 197-1. Cette teneur en MgO a un rôle dans le polymorphisme de l'alite en fonction de la teneur en SO₃. D'après les travaux de I. Maki [144], l'alite du clinker d'étude est donc principalement présente sous la forme du polymorphe M3 (Figure 3.6), ce qui est également confirmé par les analyses minéralogiques (Tableau 3.3). Par ailleurs, ce clinker est particulièrement riche en alite. Cela pourra contribuer, en plus de la finesse importante de ce clinker, à une grande réactivité à jeune âge (avant 1 jour).

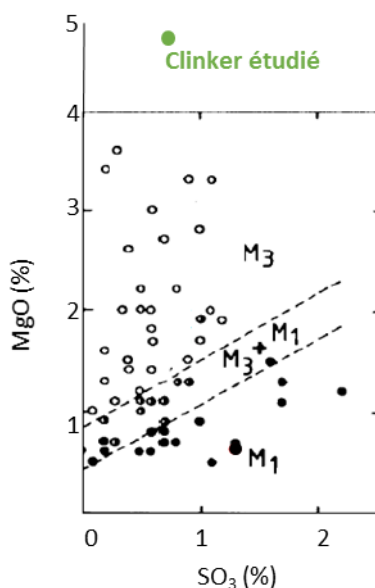


Figure 3.6 - Polymorphisme de l'alite en fonction des teneurs en MgO et SO₃ dans le clinker étudié (graphique adapté de I. Maki et K. Goto [144])

La courbe ATG associée à la décomposition thermique de ce clinker est présentée en Figure 3.7. Nous observons des pertes de masses principales à 400°C ainsi qu'une bien plus faible vers 600°C, associées à :

- la déshydratation de l'hydroxyde de calcium (Équation 3.1),



Perte de masse de 24,3 %m

- la décarbonatation du carbonate de calcium (Équation 3.2).

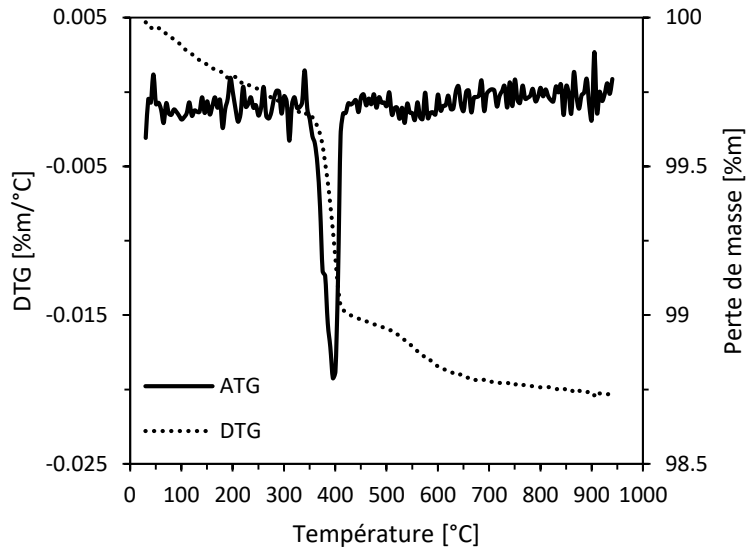


Figure 3.7 – Dégradation thermique du clinker sous argon (atmosphère inerte)

A partir de ces résultats, il est alors possible de calculer les teneurs en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCO_3 du clinker (Tableau 3.5). La présence de portlandite peut provenir de l'hydratation de la chaux libre contenue dans le clinker, déterminée à 1,3 %m par affinement Rietveld. L'hydratation de cette quantité de chaux libre serait alors à l'origine de la formation d'environ 1,7 %m de portlandite. Ces valeurs sont cohérentes d'après d'autres résultats de la littérature. En effet, sur trois clinkers étudiés sans chaux libre d'après l'affinement Rietveld (ou alors inférieur à 0,5 %m), M. Jachiet [1] a obtenu des teneurs en portlandite allant de 1,4 à 2,0 %m.

Tableau 3.5 – Fractions massiques en hydroxydes de calcium et carbonates de calcium dans le clinker déterminées par ATG

Matériau	Teneur en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [%m]	Teneur en CaCO_3 [%m]
Clinker	$2,6 \pm 1,2$	$0,5 \pm 0,1$

Teneur en alcalins solubles

La teneur en alcalins solubles dans le clinker conditionne la réactivité du système cimentaire. Couramment, les résultats sont exprimés en pourcentage d'alcalins équivalents (% Na₂O équivalent) calculés d'après l'Équation 3.3 selon la norme NF EN 196-2 :

$$Na_2O_{eq} = Na_2O + \frac{M_{Na_2O}}{M_{K_2O}} \times K_2O \quad \text{Équation 3.3}$$

Les teneurs obtenues en K₂O et Na₂O (Tableau 3.6) par photométrie de flamme sont moins élevées que les teneurs en oxydes déterminées par spectroscopie de fluorescence des rayons X (Tableau 3.3). Cet écart est dû au fait que cette technique mesure la teneur en alcalins solubles et non la teneur totale présente dans le matériau obtenu par la spectroscopie de fluorescence des rayons X.

Tableau 3.6 – Teneurs en alcalins solubles du clinker mesurées au photomètre de flamme (moyennes réalisées sur deux mesures) selon une méthode dérivée de la norme NF 196-2

Matériau	K ₂ O (%m)	Na ₂ O (%m)	% Na ₂ O _{eq} (%m)
Clinker	0,74 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,61 ± 0,03

La teneur en alcalins dans le clinker peut également être comparée à la teneur en sulfates. H. Taylor [2] introduit un facteur R (Équation 3.4) à partir de la teneur en alcalins solubles et insolubles reliant ainsi la solubilité des ions sulfates, sodium et potassium dans le clinker [2] :

$$R = \frac{SO_3}{Na_2O + K_2O} \quad \text{Équation 3.4}$$

Selon H. Taylor [2] :

- R < 0,5 : les espèces contenant des ions sulfate, sodium et potassium sont toutes solubles,
- 0,5 < R < 1 : les espèces sulfatées sont plus solubles que celles contenant du sodium et du potassium, c'est le cas du clinker d'étude (cf. Tableau 3.7),
- R > 1 : les ions sulfate sont majoritairement insolubles et sont plutôt présents dans les phases silicate et aluminat de calcium ou sous forme d'anhydrite, les teneurs de Na₂O et K₂O solubles sont aussi limitées.

Tableau 3.7 – Calcul du facteur R pour le clinker d'étude

Matériau	Na ₂ O eq [%m]		Facteur R (Calcul FX)
	(Calcul FX)	(Expérimental - photomètre de flamme)	
Clinker	0,94	0,61	0,68

Le facteur R entre 0,5 et 1,0 indique la présence d'espèces sulfatées solubles avec la présence d'alcalins non disponibles en début d'hydratation. Cela est en accord avec les précédents résultats obtenus par DRX montrant des ions sulfates solubles présents dans l'aphtitalite $(K,Na)_3Na(SO_4)_2$, une phase soluble, et ceux obtenus par analyse EDX montrant des alcalins présents dans des phases beaucoup moins solubles : C₃A et C₂S (cf. Figure 3.4).

I.2. Sulfate de calcium

I.2.1. Caractéristiques granulaires

Comme pour le clinker, la distribution granulométrique du sulfate de calcium présente une importante population de fines particules submicroniques (Figure 3.8). Les caractéristiques granulaires du matériau en Tableau 3.8 et notamment la surface spécifique BET très élevée attestent de cette finesse. Toutefois, il est possible de constater que la surface spécifique Blaine ne suit pas cette augmentation. En effet, si on compare ces données à celles du clinker (Tableau 3.1), la surface spécifique BET est bien plus élevée (3645 m²/kg pour le sulfate de calcium contre 1403 m²/kg pour le clinker) et pourtant la surface spécifique Blaine est inférieure (320 m²/kg pour le sulfate de calcium contre 471 m²/kg pour le clinker). Cela peut être dû au caractère hygroscopique du sulfate de calcium, expliquant pourquoi cette finesse n'est pas identifiée par mesure de la surface spécifique Blaine. En effet, le principe de la mesure de la surface spécifique Blaine est basé sur la perméabilité à l'air d'un lit de poudre. Cet appareil permet de mesurer le temps que met l'air pour traverser un volume défini de matériaux compacté. Dans le cas du sulfate de calcium, son caractère hygroscopique peut créer des agglomérats entre les particules dus à l'humidité relative de l'air ambiant et expliquer cette plus faible valeur en surface spécifique Blaine.

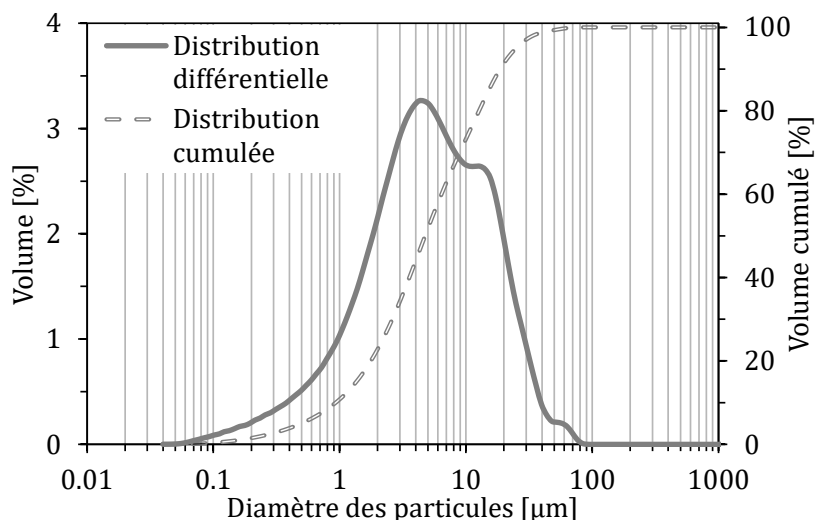


Figure 3.8 - Distribution granulométrique du sulfate de calcium dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84)

Tableau 3.8 - Caractéristiques granulaires du sulfate de calcium

Matériau	Surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) [m ² /kg]	Surface spécifique Blaine [m ² /kg]	Densité	Étalement granulaire (d _{max} -d _{min}) [µm] <small>a</small>	Mode principal [µm] ^a
Sulfate de calcium	3645 ± 21	320 ± 3	2,87 ± 0,01	101,1 ± 0,1	4,9 ± 0,1

^a Obtenu par mesure de la distribution granulométrique dans l'isopropanol (Figure 3.8)

Les micrographies en Figure 3.9 montrent une forte hétérogénéité de taille de particules avec des éléments d'environ 100 µm, mais également de très fines particules unitaires ou en surface. Cela coïncide avec l'étalement élevé de 101,1 µm identifié sur la distribution granulométrique du matériau (Tableau 3.8).

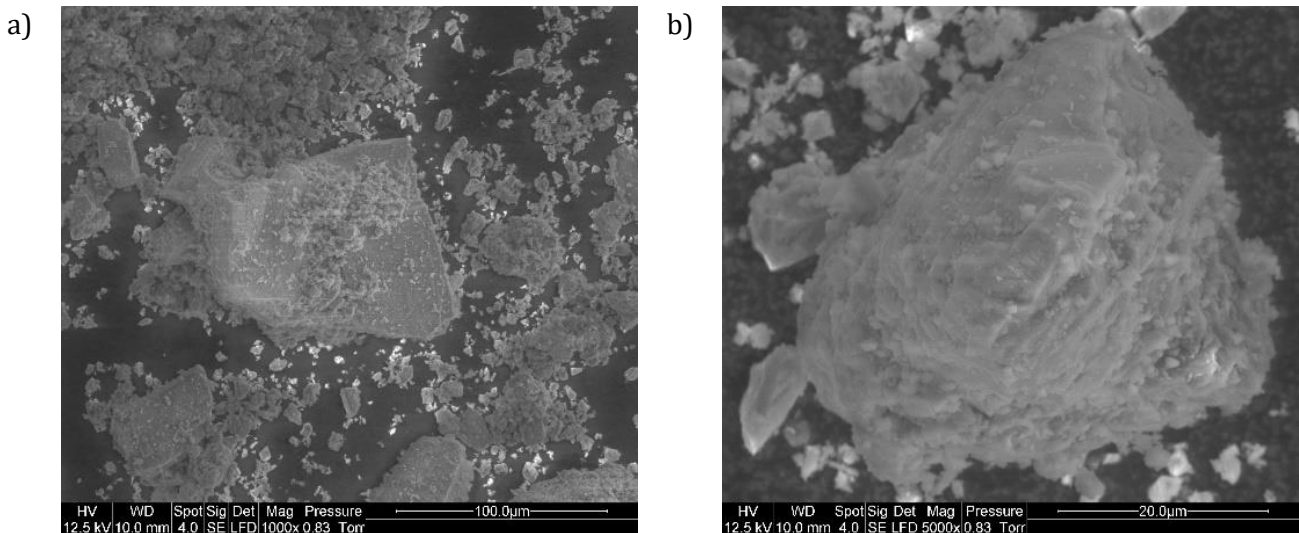


Figure 3.9 – Micrographies de la poudre de sulfate de calcium obtenues par MEB en mode environnemental

I.2.2. Propriétés chimiques

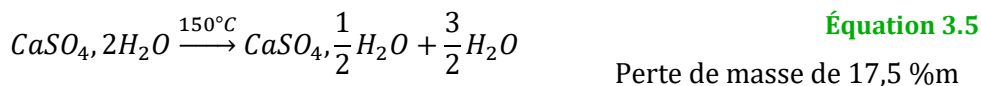
Le sulfate de calcium utilisé dans la formulation des ciments est un régulateur de prise. Sa composition, et notamment sa teneur en sulfates, fait partie des paramètres clés pouvant influencer sur la réactivité des systèmes cimentaires. D'après l'analyse minéralogique et chimique (Tableau 3.9), le sulfate de calcium utilisé après broyage contient principalement de l'anhydrite et du gypse, mais pas d'hémihydrate. Ces phases ont des solubilités différentes (cf. Chapitre 1 Figure 1.6 page 15). Cela signifie que ce sulfate de calcium utilisé présentera différentes cinétiques de dissolution selon les phases.

Tableau 3.9 – Composition chimique et minéralogique du sulfate de calcium obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld) et spectroscopie de fluorescence des rayons X

Sulfate de calcium					
Eléments	FX [%m]	Ecart type	Phases	DRX / affinement Rietveld [%m]	Ecart type
SiO ₂	5,14	0,40	Gypse	10,0	3,2
Al ₂ O ₃	1,47	0,20	Anhydrite	76,9	2,0
Fe ₂ O ₃	0,53	0,10	Quartz	2,5	0,2
TiO ₂	< 0,01	0,01	Dolomite	7,5	3,2
K ₂ O	0,39	0,04	Illite	3,2	2,7
Na ₂ O	0,14	0,03			
CaO	36,6	0,4	TOTAL	100,1	
MgO	1,82	0,10			
SO ₃	48,0	0,10			
MnO	< 0,01	0,01			
P ₂ O ₅	0,02	0,01			
PAF (1025°C)	5,7	0,1			
TOTAL	99,83				

L'analyse ATG de la décomposition thermique d'un sulfate de calcium peut présenter, selon sa composition, deux pertes de masse caractéristiques. Il s'agit :

- De la déshydratation du gypse en hémihydrate (Équation 3.5),



- De la déshydratation de l'hémihydrate en anhydrite (Équation 3.6).



Ainsi, d'après les résultats obtenus en Figure 3.10, il est possible de confirmer les quantifications d'analyse DRX par affinement Rietveld sur l'absence d'hémihydrate dans le sulfate de calcium étudié. En effet, une seule perte de masse est présente à 150°C ce qui correspond à la déshydratation du gypse et aucune perte de masse n'est présente à 190°C pour la déshydratation de l'hémihydrate. La quantification déterminée à partir de ces résultats (cf. Tableau 3.10) indique une teneur en gypse similaire à celle présentée en Tableau 3.9. Toutefois, il faut tenir compte de l'illite qui est présente dans le système d'après l'analyse minéralogique (Tableau 3.9). En effet, d'après la courbe 23 de la Figure 3.11, la décomposition thermique de l'illite conduit à des pertes de masse à 150°C, comme la déshydratation du gypse, ainsi que de 500°C à 600°C. La quantité de

gypse déduite par ATG est donc probablement légèrement surestimée. De la même manière, la décarbonatation observée de 500°C à 600°C qui correspond principalement à celle de la dolomite est également impactée par la contribution de l'illite, ce qui tend à surestimer la quantification (Tableau 3.10).

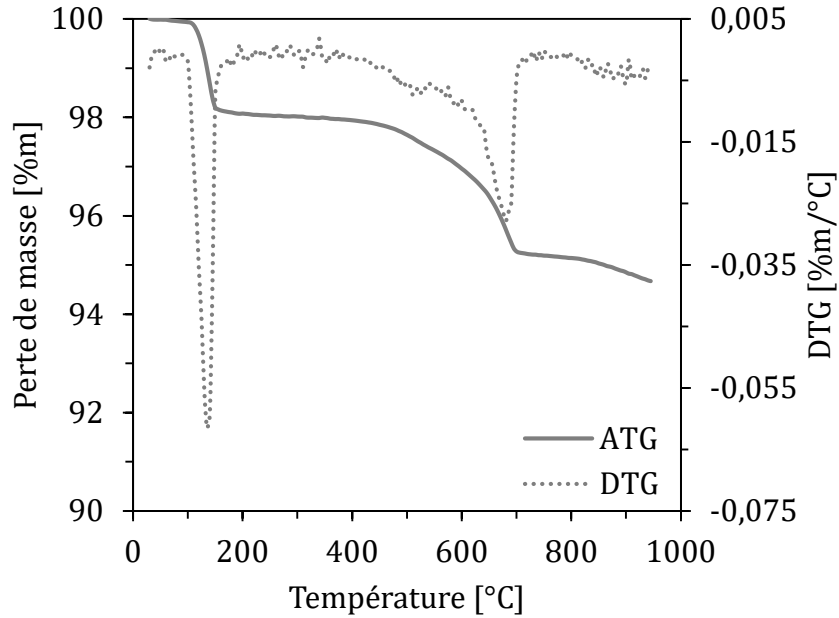


Figure 3.10 - Dégradation thermique du sulfate de calcium sous argon (atmosphère inerte)

Tableau 3.10 - Fractions massiques en gypse, hémihydrate et dolomite dans le sulfate de calcium déterminées par ATG

Matériau	Teneur en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [%m]	Teneur en $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ [%m]	Teneur en $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [%m]
Sulfate de calcium	$8,5 \pm 0,4$	-	$5,0 \pm 0,3$

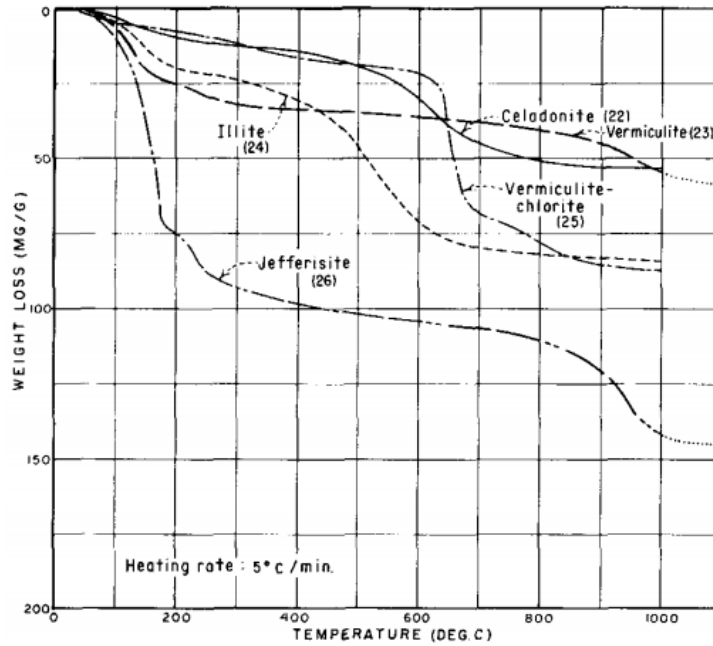


Figure 3.11 - Décompositions thermiques de 22) la celadonite, 23) la vermiculite, 24) l'illite, 25) la vermiculite-chlorite et 26) la jefferisite sous air (atmosphère oxydante) [145]

I.3. Calcaire

I.3.1. Caractéristiques granulaires

Le calcaire étudié présente une population particulièrement importante de particules submicroniques (Figure 3.12). Les surfaces spécifiques BET et Blaine sont également très élevées (Tableau 3.11) et confirment ce résultat. Il s'agit d'un calcaire de catégorie A selon la norme NF EN 196-2 avec une surface spécifique Blaine supérieure à 300 m²/kg.

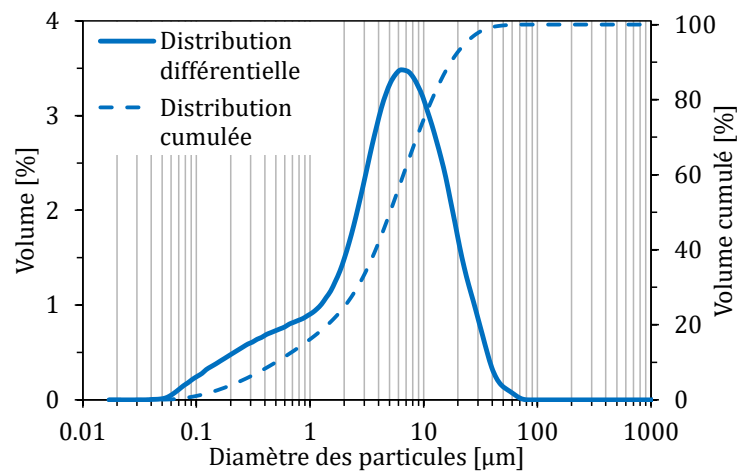


Figure 3.12 - Distributions granulaires du calcaire dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84)

Tableau 3.11 – Caractéristiques granulaires du calcaire

Matériau	Surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) [m ² /kg]	Surface spécifique Blaine [m ² /kg]	Densité	Etalement granulaire (d _{max} -d _{min}) [μm] a	Mode principal [μm] ^a
Calcaire	2679 ± 42	688 ± 4	2,75 ± 0,02	92,1 ± 0,1	7,1 ± 0,1

^a Obtenu par mesure de la distribution granulométrique dans l'isopropanol

Les micrographies en Figure 3.13 présentent un matériau avec de très fines particules en accord avec les précédents résultats. La morphologie anguleuse observée est due au processus de broyage.

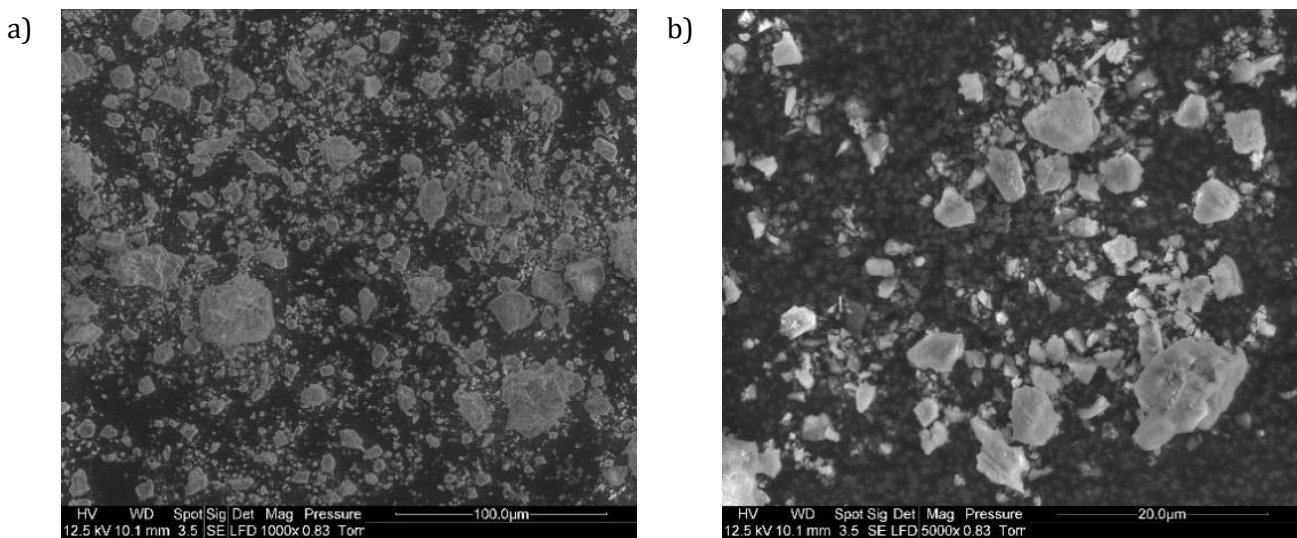


Figure 3.13 – Micrographies de la poudre de calcaire obtenues par MEB en mode environnemental

I.3.2. Propriétés chimiques

Le calcaire est une roche sédimentaire constituée principalement de carbonate de calcium. L'analyse de sa composition minéralogique permet de quantifier une teneur de 99,2 %m de CaCO₃ (cf. Tableau 3.12). Il s'agit d'un calcaire de catégorie A selon la norme NF EN 196-2 avec une teneur en CaCO₃ supérieure à 95 %m.

Tableau 3.12 – Composition chimique et minéralogique du sulfate de calcium obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld)

Calcaire					
Eléments	FX [%m]	Ecart type	Phases	DRX / affinement Rietveld [%m]	Ecart type
SiO ₂	1,44	0,40	Calcite	99,2	0,6
Al ₂ O ₃	0,71	0,20	Quartz	0,8	0,6
Fe ₂ O ₃	0,33	0,10			
TiO ₂	0,03	0,01	TOTAL	100,0	
K ₂ O	0,1	0,04			
Na ₂ O	<0,02	0,03			
CaO	54,2	0,4			
MgO	0,52	0,10			
SO ₃	0,02	0,10			
MnO	0,08	0,01			
P ₂ O ₅	0,02	0,01			
PAF (1025°C)	45,5	0,1			
TOTAL	102,95				

Ces résultats sont vérifiés par l'analyse thermogravimétrique (cf. Figure 3.14). La perte de masse identifiée de 650 à 850°C correspond à la perte de masse caractéristique de la décarbonation du carbonate de calcium (44,0 %m, cf. Équation 3.2). La teneur en carbonate de calcium du calcaire a ainsi pu être également déterminée par ATG à 96,1 %m (cf. Figure 3.14).

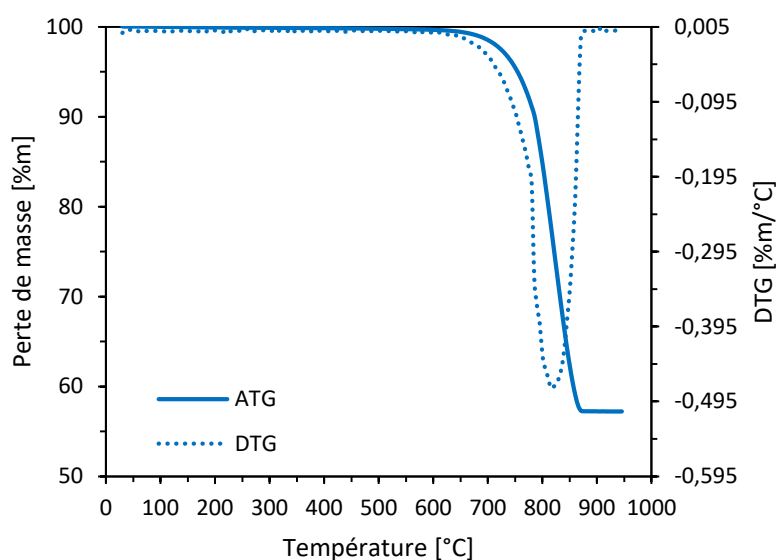


Figure 3.14 – Dégradation thermique du calcaire sous argon (atmosphère inerte)

Des pics de faibles intensités sont observés dans le diffractogramme du calcaire (cf. Figure 3.15). Ces phases mineures ont pu être identifiées après une dissolution de la calcite avec l'acide acétique. Nous pouvons observer la présence d'argiles difficilement quantifiables par la DRX (illite et chlorite). La présence de ces phases mineures peut expliquer la différence entre la quantification en calcite par DRX et par l'ATG.

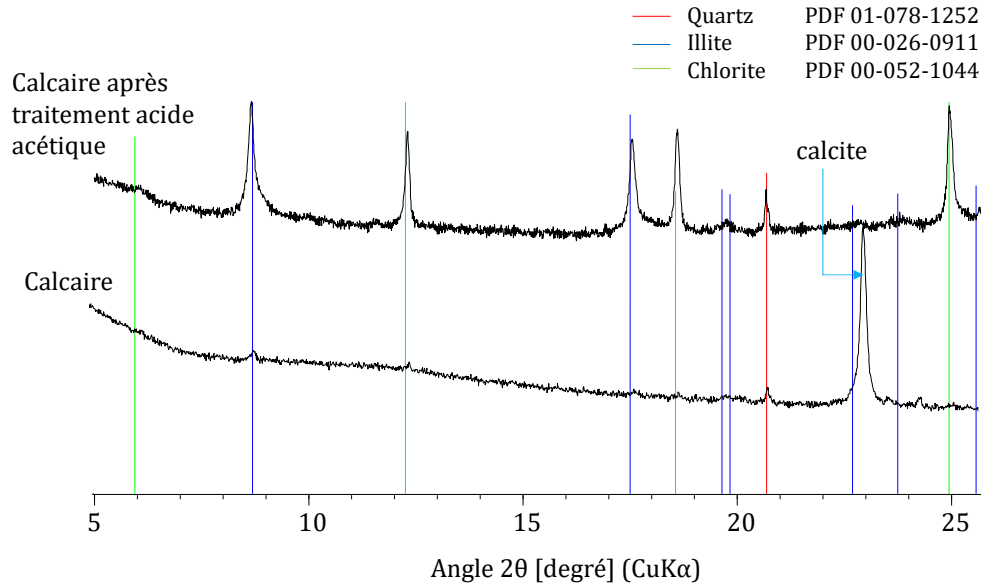


Figure 3.15 – Diffractogrammes du calcaire avant et après la dissolution à l'acide acétique et identification des pics des phases minoritaires

La teneur en alcalins solubles a également été mesurée sur la poudre de calcaire seule. La valeur déterminée est très faible. Le calcaire ne semble pas contenir d'alcalins solubles. La teneur est quasiment comprise dans l'incertitude liée à la mesure (cf. Tableau 3.13). Les résultats obtenus par spectroscopie de fluorescence X présentent des valeurs légèrement plus élevées (cf. Tableau 3.12). Le calcaire contient donc peu d'alcalins avec une contribution en alcalins solubles quasiment nulle.

Tableau 3.13 – Teneurs en alcalins solubles du calcaire mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures)

Matériau	K ₂ O [%m]	Na ₂ O [%m]	% Na ₂ O _{eq} [%m]
Calcaire	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01

I.4. Laitier

I.4.1. Caractéristiques granulaires

Le laitier, comme le calcaire, a subi un tamisage à 100 μm . Sa distribution granulométrique est présentée Figure 3.16. Les caractéristiques granulaires du matériau sont regroupées dans le Tableau 3.14. Le laitier a été broyé et ses particules présentent une morphologie de type monomorphe anguleux dû au processus de broyage (cf. Figure 3.17).

Un deuxième lot du même laitier a été utilisé, appelé laitier (2). En effet, pour des raisons de différence de technique de broyage utilisée par la société SDTech (Alès), la granulométrie du laitier a subi une variation (cf. Figure 3.16.) de ses caractéristiques granulaires présentées dans le Tableau 3.14. D'après ces résultats, le laitier (2) possède moins de fines particules, cependant, son d_{max} est bien plus faible (90 μm pour le laitier et 40 μm pour le laitier (2)). Les surfaces spécifiques Blaine et BET permettent de confirmer qu'il est néanmoins plus fin (malgré une quantité de fines particules inférieure) car celles-ci sont plus élevées dans le cas du laitier (2). Dans les deux cas, la surface spécifique Blaine valide la consigne exigée par la norme NF EN 196-6 (supérieure à 275 m^2/kg).

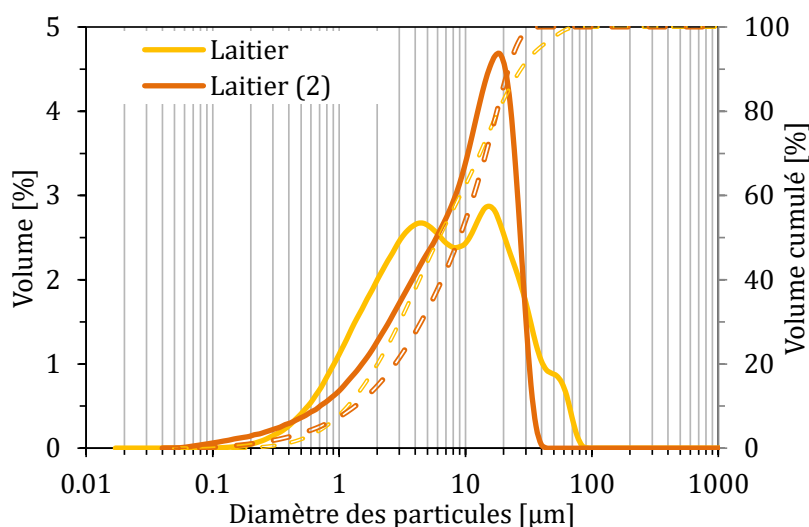


Figure 3.16 – Distributions granulaires du laitier et du laitier (2) dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84). Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les distributions volumiques différentielle et cumulée.

Tableau 3.14 – Caractéristiques granulaires du laitier

Matériau	Surface BET (Brunauer-Emmett- Teller) [m ² /kg]	Surface spécifique Blaine [m ² /kg]	Densité	Étalement granulaire (d _{max} -d _{min}) [μm] ^a	Mode principal [μm] ^a
Laitier	2041 ± 12	494 ± 3	2,86 ± 0,02	111 ± 5,7	14,9 ± 0,8
Laitier (2)	2553 ± 14	512 ± 3	-	49,1 ± 2,3	18,1 ± 0,6

^a Obtenu par mesure de la distribution granulométrique dans l'isopropanol

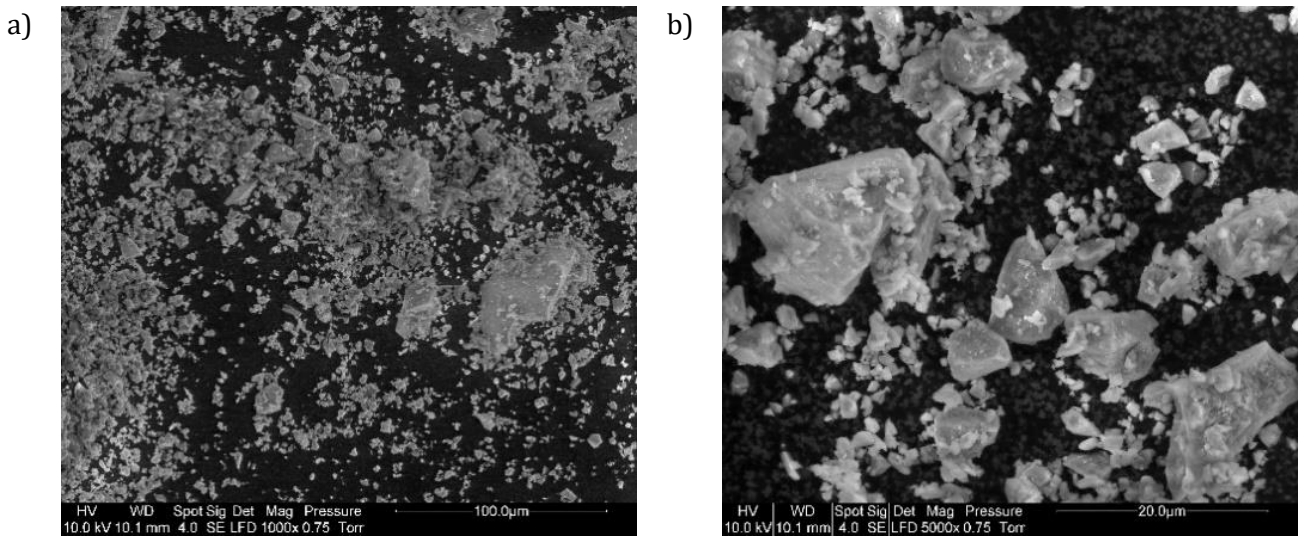


Figure 3.17 – Micrographies de la poudre de laitier obtenues par MEB en mode environnemental

I.4.2. Propriétés chimiques

Le laitier est issu de l'industrie de la fonte. Il est principalement amorphe (98 %m) et sa composition en oxydes (cf. Tableau 3.15) est proche de celle du clinker, ce qui lui confère la propriété de liant hydraulique latent.

Tableau 3.15 – Composition chimique et minéralogique du laitier obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld) et spectroscopie de fluorescence des rayons X

Laitier					
Eléments	FX [%m]	Ecart type	Phases	DRX / affinement Rietveld [%m]	Ecart type
SiO ₂	33,3	0,40	Merwinite	0,6	0,4
Al ₂ O ₃	12,1	0,20	Calcite	0,8	1,0
Fe ₂ O ₃	0,27	0,10	Amorphe	98,6	1,4
TiO ₂	0,59	0,01			
K ₂ O	0,43	0,04	TOTAL	100,0	
Na ₂ O	0,23	0,03			
CaO	41,0	0,4			
MgO	7,62	0,10			
SO ₃	2,97	0,10			
MnO	0,18	0,01			
P ₂ O ₅	0,06	0,01			
PAF (1025°C)	1	0,1			
TOTAL	99,75				

Le laitier présente une composition conforme vis-à-vis de la norme EN 197-1 car il contient plus de deux tiers en masse de phase amorphe, la somme des teneurs massiques des oxydes CaO, MgO et SiO₂ est supérieure au deux tiers (41,0 %m + 7,62 %m + 33,3 %m > 66 %m), et le rapport massique $\frac{CaO+MgO}{SiO_2}$ est supérieur à 1 ($\frac{41,0 + 7,62}{33,3} > 1$).

La composition chimique du laitier a une influence sur sa réactivité. D'après H. Smolczyk [146], les oxydes Al₂O₃, CaO et MgO ont un effet positif sur les propriétés mécaniques tandis que SiO₂ semble avoir un impact négatif. E. Lang [147] définit un coefficient, ici appelé M, permettant d'évaluer les propriétés hydrauliques d'un laitier à partir de sa composition élémentaire (cf. Équation 3.7) :

- 1,5 < M signifie que le laitier a de faibles propriétés hydrauliques,
- 1,5 ≤ M ≤ 1,9 signifie que le laitier a de bonnes propriétés hydrauliques, il s'agit du laitier étudié avec M = 1,8,
- M > 1,9 signifie que la qualité du laitier est très bonne.

$$M = \frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2} \quad \text{Équation 3.7 [147]}$$

Le profil de la décomposition thermique obtenue par l'analyse thermogravimétrique (ATG) du laitier (Figure 3.18) correspond à ce qui est mentionné dans la littérature [60] avec une légère perte de masse avant 100°C puis à 700°C (Figure 3.19). Cette première perte de masse

pourrait peut-être provenir d'une humidité résiduelle. La seconde perte de masse provient de la calcite. D'après la quantification par la méthode des tangentes, cela correspondrait à $1,6 \pm 0,1$ %m de calcite dans le laitier. Il s'agit d'une faible valeur proche de celle déterminée par quantification DRX (cf. Tableau 3.15).

La perte au feu mesurée pour la préparation de l'échantillon à l'analyse par spectroscopie de fluorescence des rayons X (1 %m à 1025°C, cf. Tableau 3.15) ne correspond pas à la perte de masse déterminée par ATG qui est d'environ 2,5 %m à 950°C. Cet écart s'explique par les différences d'atmosphère entre les deux techniques. Par ATG, l'atmosphère est inerte (sous flux d'argon) alors que pour l'analyse par spectroscopie de fluorescence des rayons X, l'échantillon est calciné sous milieu oxydant pour déterminer la perte au feu. Dans le cas du laitier, cela conduit à un gain de masse dû à l'oxydation du sulfure [60], voir Figure 3.19. Cela explique l'écart obtenu entre ces deux mesures.

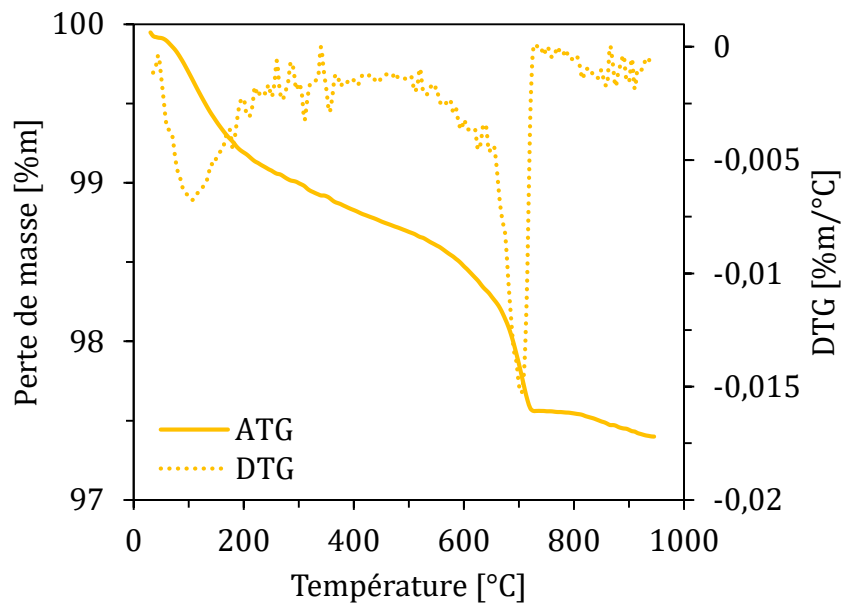


Figure 3.18 - Dégradation thermique du laitier sous argon (atmosphère inerte)

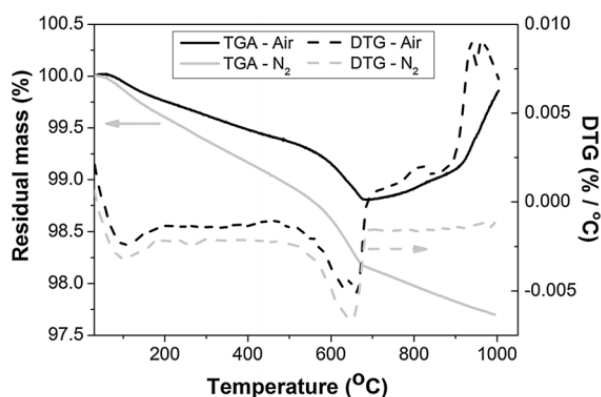


Figure 3.19 – Dégradation thermique d'un laitier granulé de haut fourneau sous flux d'azote (atmosphère inerte) et sous flux d'air (atmosphère oxydante) [60]

Le laitier a une très faible teneur en alcalins solubles (cf. Tableau 3.16). La plupart des alcalins ainsi identifiés par spectroscopie de fluorescence des rayons X (cf. Tableau 3.15) semblent donc être insolubles.

Tableau 3.16 – Teneurs en alcalins solubles du laitier mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures)

Matériau	K ₂ O [%m]	Na ₂ O [%m]	% Na ₂ O _{eq} [%m]
Laitier	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01

I.5. Cendre volante

I.5.1. Caractéristiques granulaires

La cendre volante a une distribution granulaire appartenant à la même plage de dimension que les matériaux précédents (cf. Figure 3.20). Toutefois, la surface spécifique Blaine (cf. Tableau 3.17) est faible par rapport à ce qui est attendu lorsque la comparaison est faite avec sa surface spécifique BET et celles des autres matériaux (cf. Tableau 3.20 page 135). En effet, la cendre volante a la surface spécifique BET la plus élevée. Pourtant cela n'est pas le cas de sa surface spécifique Blaine. Cela peut être dû à sa morphologie (Figure 3.21). En effet, les particules de cendre volante ont une morphologie de type sphérique composée de billes pleines et de billes creuses, parfois emprisonnées les unes dans les autres. Quelques formes anguleuses sont également présentes pouvant correspondre à des fragments de billes cassées. Ces surfaces sont donc difficilement accessibles et ne sont probablement pas prises en compte durant la mesure de surface spécifique Blaine mais détectées par la mesure de surface spécifique BET dont le principe de mesure prend en compte la totalité des surfaces accessibles à une molécule d'azote.

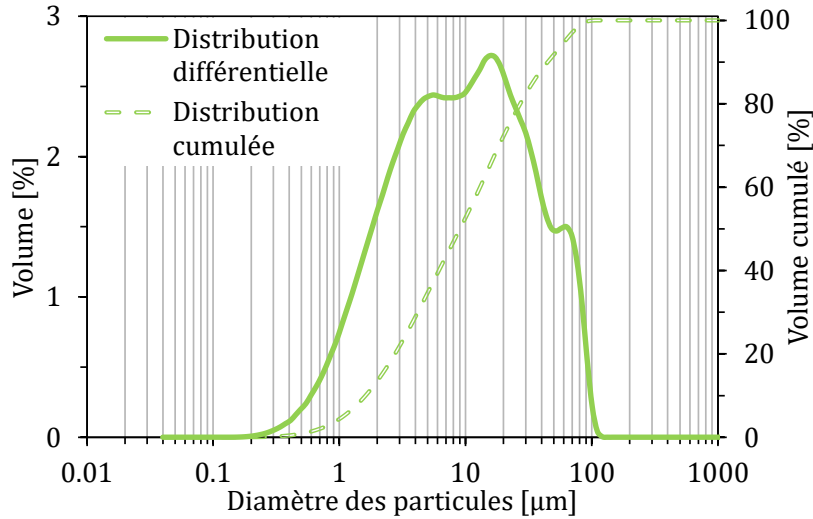


Figure 3.20 – Distributions granulaires de la cendre volante dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84)

Tableau 3.17 – Caractéristiques granulaires de la cendre volante

Matériau	Surface BET (Brunauer-Emmett-Teller) [m ² /kg]	Surface spécifique Blaine [m ² /kg]	Densité	Etalement granulaire (d _{max} -d _{min}) [µm] a	Mode principal [µm] ^a
Cendre volante	4934 ± 62	423 ± 3	2,39 ± 0,01	133,7 ± 9,4	16,4 ± 4,8

^a Obtenu par mesure de la distribution granulométrique dans l'isopropanol

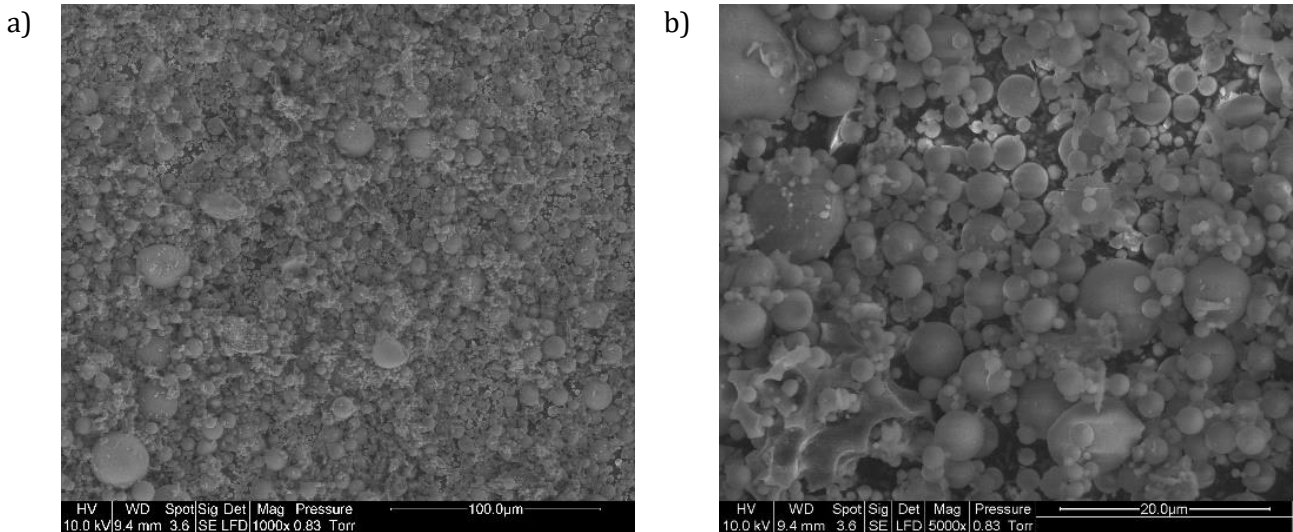


Figure 3.21 – Micrographies de la cendre volante obtenues par MEB en mode environnemental

I.5.2. Propriétés chimiques

La cendre volante est un déchet des centrales thermiques. Comme le laitier, ce matériau est principalement amorphe, 74,1 %m (cf. Tableau 3.18). La mullite, la magnétite et le quartz sont inertes. En revanche, l'hatrurite est une forme minérale de l'alite. Ce composé pourra donc participer à la réactivité du ciment Portland enrichi en cendre volante. Il en est de même pour la chaux qui pourra s'hydrater au contact de l'eau.

Avec moins de 10 %m de CaO et plus de 50 %m de SiO₂, il s'agit d'une cendre volante siliceuse de type V d'après la norme NF EN 197-1. Ces résultats sont confirmés par ceux obtenus par EDX, réalisés sur une section polie de cendre volante compactée (Figure 3.22). La micrographie de la cendre volante montre qu'elle est peu riche en calcium. En effet, la superposition des couleurs donne principalement de l'orange et du vert, ce qui montre la superposition de phases principalement composées d'aluminium et de silicium. Seulement quelques zones bleutées sont témoins de traces de calcium. Cette étude a été réalisée sur une seule micrographie pour avoir un aperçu qualitatif.

Tableau 3.18 – Composition chimique et minéralogique de la cendre volante obtenue par diffractométrie des rayons X (affinement Rietveld), spectroscopie de fluorescence des rayons X et analyseur COT pour le carbone imbrulé

Cendre volante					
Eléments	FX [%m]	Ecart type	Phases	DRX / affinement Rietveld [%m]	Ecart type
SiO ₂	52,1	0,40	Mullite	7,0	0,5
Al ₂ O ₃	19,2	0,20	Magnetite	1,2	0,2
Fe ₂ O ₃	8,11	0,10	Hatrurite	4,7	0,4
TiO ₂	0,80	0,01	Quartz	12,4	0,5
K ₂ O	1,95	0,04	Chaux libre	0,4	0,2
Na ₂ O	1,14	0,03	Périclase	0,1	0,04
CaO	8,39	0,4	Rutile	0,1	0,1
MgO	1,74	0,10	Amorphe	74,1	1,8
SO ₃	0,56	0,10			
MnO	0,08	0,01	TOTAL	100,1	
P ₂ O ₅	0,33	0,01			
PAF (1025°C)	5,3	0,1			
TOTAL	99,70				
C ^b	4,2	0,1			

^b Carbone imbrulé (inclus dans la perte au feu PAF) déterminé par analyse COT

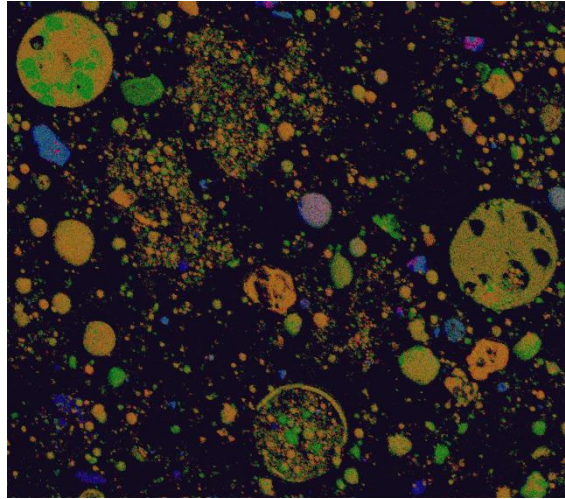


Figure 3.22 – Superposition multispectrale d'aluminium, de silicium et de calcium (respectivement rouge, vert et bleu) montrant la composition hétérogène de la cendre volante (largeur de l'image=550 µm) obtenue par analyse MEB-EDX

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée à la fois sous atmosphère inerte (argon) et oxydante (air synthétique) (Figure 3.23). Dans la première, une décomposition progressive de la cendre volante est observée. Dans la seconde, la décomposition devient beaucoup plus importante à partir de 500°C. F. Deschner et al. [65], en couplant leur ATG à un spectromètre de masse afin d'étudier les gaz produits, ont montré qu'il s'agissait principalement de la libération de CO₂ à partir de 450°C, permettant ainsi d'oxyder le carbone élémentaire dans la cendre volante et ainsi de le quantifier. D'après les résultats par ATG en Figure 3.23, la teneur en carbone de la cendre volante étudiée est d'environ 4 %m. Afin d'avoir une quantification précise, nous avons effectué une mesure par analyse COT en voie solide (4,2 %m de C, cf. Tableau 3.18). La cendre volante correspond donc aux caractéristiques de la norme ASTM C618 qui autorise une perte au feu maximale de 6 %m et qui recommande une quantité de carbone imbrulé ne devant pas excéder, dans l'idéal, 4 %m afin de ne pas avoir un effet néfaste sur l'entraînement d'air et altérer les effets des adjuvants.

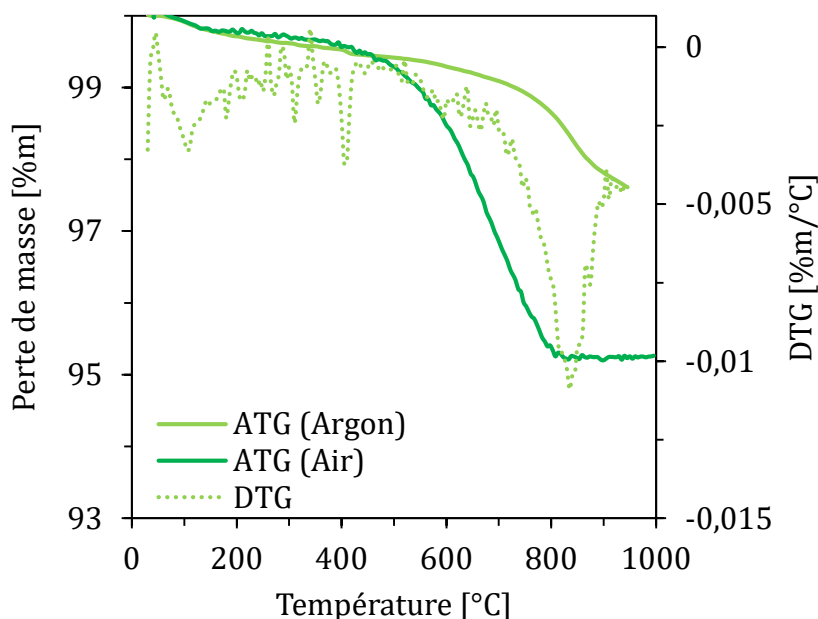


Figure 3.23 – Dégradation thermique de la cendre volante sous argon (atmosphère inerte) et sous air (atmosphère oxydante)

Concernant la teneur en alcalins solubles, la cendre volante semble avoir une contribution, contrairement à celles des deux précédentes additions minérales (Tableau 3.13 page 125 et Tableau 3.16 page 130). Il sera intéressant de voir si cela impacte la teneur en alcalins solubles du ciment composé de cette addition minérale. Ces contributions restent néanmoins inférieures à la teneur en alcalins déterminée par spectroscopie de fluorescence X ce qui signifie que seulement une partie de ces alcalins est soluble d'après les conditions d'analyse de la norme NF 196-2.

Tableau 3.19 – Teneurs en alcalins solubles de la cendre volante mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures) selon la norme NF 196-2

Matériau	K ₂ O [%m]	Na ₂ O [%m]	% Na ₂ O _{eq} [%m]	Δ Na ₂ O _{eq} [%m]
Cendre volante	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,01

I.6. Récapitulatif des caractéristiques et propriétés des matériaux d'étude anhydres

I.6.1. Caractéristiques granulaires

Les caractéristiques granulaires ont été déterminées par l'étude de la granulométrie, la densité, les surfaces spécifiques BET (Brunauer-Emmett-Teller) et Blaine, ainsi que la morphologie. Les résultats relatifs à tous les matériaux sont regroupés dans le Tableau 3.20 et la Figure 3.24.

Tableau 3.20 – Caractéristiques granulaires des différents matériaux d'étude

Matériaux	Surface BET [m ² /kg]	Surface spécifique Blaine [m ² /kg]	Densité	Étalement (d _{max} -d _{min}) [μm] ^b	Mode principal [μm] ^b
Clinker	1403 ± 14	471 ± 5	3,20 ± 0,01	52,6 ± 0,2	6,5 ± 0,1
Sulfate de calcium	3645 ± 21	320 ± 3	2,87 ± 0,01	101,1 ± 0,1	4,9 ± 0,1
Calcaire	2679 ± 42	688 ± 4	2,75 ± 0,02	92,1 ± 0,1	7,1 ± 0,1
Laitier	2041 ± 12	494 ± 3	2,86 ± 0,02	111,0 ± 5,7	14,9 ± 0,8
Cendre volante	4934 ± 62	423 ± 3	2,39 ± 0,01	133,7 ± 9,4	16,4 ± 4,8

^b Obtenu par mesure de la distribution granulométrique dans l'isopropanol

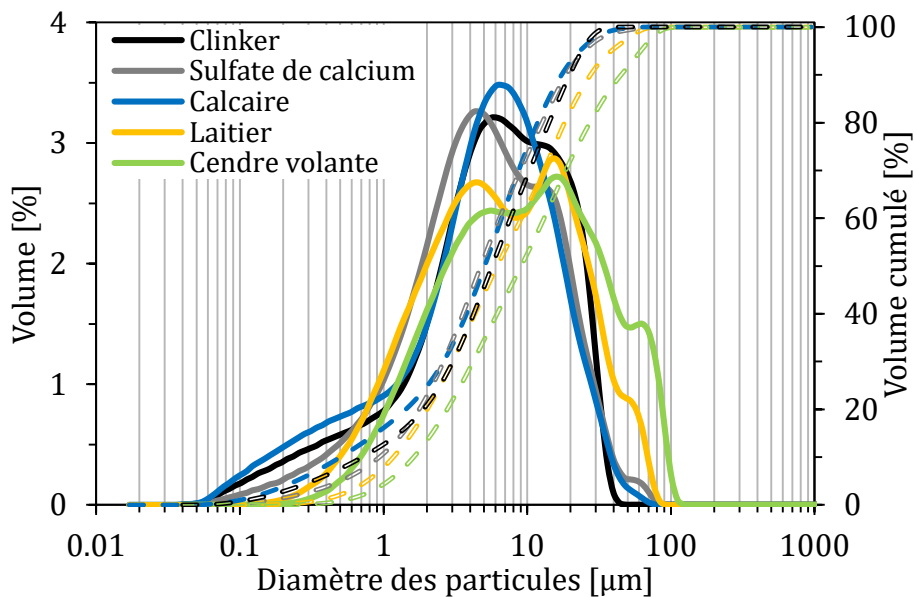


Figure 3.24 – Distributions granulaires des différents matériaux d'étude dans l'isopropanol (modèles optiques détaillés dans le Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84). Les lignes continues et discontinues représentent respectivement les distributions volumiques différentielle et cumulée.

Les trois principales conditions requises pour un mélange de poudre homogène définies par J-F, Demeyer [87] sont une densité, une taille et une morphologie similaires. Les matériaux ont des distributions granulométriques comparables (cf. Tableau 3.20 et Figure 3.24) contenues dans la même plage de diamètres de particule. Les densités sont proches et varient de 2,39 à 3,20. Enfin, mis à part la morphologie sphérique de la cendre volante, les autres matériaux ont une morphologie similaire de type monomorphe anguleux dû au processus de broyage.

Ainsi, l'étude des paramètres granulaires des poudres met en évidence que les conditions de J.-F. Demeyer [87] sont satisfaites et devraient permettre la réalisation de mélanges cimentaires homogènes.

I.6.2. Propriétés chimiques

Les tableaux suivants (cf. Tableau 3.21 et Tableau 3.22) regroupent les différentes données obtenues pour les caractérisations chimiques et minéralogiques des différents matériaux d'étude.

Tableau 3.21 – Composition chimique en oxydes déterminée par spectroscopie de fluorescence des rayons X des différents matériaux utilisés. La colonne "Différence" présente la déviation obtenue pour deux mesures d'un même échantillon.

FX [%m]						
	Clinker	Sulfate de calcium	Calcaire	Laitier	Cendre volante	Déviations standard
SiO ₂	19,8	5,14	1,44	33,3	52,1	0,40
Al ₂ O ₃	5,22	1,47	0,71	12,1	19,2	0,20
Fe ₂ O ₃	2,66	0,53	0,33	0,27	8,11	0,10
TiO ₂	0,15	< 0,01	0,03	0,59	0,80	0,01
K ₂ O	0,91	0,39	0,1	0,43	1,95	0,04
Na ₂ O	0,34	0,14	<0,02	0,23	1,14	0,03
CaO	64,2	36,6	54,2	41,0	8,39	0,40
MgO	4,93	1,82	0,52	7,62	1,74	0,10
SO ₃	0,85	48,0	0,02	2,97	0,56	0,10
MnO	0,05	< 0,01	0,08	0,18	0,08	0,01
P ₂ O ₅	0,11	0,02	0,02	0,06	0,33	0,01
PAF (1025°C)	0,6	5,7	45,5	1,0	5,3	0,1
C ^b					4,2	

^b Carbone imbrulé (inclus dans la perte au feu PAF) déterminé par analyse COT

Tableau 3.22 – Compositions minéralogiques déterminées par DRX. Les écart-types réalisés sur trois mesures ont été mis en parenthèse.

Composition minéralogique [%m], Affinement Rietveld									
Clinker		Sulfate de calcium		Calcaire		Laitier		Cendre volante	
C ₃ S	69,1 (1,7)	Gypse	10,0 (3,2)	Calcite	99,2 (0,6)	Merwinite	0,6 (0,4)	Mullite	7,0 (0,5)
C ₂ S	7,8 (1,8)	Anhydrite	76,9 (2,0)	Quartz	0,8 (0,6)	Calcite	0,8 (1,0)	Magnetite	1,2 (0,2)
C ₄ AF	11,0 (0,5)	Quartz	2,5 (0,2)			Amorphe	98,6 (1,4)	Hartrurite	4,7 (0,4)
C ₃ A	6,1 (0,6)	Dolomite	7,5 (3,3)					Quartz	12,4 (0,5)
Périclase	4,1 (0,1)	Illite	3,2 (2,7)					Chaux libre	0,4 (0,2)
Chaux libre	1,3 (0,4)							Périclase	0,1 (> 0,5)
Aphthalite	0,5 (0,4)							Rutile	0,1 (0,1)
								Amorphe	74,1 (1,8)

I.7. Poudres de ciments

Dans le cadre de ces travaux, différentes formulations cimentaires ont été réalisées à partir des matériaux caractérisés. Après une étude sur l'optimisation du sulfatage, présentée en Chapitre 2 partie I.1.1 page 75, les différents mélanges de poudres qui ont été réalisés et étudiés sont détaillés dans le Tableau 3.23. Les systèmes cimentaires L, S et FA correspondent à des pâtes cimentaires composés d'addition minérales seules (calcaire, laitier et cendre volante) dans un liquide interstitiel synthétique dilué. Les propriétés de ces poudres sont présentées dans les parties précédentes (partie I.3 page 122 pour le calcaire, partie I.4 page 126 pour le laitier et partie I.5 page 130 pour la cendre volante). Le système 60 %m OPC est un système théorique obtenu par calcul à partir des données du système OPC normalisées à 60 %, ce qui correspond à la pondération massique de la teneur en OPC dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA.

Tableau 3.23 - Compositions des différents systèmes cimentaires étudiés (*le système 60 %m OPC est obtenu par calcul des données du système OPC)

Système cimentaire	Clinker [%m]	Sulfate de calcium [%m]	Calcaire [%m]	Laitier [%m]	Cendre volante [%m]
OPC	95	5	-	-	-
60 %m OPC *	<i>Modèle théorique : normalisation à 60 % des valeurs du système OPC</i>				
OPC-L	57	3	40	-	-
OPC-S	57	3	40	-	-
OPC-FA	57	3	40	-	-
L	-	-	100	-	-
S	-	-	-	100	-
FA	-	-	-	-	100

Les teneurs en alcalins solubles ont été étudiées sur les mélanges de poudres cimentaires. Les résultats obtenus (cf. Tableau 3.24), montrent que les valeurs du système OPC sont très proches de celles obtenues pour le clinker seul (cf. Tableau 3.6 page 116). Cela est cohérent étant donné que ce système est composé à 95 %m de clinker.

Pour les ciments composés OPC-L et OPC-S, il a été vu précédemment (partie I.3 page 122 pour le calcaire et partie I.4 page 126 pour le laitier) que le calcaire (L) et le laitier (S) n'apportent quasiment pas d'alcalins solubles. Ces additions minérales pures ont des valeurs très faibles. Les résultats obtenus pour les ciments composés correspondants (OPC-L et OPC-S) sont donc très proches de ceux du système théorique 60 %m OPC. Cela signifie que l'apport en alcalins solubles

de ces systèmes est uniquement dû à la proportion d'OPC et n'est pas affecté par l'ajout de ces additions minérales.

Concernant le système OPC-FA, il a été vu précédemment que la cendre volante seule contient une proportion d'alcalins solubles (0,12 %m Na₂O_{eq}). La valeur obtenue pour le ciment composé associé OPC-FA (0,41 %m Na₂O_{eq}) est inférieure à la somme des valeurs obtenues pour le système 60%_m OPC et le système FA (0,36 + 0,12 = 0,48 %m Na₂O_{eq}). L'effet ne semble donc pas être additif. Néanmoins, la valeur du système composé est supérieure à celle du système théorique. L'apport en cendre volante dans le système cimentaire OPC-FA augmente donc la teneur en alcalins solubles. Cela laisse supposer un effet de la cendre volante à très court terme sur la réactivité qui pourrait améliorer les propriétés réactionnelles. En effet, d'après H. Taylor [2], les alcalins solubles entraînent, par équilibrage, la libération des anions OH⁻ qui affectent l'hydratation du ciment. I. Jawed et J. Skalny [148] ont réalisé un article de revue sur les effets des alcalins sur le ciment Portland et, en général, les résistances mécaniques à court terme sont augmentées tandis que les résistances mécaniques à long terme sont diminuées.

Tableau 3.24 – Teneurs en alcalins solubles des systèmes cimentaires mesurées au photomètre de flamme (moyenne réalisée sur deux mesures)

Echantillon	K ₂ O [%m]	Na ₂ O [%m]	% Na ₂ O _{eq} [%m]	Δ Na ₂ O _{eq} [%m]
OPC	0,73 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,61 ± 0,03	0,03
60 % _m OPC	0,44	0,08	0,36	
OPC-L	0,43 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,37 ± 0,02	0,02
OPC-S	0,42 ± 0,02	0,09 ± 0,01	0,36 ± 0,02	0,02
OPC-FA	0,45 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,41 ± 0,03	0,03
L	0,02 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,01
S	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,01
FA	0,05 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,12 ± 0,01	0,01

Cette première partie a ainsi permis de déterminer les caractéristiques des matériaux cimentaires à l'état de poudre seul et en mélange. Les additions minérales présentent des propriétés granulaires et chimiques différentes de celles du clinker dont l'effet au sein des ciments composés sera évalué dans le chapitre suivant. Avant cela, les propriétés de la pâte de ciment de référence, le ciment Portland (OPC), ont été évaluées.

II. Etude de la pâte cimentaire de référence (OPC)

Le système OPC correspond à la pâte cimentaire issue du mélange de poudres de clinker et de sulfate de calcium avec l'eau de gâchage d'un rapport E/L fixé à 0,4. Dans cette partie, les différentes propriétés physicochimiques et réactionnelles seront étudiées à l'échelle de la pâte ainsi qu'une évaluation des performances mécaniques à l'échelle mortier (cf. composition des mortiers disponible au Chapitre 2 partie II.2.3 page 93).

II.1. Etude de la cinétique de réaction

La cinétique de réaction a été étudiée par le suivi du flux de chaleur et l'évolution quantitative des phases hydratées au sein de la microstructure.

L'hydratation du ciment étant la résultante de différentes réactions majoritairement exothermiques [149], le flux de chaleur qui s'en dégage est caractéristique de la cinétique d'hydratation. De cette manière, chaque courbe calorimétrique est propre à un système cimentaire donné, suivant un même profil général qui peut être divisé en quatre étapes distinctes [5] représentées en Figure 3.25 :

- La dissolution d'une partie des phases anhydres du ciment (phase A), notamment des silicates de calcium, des sulfates alcalins, du C₃A, du sulfate de calcium et également le début de la précipitation des premiers hydrates, principalement d'ettringite (cf. Figure 3.25-a).
- La période d'induction (phase B) durant laquelle les phénomènes de dissolution-précipitation ralentissent et où commencent à se former des germes d'hydrates (ettringite, portlandite et C-S-H) (cf. Figure 3.25-b).
- La période d'accélération (phase C) durant laquelle les silicates de calcium réagissent avec la précipitation et la croissance de portlandite (CH) et de silicates de calcium hydratés (C-S-H). Ces réactions sont à l'origine d'un important dégagement de chaleur qui forme un pic exothermique également appelé pic d'hydratation des silicates de calcium. Le pic d'hydratation des aluminates de calcium apparaît ensuite et peut se retrouver confondu avec celui des silicates de calcium selon le dosage en sulfate de calcium et la composition chimique du clinker. Il traduit une déplétion en sulfates de calcium. Cela implique le passage à la deuxième étape d'hydratation des aluminates de calcium et la formation d'ettringite et de phases AFm [38], [150].
- La période de décélération (phase D) où la réactivité est ralentie. Il est parfois possible de noter la présence d'un large pic attribué à la formation de phases AFm [10].

La chaleur cumulée représentée en Figure 3.25-c permet de visualiser la totalité de la chaleur dégagée par le système à un temps donné. Pour la représentation, la chaleur cumulée a

été calculée après 1 heure d'hydratation pour s'affranchir des fluctuations du flux de chaleur lors de l'insertion de l'échantillon dans l'appareil. Le pic de dissolution n'est donc pas pris en compte dans la chaleur cumulée.

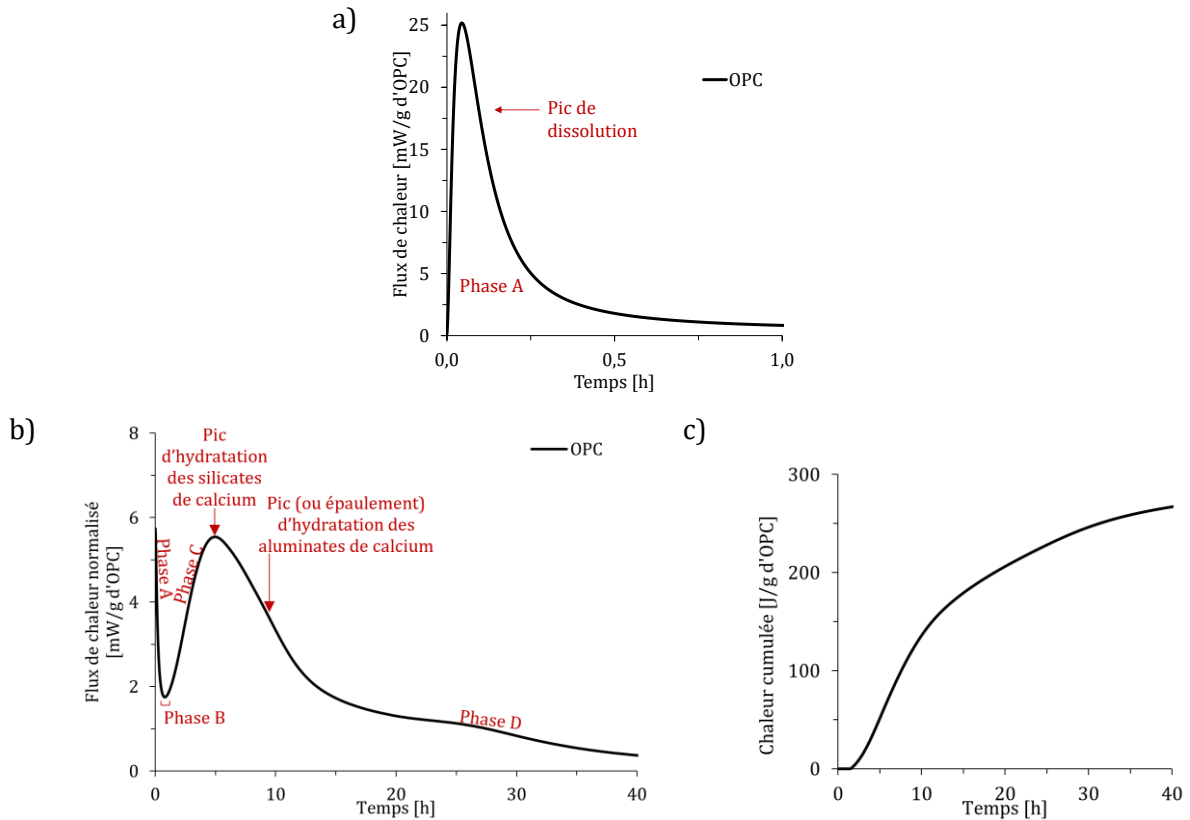


Figure 3.25 – Représentation au cours du temps du flux de chaleur avec a) le pic de dissolution (mesure in situ), b) du flux de chaleur (mesure ex-situ) et c) de la chaleur cumulée de l'OPC

Le ciment Portland étudié présente donc une courbe de flux de chaleur classique (cf. Figure 3.25). Toutefois, le pic d'hydratation des aluminates de calcium est relativement faible de par la quantité importante d'alite (69,1 % masse, cf. partie I.1.2 page 110) et la teneur moyenne en C_3A (6,1 %m, cf. partie I.1.2 page 110). Il a néanmoins été mis en évidence pour différents degrés de sulfatage, un élargissement du pic principal qui correspond au décalage du pic caractéristique des aluminates de calcium en fonction de la déplétion en sulfates (cf. Chapitre 2 partie I.1.1 page 75).

Selon les échéances, la cinétique d'hydratation observée a pu être corrélée à différents paramètres tels que l'évolution des concentrations dans le liquide interstitiel durant les premières heures (jusqu'à 2h30), la stabilité physicochimique (30 minutes), les cinétiques de dissolution précipitation (jusqu'à 90 jours) et les performances mécaniques (de 1 à 90 jours).

II.2. Analyse de la solution interstitielle

L'évolution du liquide interstitiel au cours de l'hydratation a été caractérisée à très jeune âge, c'est-à-dire à 10 min, 1 h et 2h30 (Figure 3.26). Ces échéances se situent respectivement pendant la phase de dissolution (10 min), la période d'induction (1 h) et la période d'accélération (2h30) (cf. Figure 3.25).

Un titrage conductimétrie a permis de mesurer les concentrations en ions sulfate (SO_4^{2-}). Les concentrations élémentaires en Al, Ca, Fe, K, Na et Si ont été déterminée par analyse ICP-OES (cf. Chapitre 2 partie II.3.3 page 97).

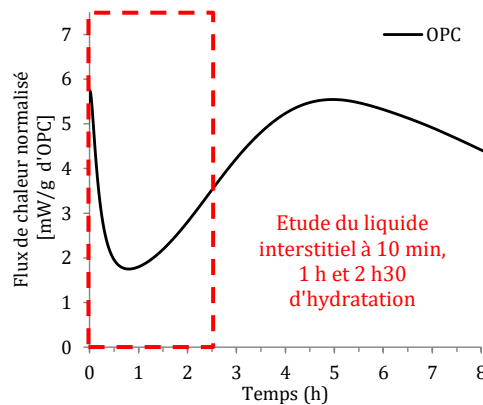
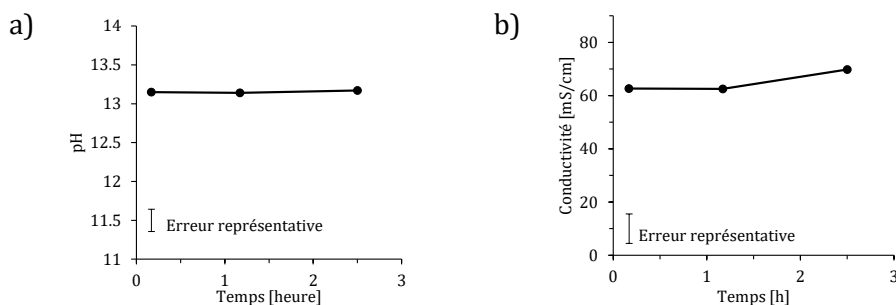


Figure 3.26 – Gamme de temps des analyses du liquide interstitiel par rapport au flux de chaleur observé

Le mécanisme de réactivité cimentaire étant régi par des phénomènes de dissolutions ou précipitations, nous avons regardé l'impact de cette réactivité sur la composition et les propriétés du liquide interstitiel. Nous pouvons observer de faibles variations du pH et de la conductivité au sein du liquide interstitiel aux échéances étudiées (10 min, 1h et 2h30, cf. Figures 3.27). Néanmoins, celles-ci ne sont pas significatives compte tenu de l'erreur représentative.

L'erreur représentative correspond à l'écart-type obtenu à partir de quatre reproductibilités de préparation et de mesure du système OPC à 10 minutes d'hydratation.



Figures 3.27 – Evolution a) du pH et b) de la conductivité du liquide interstitiel de l'OPC extrait à 10 min, 1 h et 2h30 d'hydratation

Concernant la composition chimique du liquide interstitiel (cf. Figure 3.28), les concentrations élémentaires en aluminium, calcium, fer, potassium, sodium et silicium ainsi qu'en ions sulfate restent également stables ce qui est cohérent par rapport aux valeurs de pH et de conductivité (cf. Figures 3.27). Le Tableau 3.25 représente la moyenne des valeurs mesurées à ces trois échéances.

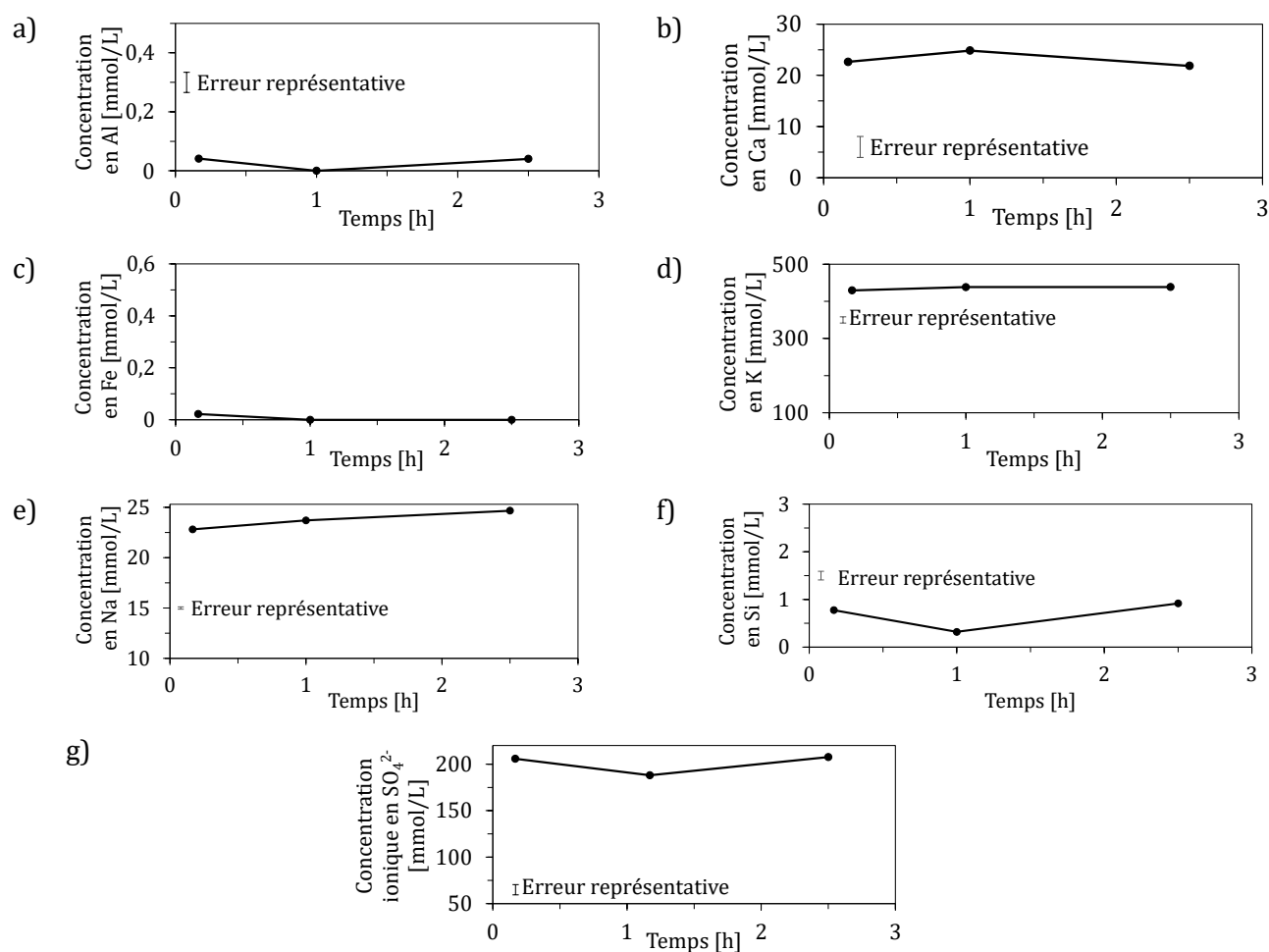


Figure 3.28 – Concentrations élémentaires (a, b, c, d, e et f mesurées par ICP) et concentration en ions sulfate (g mesurée par titrage conductimétrique) du liquide interstitiel de l'OPC extrait à 10 min, 1 h et 2h30 d'hydratation

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature ([40], [65], [74], [75]) qui montrent peu de variations de la composition du liquide interstitiel aux mêmes échéances sur un ciment Portland avec :

- De très faibles concentrations en aluminium (inférieur à 0,05 mmol/L),
- Une teneur en fer en dessous du seuil de détection (inférieur à 0,25 mmol/L),

- Une concentration en calcium d'environ 22 ± 1 mmol/L ce qui correspond à la concentration limite avant la précipitation de portlandite (soit 21,9 mmol/L d'après la solubilité de la portlandite dans l'eau à 25°C [151]),
- De faible teneur en silicium (inférieure à 0,50 mmol/L). Les valeurs de l'OPC étudié sont supérieures à ce qui est trouvé dans la littérature (inférieure à 0,1 mmol/L [1], [40], [74], [152]) ce qui peut être expliqué par l'importante teneur en alite identifiée dans le clinker (cf. partie I.1.2 page 110).

Aux échéances étudiées les variations sont faibles, les valeurs moyennes sont représentées dans le Tableau 3.25.

Tableau 3.25 - Valeurs moyennes de la composition chimique, mesurées par ICP, photomètre de flamme et titrage conductimétrique, du liquide interstitiel de l'OPC extrait à 10 min, 1 h et 2h30 (les valeurs au cours du temps sont représentées en Figure 3.28)

Élément / Ion (technique de mesure)	Concentration moyenne [mmol/L]	Erreur représentative [mmol/L]
Al (ICP)	0,03	0,03
Ca (ICP)	22,87	2,05
Fe (ICP)	< 0,25	-
K (photomètre de flamme)	439,37	8,34
K (ICP)	551,83	7,70
Na (ICP)	23,26	0,11
Si (ICP)	0,72	0,78
SO ₄ ²⁻ (titrage conductimétrique)	196,30	8,50

Précédemment, à la partie I.7 page 137, les teneurs en alcalins solubles ont été déterminées à l'échelle de poudre par photométrie de flamme à 0,73 %m de K₂O et 0,13 %m de Na₂O pour l'OPC. Cela correspond pour une pâte du ciment OPC avec un rapport E/L de 0,4 à des concentrations respectives en potassium et sodium de 387 mmol/L et 105 mmol/L. Les concentrations mesurées à partir du liquide interstitiel extrait de l'OPC sont différentes (cf. Tableau 3.25). Cela est dû aux conditions d'analyses, et donc de dissolution, qui sont très différentes pour les deux systèmes. La méthode à l'échelle de poudre nécessite d'introduire environ 2 g de ciment dans 100 mL d'eau (cf. Chapitre 2 partie II.1.4 page 86). Le rapport E/L est donc très supérieur à celui de la pâte OPC étudiée ici (un rapport E/L pour la pâte d'OPC et de 50 pour la méthode sur poudre) ce qui pourrait expliquer une dissolution plus importante comme pour le sodium. Néanmoins, l'inverse est observé pour le potassium. Les valeurs obtenues lors de ces travaux de thèse ont été mesurées par ICP et semblent très élevées. Afin de vérifier ces valeurs,

les concentrations pour cet élément ont été évaluées par deux techniques (ICP et spectrophotomètre de flamme) et varient de façon non négligeable en fonction de la technique utilisée et donc également de l'étalonnage (552 mmol/L mesuré par ICP contre 439 mmol/L au spectromètre de flamme). Le Tableau 3.26 représente les différentes concentrations obtenues selon les techniques utilisées pour le système OPC et le liquide interstitiel synthétique préparé en laboratoire.

Tableau 3.26 – Concentrations en potassium dans le liquide interstitiel du ciment OPC à 10 min d'hydratation et d'un liquide interstitiel synthétique

Système	Spectro- photomètre de flamme	ICP	Estimation à partir de la spectroscopie de fluorescence X	Concentration initiale calculée
K (OPC 10min (1)) [mmol/L]	439,37 ± 8,34	511,93 ± 7.70	483,01	-
Liquide interstitiel synthétique [mmol/L]	411,83 ± 8,34	490,89 ± 7.70	-	432,24

Les concentrations en potassium du Tableau 3.26 ont été comparées aux concentrations initiales, d'après les masses pesées pour la préparation du liquide interstitiel (cf. Chapitre 2 partie II.2.1 page 91), et d'après une estimation calculée à partir de la valeur obtenue en oxyde de potassium pour le clinker et le gypse par spectroscopie de fluorescence X (cf. partie I.6.2 Tableau 3.21 page 136) en considérant que tout le potassium contenu soit soluble.

Les résultats obtenus par ICP et photomètre de flamme sont très différents, avec un écart important d'environ une centaine de millimoles par litre. Par ailleurs, la concentration déterminée par ICP est bien supérieure à celle estimée à partir des données de spectroscopie de fluorescence X qui considère la totalité du potassium quantifié dans le clinker soluble. Il en est de même pour la concentration du liquide interstitiel synthétique déterminée par ICP, comparée à la concentration théorique initiale.

Tous les échantillons de liquide interstitiel de cette thèse ont été analysés par ICP afin de déterminer la concentration en potassium. Pour les raisons évoquées ci-dessus, il a été décidé de les corriger d'un facteur de 0,84 pour les concentrations de l'ordre de celles de l'OCP et de 0,79 pour les ciments composés, d'après les résultats obtenus par photomètre de flamme sur une partie des échantillons étudiés (cf. Tableau 3.27).

Tableau 3.27 – Choix des facteurs de correction pour les concentrations en potassium

Système	Concentration en K	Concentration	$K_{\text{spectrophotomètre de flamme}}$ K_{ICP}	Facteur de correction
	mesurée au spectrophotomètre de flamme [mmol/L]	en K mesurée par ICP [mmol/L]		
OPC 10min (1)	437,78	521,93	0,84	
OPC 10min (2)	435,19	507,08	0,86	0,84
OPC 10min (3)	421,07	513,57	0,82	
OPC 10min (4)	423,43	504,74	0,84	
Liquide interstitiel synthétique	411,83	490,89	0,84	0,84
OPC-L 10min	250,91	318,38	0,79	0,79

Ainsi, d'après les valeurs obtenues et corrigées, le potassium semble mieux se dissoudre au sein du liquide interstitiel de la pâte de ciment (cf. Tableau 3.25) plutôt que dans les conditions de la méthode dérivée de la norme EN 196-2 (387 mmol/L). Néanmoins, cette hypothèse est modérée compte tenu des écarts de mesure obtenus pour cet élément selon les techniques.

Concernant la teneur en sulfates, celle-ci provient en partie de la dissolution des alcalins solubles présent dans le clinker (aphthitalite, cf. partie I.1.2 page 110) et également d'une contribution faible de la dissolution du sulfate de calcium de l'OPC. En effet, le gypse a une solubilité de 2,10 g/L à 20°C dans l'eau. Cela correspond à un apport en sulfates d'environ 12 mmol/L. La cinétique d'hydratation de l'anhydrite est bien plus lente, ainsi les sulfates provenant de sa solubilisation ne seront donc pas disponibles immédiatement, comme pour le gypse [153]. La principale source de sulfates provient des alcalins solubles. Cela est confirmé par le rapport de concentration entre les alcalins (potassium et sodium) et les ions sulfate en solution $\frac{[K]+[Na]}{[SO_4^{2-}]}$ d'environ 2 ($\frac{432,42+23,26}{196,3} = 2,3$) ce qui correspond au rapport molaire d'un sulfate alcalin comme l'arcanite K_2SO_4 et l'aphthitalite $K_3Na(SO_4)_2$, identifié dans le clinker étudié (cf. Tableau 3.3 page 113).

Aux échéances étudiées et compte tenu de l'erreur représentative, les variations du liquide interstitiel sont trop faibles pour distinguer l'évolution des mécanismes de dissolution / précipitation. Néanmoins il sera intéressant d'observer comment l'évolution de ces concentrations sont modifiées au sein des ciments composés en présence d'addition minérales (cf. Chapitre 4) et d'adjuvants (TEA et DEIPA cf. Chapitre 5). Ces mécanismes de

dissolution/précipitation ainsi que les phénomènes granulaires de dispersion/agglomération qui peuvent survenir au cours de l'hydratation vont également être appréhendés de façon globale à travers l'étude d'un comportement mésoscopique des pâtes cimentaires : leur stabilité physicochimique.

II.3. Etude de la stabilité physicochimique

La stabilité physicochimique est influencée par l'état granulaire des matériaux pulvérulents, par les interactions inter-particulaires des différents composants du système cimentaire et par les phénomènes de dissolution/précipitation, le tout, au sein du liquide interstitiel durant le processus d'hydratation.

Pour étudier le comportement à la sédimentation, des compromis expérimentaux ont dû être trouvés afin que les suspensions étudiées aient une fraction volumique adaptée à la technique analytique [1]. Ainsi ce sont des pâtes de ciment légèrement diluées qui ont été préparées afin d'avoir des systèmes de fraction volumique constante (15 %vol) et non un rapport E/L constant (cf Chapitre 2 Tableau 2.7 page 92). Les résultats ne sont pas directement caractéristiques de la pâte d'OPC à un rapport E/L fixé à 0,4 mais donnent une indication de la stabilité physicochimique de celle-ci. De plus, avec une fraction volumique constante, tous les systèmes étudiés dans cette thèse seront comparables entre eux.

Avant d'évaluer la stabilité physicochimique du système OPC, son état granulaire a tout d'abord été caractérisé. Les distributions granulométriques des poudres de clinker et de sulfates de calcium ont donc été comparées à celle de la pâte d'OPC (Figure 3.29). Les modèles optiques employés sont disponibles au Chapitre 2 Tableau 2.4 page 84 et Tableau 2.8 page 94. Toutes les analyses ont été réalisées dans un liquide interstitiel synthétique dilué dont la composition est détaillée dans le Chapitre 2 partie II.2.1 page 91 afin de se placer dans un milieu comparable à celui de l'étude de la stabilité physicochimique la pâte d'OPC.

Bien que ce milieu d'analyse soit agglomérant, énormément de fines particules sont tout de même visibles dans le cas du sulfate de calcium. Lorsque cette poudre est mélangée au clinker au sein de la pâte de ciment OPC, toutes les fines apportées par le sulfate de calcium ne sont plus visibles. Celles-ci peuvent s'être agglomérées aux particules de clinker et partiellement dissoutes dans le milieu, à environ 3 minutes d'hydratation. Ce matériau est présent en faible quantité dans l'OPC (5 %m) ce qui explique également le peu, voir même, l'absence de contribution sur la distribution granulaire de l'OPC. En effet, le pic du mode principal du système OPC est légèrement décalé vers la gauche par rapport à celui du clinker mais les deux distributions sont quasiment identiques. Ces résultats laissent ainsi suggérer la formation d'une pâte homogène avec de

potentiels phénomènes d'hétéro-agglomération des particules de sulfate de calcium sur les particules de clinker ainsi que des phénomènes de dissolution.

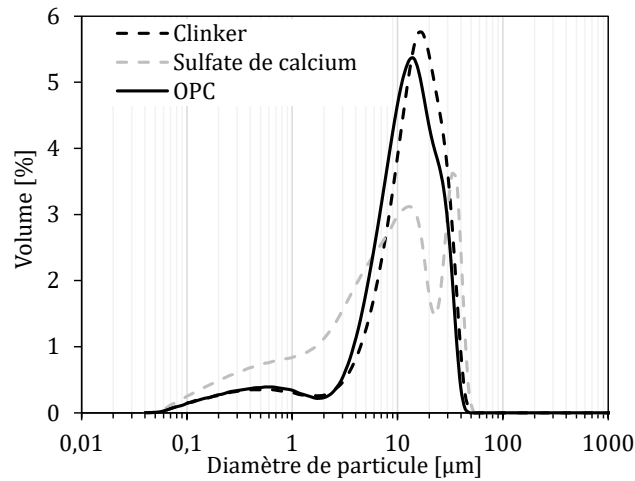


Figure 3.29 – Distributions granulométriques des poudres de clinker et de sulfate de calcium comparées à celle de la pâte d'OPC mesurées dans du liquide interstitiel synthétique

L'étude de la stabilité physicochimique de la pâte à pourcentage volumique constant (15 %vol) de l'OPC a permis d'identifier un mode de sédimentation en masse présentant un front net de sédimentation entre un surnageant clair et le sédiment. Cela signifie que les particules de la pâte d'OPC sédimentent ensemble (en « bloc »), phénomène également identifié sur un système OPC par M. Jachiet [1]. La Figure 3.30 illustre l'aspect visuel de la colonne de sédimentation du système OPC après analyse avec une démarcation nette du front de sédimentation et du surnageant. Cela est parfaitement visible sur les différents profils en transmission et rétrodiffusion comme on peut l'observer sur la Figure 2.16 du Chapitre 2 partie II.3.4 page 100.



Figure 3.30 – Aspect visuel de la colonne de sédimentation du système OPC après 35 min d'analyse

C'est la hauteur relative, H/H_c , illustrée en Figure 3.30, tracée en fonction du temps qui permet d'obtenir la cinétique d'évolution du front de sédimentation (cf. Figure 3.31). Cette vitesse de sédimentation a été calculée à partir de l'évolution de la hauteur du sédiment durant les dix premières minutes de sédimentation. L'erreur représentative correspond à l'écart-type maximal sur chacun des points mesurés à partir de trois mesures du système OPC.

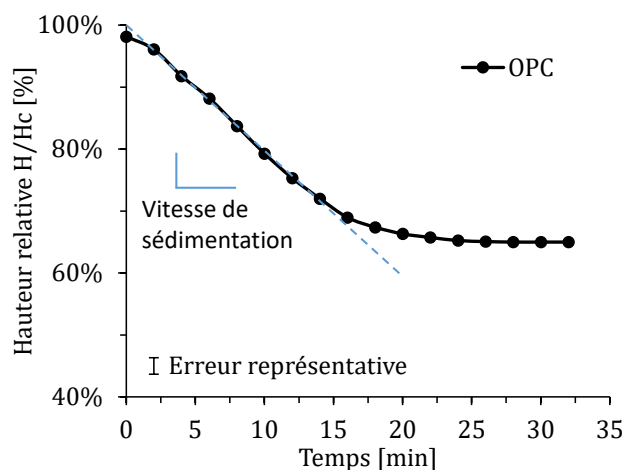


Figure 3.31 – Evolution de la hauteur relative du sédiment au cours de la sédimentation de la pâte d'OPC (t_0 est le début de la sédimentation et correspond à un temps d'hydratation d'environ 13 min). L'erreur représentative correspond à l'écart-type maximal sur chacun des points mesurés à partir de trois mesures du système OPC.

La cinétique de sédimentation diminue au cours du temps. Les particules sédimentent et des phénomènes de tassement et de compaction entrent en jeu. Toutefois, aucun phénomène de ségrégation de taille de particules au sein du sédiment n'a été observé et le sédiment reste homogène. En effet, le signal rétrodiffusé est constant sur toute la hauteur du sédiment (cf. Figure 2.16 du Chapitre 2 partie II.3.4 page 100). Le Tableau 3.28 donne la valeur moyenne du signal rétrodiffusé moyen du sédiment et de la vitesse de sédimentation déterminée à partir de trois mesures du système OPC.

Tableau 3.28 – Valeurs caractéristiques du profil de sédimentation de l'OPC

Système	Signal du sédiment	Vitesse de sédimentation
	[%rétrodiffusé]	[%/min]
OPC	$34,0 \pm 2,7$	$2,1 \pm 0,9$

Ainsi, d'après les caractéristiques granulaires étudiées précédemment, la poudre de ciment formulée est homogène (cf. partie I.6.1 page 134). Cela conduit à la formation d'une pâte cimentaire elle-même homogène d'après le signal rétrodiffusé constant (cf. Tableau 3.28). En effet,

aucun phénomène de ségrégation n'a été observé durant la sédimentation bien que l'étude ait été menée sur des pâtes à E/L élevés (cf. Figure 3.30 et Tableau 3.28). Comme attendu, la cinétique de sédimentation ralentit au cours du temps ce qui s'explique par le phénomène de tassement et, dans le cas d'un système cimentaire, cela peut également s'expliquer par la précipitation d'hydrates qui structurent le système. M. Jachiet et al. [122] ont également étudié la stabilité physicochimique d'un ciment Portland avec une dilution de la pâte cimentaire à une fraction volumique constante de 15 %vol. Ils ont étudié le flux de chaleur dégagé par cette pâte diluée pour identifier l'impact de la dilution sur la cinétique d'hydratation et ont observé une cinétique d'hydratation plus lente avec un léger rallongement de la période d'induction, effet également observé par E. Berodier [25]. L'effet de ralentissement de la cinétique de sédimentation devrait donc être principalement dû à la formation d'ettringite à cette échéance de l'hydratation (environ 45 minutes d'hydratation à la fin de la mesure en Figure 3.31). Cela a été vérifié par l'étude des cinétiques de dissolution / précipitation.

II.4. Cinétique de dissolution / précipitation

Un suivi par analyse DRX in-situ a également permis de suivre cette cinétique à très court terme (12 h d'hydratation) et ainsi de corréliser l'assemblage de phase avec l'évolution du flux de chaleur et la stabilité physicochimique.

La quantification in-situ des principales phases cristallines mises en jeu à ce stade de l'hydratation (C_3A , C_3S , l'ettringite, la portlandite et l'anhydrite) superposée à l'évolution du flux de chaleur (cf. Figure 3.32) confirme les phases présentées en Figure 3.25-a. Les points rouges correspondent à des teneurs obtenues sur des échantillons dont l'hydratation a été stoppée (poudres) à 30 minutes et 5 heures d'hydratation.

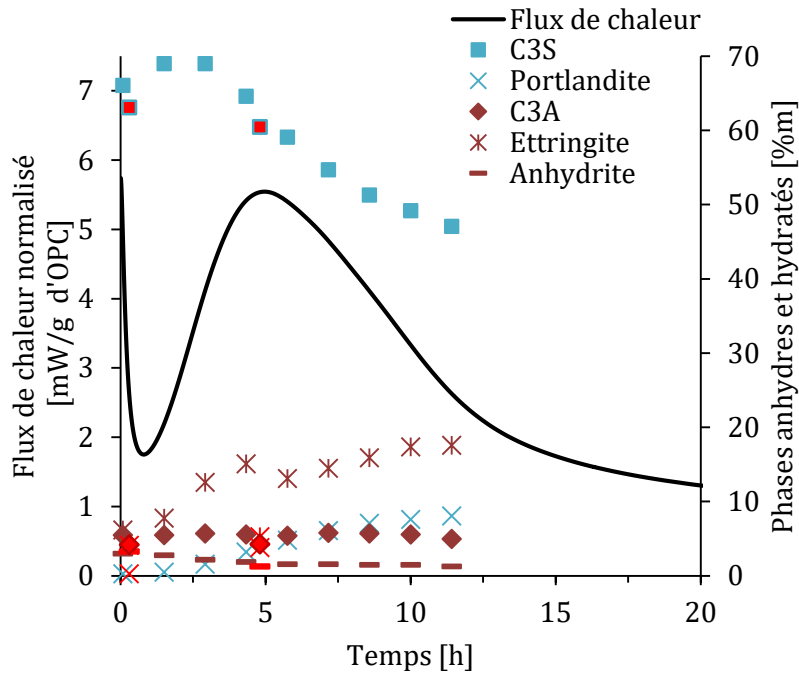


Figure 3.32 – Cinétique d'hydratation du système OPC avec le flux de chaleur dégagé superposé à l'évolution des phases cristallines obtenues par quantification DRX in-situ et d'échantillons stoppés à 30 minutes et 5 heures (points en rouge)

A l'apparition du pic principal d'hydratation, il y a bien une consommation de l'alite avec une augmentation de la teneur en portlandite. Pour l'hydratation du C_3A , peu de variations sont visibles. La quantification de cette phase à très jeune âge est difficile car elle se superpose à d'autres phases potentiellement amorphes (cf. Figure 3.33 à environ 33°) qui sont alors prises en compte dans son affinement Rietveld et surestiment sa quantification. Toutefois, la quantification sur échantillons dont l'hydratation a été stoppée montre des valeurs similaires à 30 minutes et 5 heures, la déplétion en sulfates a lieu après ces échéances. De même, les variations de l'anhydrite sont peu visibles. Il s'agit de teneurs faibles et difficiles à quantifier. Néanmoins, l'apparition de l'ettringite dès les premières minutes de l'hydratation confirme de la réactivité immédiate des phases aluminates de calcium et de leur contribution sur la stabilité physicochimique étudiée précédemment (cf. partie II.3 page 146).

Il y a un bon accord entre les quantifications sur échantillons dont l'hydratation est stoppée et ceux hydratés à 30 minutes et 5 heures sur toutes les phases à l'exception de l'ettringite à 5 heures. Cela peut provenir de plusieurs facteurs :

- L'arrêt d'hydratation à l'isopropanol endommage l'ettringite, conduisant à une diminution de l'intensité des pics caractéristiques de cette phase dans le diffractogramme [96] ce qui sous-estime la quantification,
- L'analyse par DRX in-situ requière de recouvrir l'échantillon de pâte de ciment hydraté par un film de Kapton. Malgré la rotation du porte échantillon, il est possible que

l'ettringite se soit formée préférentiellement (ou très peu, cf. Annexe F) au sein de la zone étudiée dû à ce protocole de préparation. Néanmoins, les évolutions d'une même analyse pour un système cimentaire sont comparables entre elles.

Pour la suite des travaux, les courtes échéances (avant 24 heures) ont été étudiées sur poudre de ciment dont l'hydratation a été arrêtée à l'isopropanol. Tous les échantillons ayant été préparés selon ce protocole, ils sont ainsi comparables entre eux.

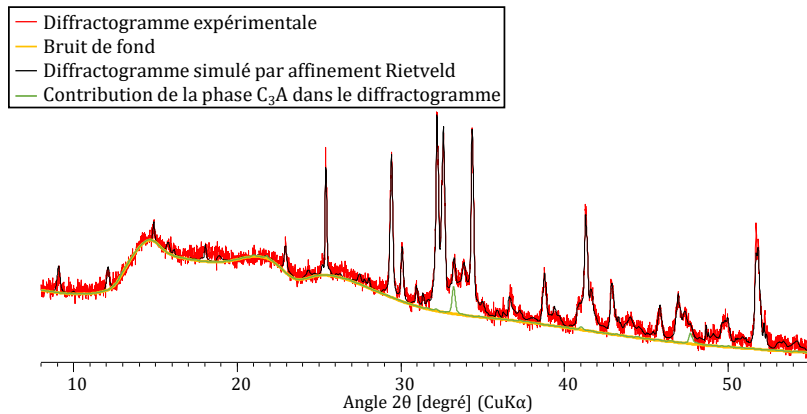


Figure 3.33 – Contribution de la phase C₃A dans le diffractogramme de l'OPC à 5 minutes d'hydratation

La cinétique d'hydratation a été étudiée à plus long terme en suivant l'évolution des phases cristallines anhydres et hydratées, sur tranches de ciment hydraté à 1, 3, 7, 56 et 90 jours. La Figure 3.34 représente un extrait de 8° à 18° des diffractogrammes obtenus avec également ceux des poudres de ciment dont l'hydratation est stoppée à 30 minutes et 5 heures. La Figure 3.35 présente les résultats de quantification de ces diffractogrammes de ciments hydratés.

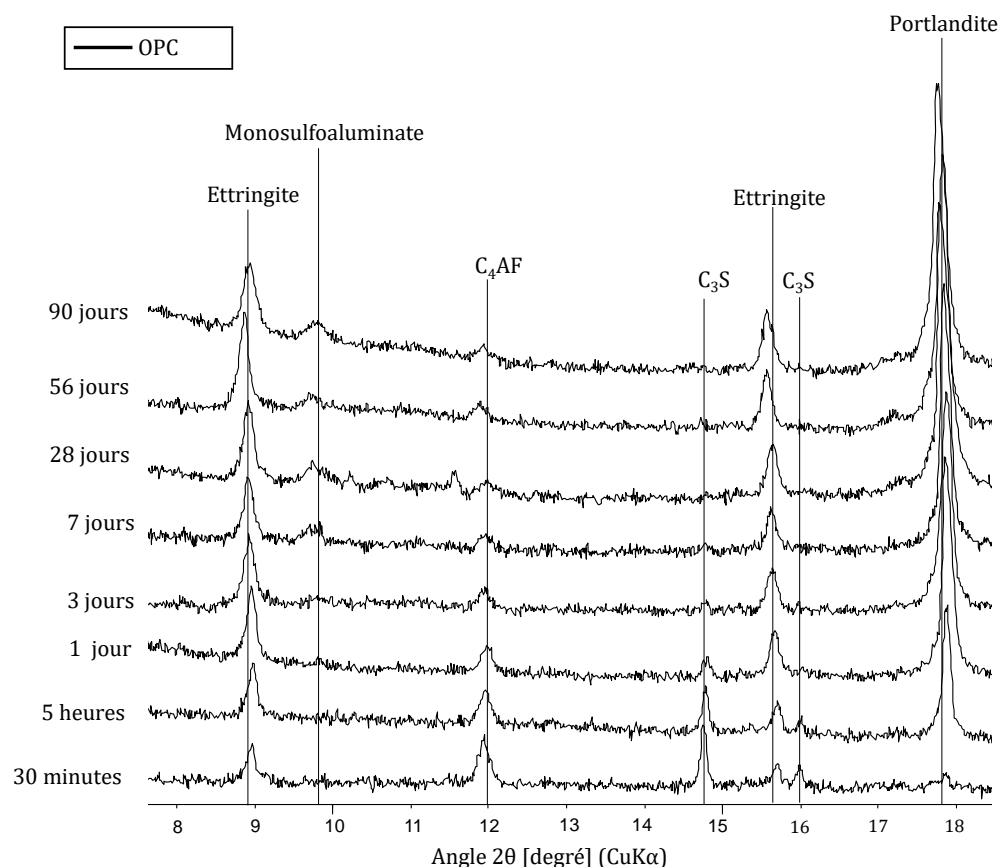


Figure 3.34 – Diffractogrammes du système OPC à différentes échéances d'hydratation (C_4AF : ferrite, C_3S : alite) de 8° à 18°

Pour les phases aluminates de calcium, la réactivité du système est visible dès les premières minutes avec une augmentation de l'ettringite et une consommation des phases C_3A et C_4AF . Après 7 jours, la réactivité des aluminates de calcium semble atteindre un palier, quasiment toute la phase C_3A a été consommée. L'ettringite diminue alors à partir de 28 jours au profit du monosulfoaluminate : c'est la conversion de la phase AFt en AFm . Pour les silicates de calcium, la réactivité est clairement visible à partir de 5 heures d'hydratation avec l'apparition et l'augmentation de la portlandite ainsi que la consommation de l'alite C_3S . Pour la bélite C_2S , aucune variation n'est observée. Cela peut être dû à la difficulté de quantification de cette phase qui est présente en faible quantité et avec une cinétique de réaction très lente. Pour la suite de ces travaux, la réactivité des silicates de calcium d'un point de vue minéralogique sera basée sur la quantification de l'alite et de la portlandite.

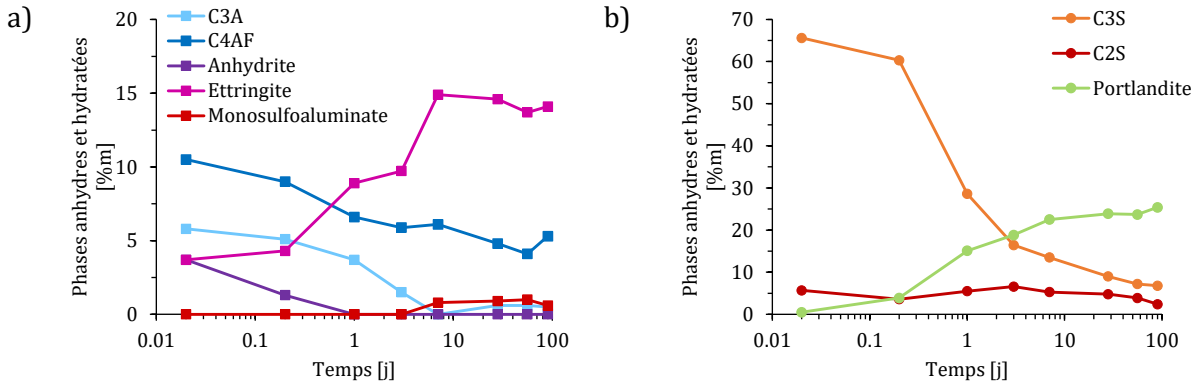


Figure 3.35 – Evolution des teneurs en phases cristallines a) des aluminates de calcium et b) des silicates de calcium et de leurs hydrates obtenus par quantification d'analyses DRX

La cinétique d'hydratation du système OPC a également été étudiée par modélisation thermodynamique. Les cinétiques de réactions des phases anhydres sont obtenues par les données DRX et intégrées à la modélisation du système OPC. L'assemblage de phases minéralogiques présenté en Figure 3.36 correspond à celui déterminé par DRX, à l'exception de la goéthite qui n'a pas été identifiée par DRX. Cela peut être expliqué par la teneur très faible de cette phase. Il est également difficile de rendre compte de la cinétique de conversion d'ettringite en monosulfoaluminate de calcium. Les phases AFm peuvent être mal cristallisées et difficiles à quantifier par DRX. Par ailleurs, d'après le flux de chaleur (cf. Figure 3.25 partie II.1 page 140), un épaulement caractéristique de la formation de phases AFm avait été identifié à 25 heures d'hydratation tandis que le monosulfoaluminate n'a été quantifié qu'à partir de 28 jours (cf. Figure 3.35). Les résultats de la modélisation concernant le monosulfoaluminate de calcium semblent donc cohérents avec le flux de chaleur.

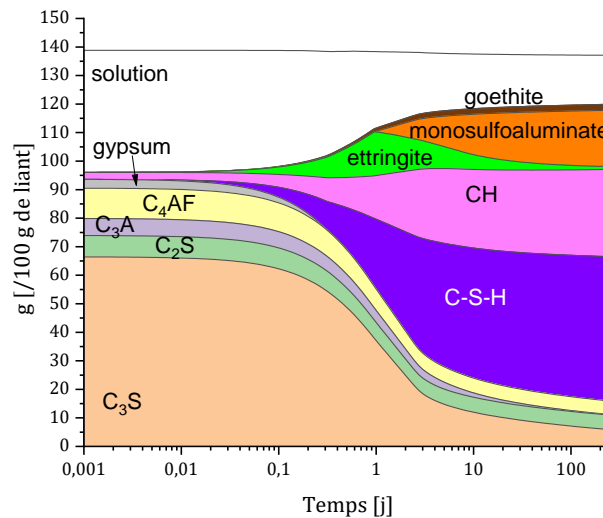


Figure 3.36 – Modélisation thermodynamique de l'hydratation du système OPC tenant compte de la cinétique de réaction déterminée par quantification des analyses DRX

La Figure 3.37 compare les quantifications de portlandite à partir de différents outils (DRX et ATG) ainsi qu'à la modélisation GEMS. Les résultats obtenus par quantification DRX et ATG sont très proches et permettent de renforcer la confiance en ces résultats. L'écart entre ces deux quantifications et la modélisation peut être dû au rapport C/S utilisé pour modéliser les C-S-H qui impacte la teneur en portlandite.

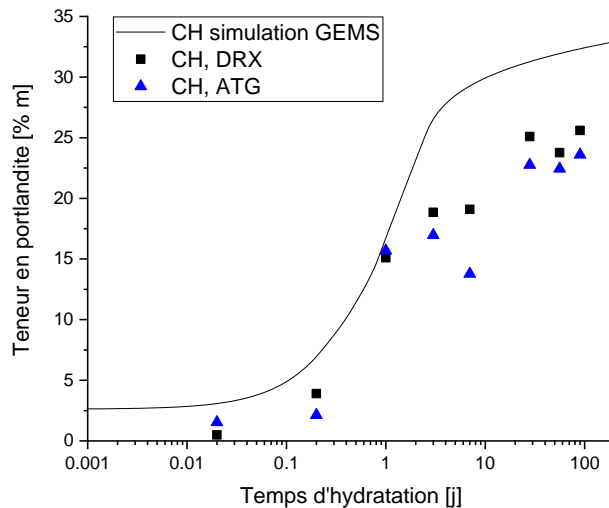


Figure 3.37 – Modélisation thermodynamique de l'hydratation du système OPC tenant compte de la cinétique de réaction déterminée par quantification des analyses DRX

II.5. Evaluation des performances mécaniques à l'échelle mortier

Les performances mécaniques ont été évaluées à l'échelle mortier, selon la norme NF EN 196-1, par mesure des résistances mécaniques en compression. Ces propriétés mécaniques ont alors été corrélées à la cinétique d'hydratation (réactivité et évolution de la microstructure). Les résultats présentés en Figure 3.38 montrent que l'évolution de la teneur en amorphe quantifiée à l'échelle de la pâte de ciment semble similaire à celle des résistances mécaniques en compression. La teneur en amorphe de l'OPC est principalement due à la formation de ses hydrates et plus particulièrement à celle des C-S-H. C'est d'ailleurs cet hydrate qui est à l'origine des performances mécaniques du matériau ce qui explique une évolution similaire en fonction du temps pour les résistances en compression, à l'échelle du mortier, et la teneur en amorphe, à l'échelle de la pâte de ciment. Une étude, présentée en Annexe G, montre qu'il y a peu d'écart sur la cinétique d'hydratation entre la pâte de ciment et le mortier. Les évolutions entre les deux échelles pour ce système peuvent donc être corrélées bien que les E/C soient différents (0,4 à l'échelle de pâte cimentaire et 0,5 à l'échelle mortier).

Une barre d'erreur a été fixée à ± 5 %m pour la teneur en phase amorphe, d'après G. Le Saoût et al. [154]. En effet, d'après la méthode de quantification, une erreur sur la référence (standard externe) implique une variation de l'ensemble des quantifications. Ainsi l'évolution sera toujours la même mais la valeur absolue peut varier.

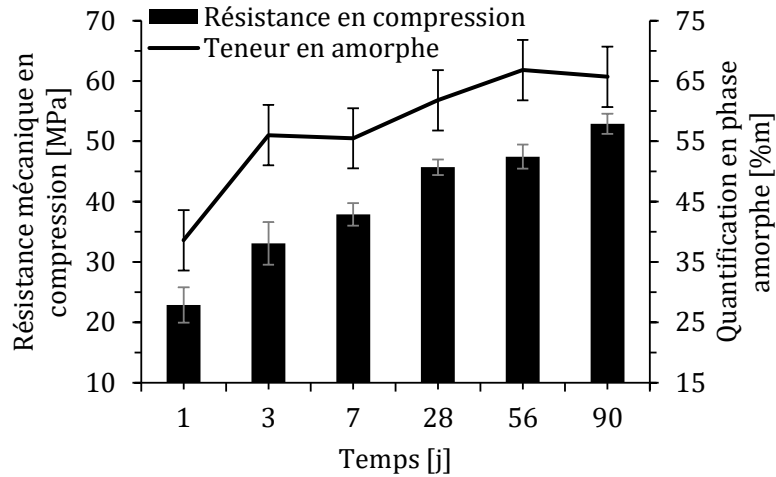


Figure 3.38 – Evolution des performances mécaniques en compression à l'échelle mortier comparée à la teneur en phase amorphe quantifiée en fonction du temps pour le système OPC

Toutefois, bien que les résistances mécaniques soient essentiellement dues aux C-S-H, il reste important de préciser qu'elles dépendent également de la porosité du système qui n'a pas pu être étudiée au cours de ces travaux.

Conclusion

Les caractérisations granulaires et chimiques réalisées sur les poudres des matériaux cimentaires (clinker, sulfate de calcium, calcaire, laitier et cendre volante) avant et après mélange du système cimentaire, révèlent des éléments importants pour l'étude réalisée à l'échelle de la pâtes cimentaires. En effet, bien que les distributions granulométriques des poudres soient globalement similaires, ce qui favorise des mélanges homogènes, les additions minérales ont des proportions de fines particules variables, avec notamment le calcaire qui présente une population de fines particules bien supérieure à celle du laitier et de la cendre volante. Cela laisse suggérer un effet filler plus important lors de l'emploi de ce matériau. Le clinker étudié est également très fin avec une surface spécifique Blaine très élevée. Cette finesse favorise une dissolution plus importante des phases anhydres et ainsi une réactivité élevée à court terme. Par ailleurs, le clinker est très riche en alite. Il s'agit de la seconde phase anhydre majoritaire la plus réactive dans le clinker (après le C_3A) qui apporte ainsi une réactivité élevée à jeune âge (1 jour). Le clinker contient également des alcalins solubles qui pourraient contribuer à l'amélioration de ses résistances mécaniques et donc à sa réactivité à court terme. Concernant les additions minérales, celles-ci vont avoir différents impacts. Le calcaire est une addition minérale considérée inerte, son principal effet sur l'hydratation du ciment composé sera l'effet filler. Le laitier semble avoir de bonnes propriétés hydrauliques, ce qui devrait participer au processus d'hydratation et avoir un impact sur les résistances mécaniques à moyen terme (entre 3 et 7 jours). Enfin, la cendre volante aura un impact à plus long terme (à partir de 28 jours) dû à sa réactivité pouzzolanique, néanmoins son apport en alcalins solubles, identifié au sein du ciment composé, pourrait avoir un effet à court terme (dès les premières heures d'hydratation).

Les propriétés du système de référence OPC, à l'échelle de pâte de ciment et de mortier, ont été déterminées avec sa cinétique d'hydratation, la composition de son liquide interstitiel, sa stabilité physicochimique, l'évolution de son assemblage de phases ainsi que ses propriétés mécaniques.

Dans le chapitre suivant, l'impact des trois additions minérales (calcaire, laitier et cendre volante) va ainsi être caractérisé à l'échelle de pâte, au sein de ciments composés, et comparé aux propriétés du système cimentaire de référence, OPC. Cela permettra ainsi d'étudier les propriétés chimiques, physicochimiques et granulaires de ces différents ciments et de comprendre comment ces additions minérales modifient l'hydratation d'un ciment Portland.

Chapitre 4: Influence des additions minérales sur les propriétés de la pâte cimentaire à base de ciment Portland

CHAPITRE 4 : INFLUENCE DES ADDITIONS MINÉRALES SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA PÂTE CIMENTAIRE À BASE DE CIMENT PORTLAND	157
Introduction	158
I. Étude de la cinétique d'hydratation.....	159
II. Étude de la composition des solutions interstitielles.....	161
III. Dissolution du C_3S , du C_3A , du C_4AF et des sulfates de calcium.....	164
IV. Influence sur la teneur en hydrates	167
IV.1. Précipitation à 30 minutes d'hydratation.....	168
IV.2. Effets sur la stabilité physicochimique.....	170
V. Contribution de la surface spécifique des additions minérales	176
VI. Étude des additions minérales seules au sein d'un liquide interstitiel synthétique.....	180
VI.1. Concentrations dans le liquide interstitiel synthétique	180
VI.2. Effets chimiques identifiés des additions minérales sur la réactivité à court terme.....	184
VI.2.1. Effet accélérateur : le calcaire et le laitier.....	185
VI.2.2. Effet retard : la cendre volante	187
VI.3. Conclusion	188
VII. Conséquences à plus long terme	190
VII.1. Jusqu'à 24 heures d'hydratation.....	190
VII.1.1. Suivi de la cinétique d'hydratation	190
VII.1.2. Conséquence sur les performances mécaniques à 1 jour	194
VII.2. Après 24 heures d'hydratation	197
VII.2.1. Prédiction de l'assemblage de phases par modélisation thermodynamique	197
VII.2.2. Assemblages de phases observés	199
VII.2.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques jusqu'à 90 jours	202
Conclusion.....	204

Introduction

Les additions minérales sont couramment utilisées à l'échelle industrielle et permettent notamment de réduire l'empreinte carbone du ciment. Il s'agit alors de ciments composés dont les propriétés sont impactées par la présence et la nature de l'addition minérale par rapport à un ciment Portland pur. Ce chapitre porte sur l'influence des additions minérales étudiées (calcaire, laitier et cendre volante) sur les propriétés du ciment de référence OPC. L'objectif est d'identifier, de comprendre et d'interpréter les effets des additions minérales au sein des ciments composés. La démarche utilisée est représentée en Figure 4.1. En tenant compte des caractéristiques granulaires et des propriétés chimiques identifiées dans le chapitre précédent (cf. Chapitre 3), l'effet des additions minérales a été évalué à différentes échelles : à l'échelle micro et mésoscopique sur la pâte cimentaire par l'étude des caractéristiques granulaires, des propriétés réactionnelles et de la stabilité physicochimique ainsi qu'à l'échelle macroscopique avec l'évaluation des propriétés mécaniques sur mortiers. L'étude a été également menée à différentes échéances de temps : des premières heures d'hydratation jusqu'à 24 heures et au-delà.

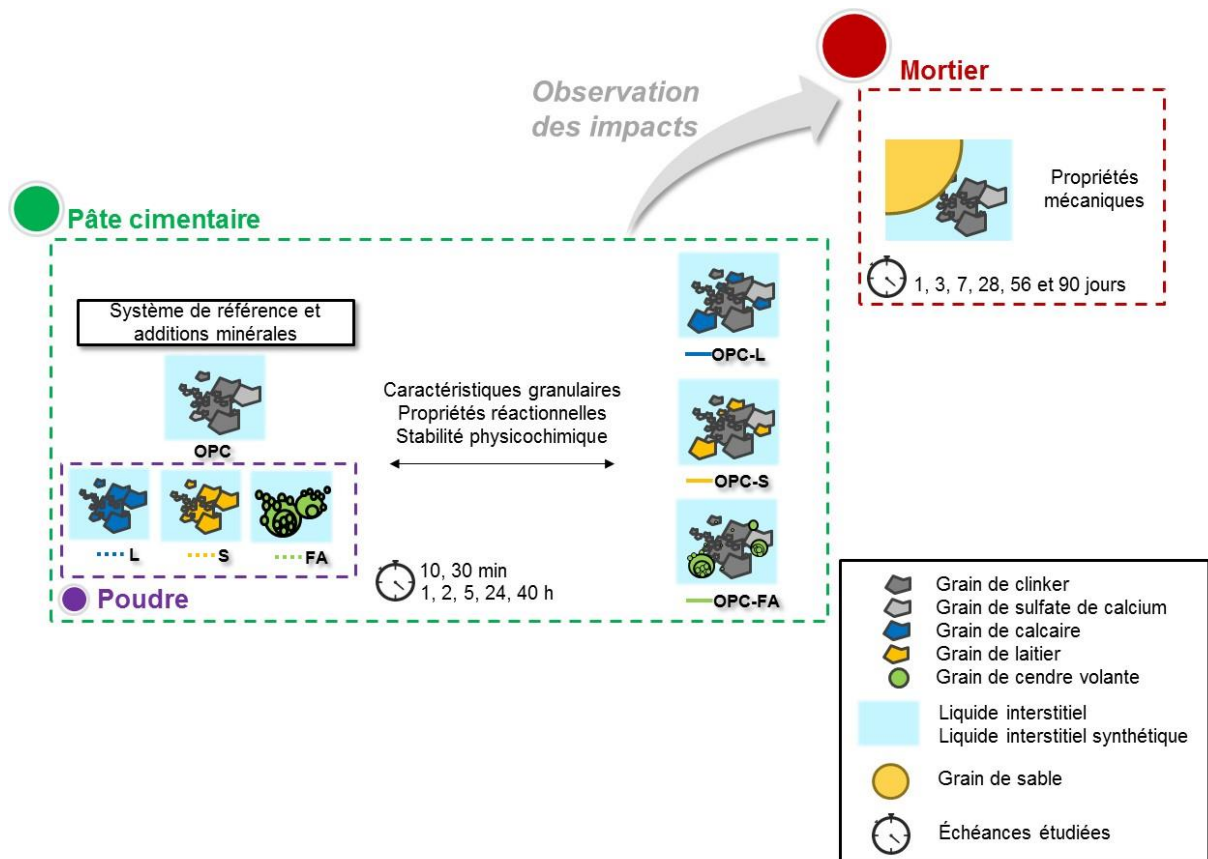


Figure 4.1 – Schéma récapitulatif de la démarche du chapitre 4 avec les systèmes étudiés et les notations utilisées (OPC pour le ciment Portland, L pour le calcaire, S pour le laitier et FA pour la cendre volante)

I. Etude de la cinétique d'hydratation

La cinétique d'hydratation a été étudiée à court terme par le suivi du flux de chaleur afin d'évaluer l'impact des différentes additions minérales sur les étapes d'hydratation identifiées dans le système OPC (étapes A, B et C, cf. Chapitre 3 Figure 3.25 page 140).

Les résultats en Figure 4.2 représentent les pics de dissolution obtenus pour l'OPC et les différents systèmes composés ainsi que la chaleur cumulée correspondante. Il a été choisi de normaliser les résultats obtenus par masse d'OPC et non de liant afin de comparer directement le flux de chaleur de l'OPC à celui de ciments composés de plus faible réactivité, compte tenu de leur plus faible proportion de clinker (60 %m d'OPC, soit 57%_m de clinker) et de s'affranchir de cet effet de dilution. Nous pouvons observer que les systèmes OPC-L et OPC-S ont un pic de dissolution plus important en intensité que l'OPC. La partie clinker présente au sein de ces systèmes est donc plus réactive que dans l'OPC. À l'inverse, le système OPC-FA a un pic de dissolution moins important. Dès les premières minutes d'hydratation, le système semble avoir une plus faible réactivité. Ces écarts sont clairement visibles sur la Figure 4.2-b où les chaleurs cumulées des systèmes OPC-L et OPC-S sont supérieures à celle de l'OPC tandis que celle de l'OPC-FA est inférieure.

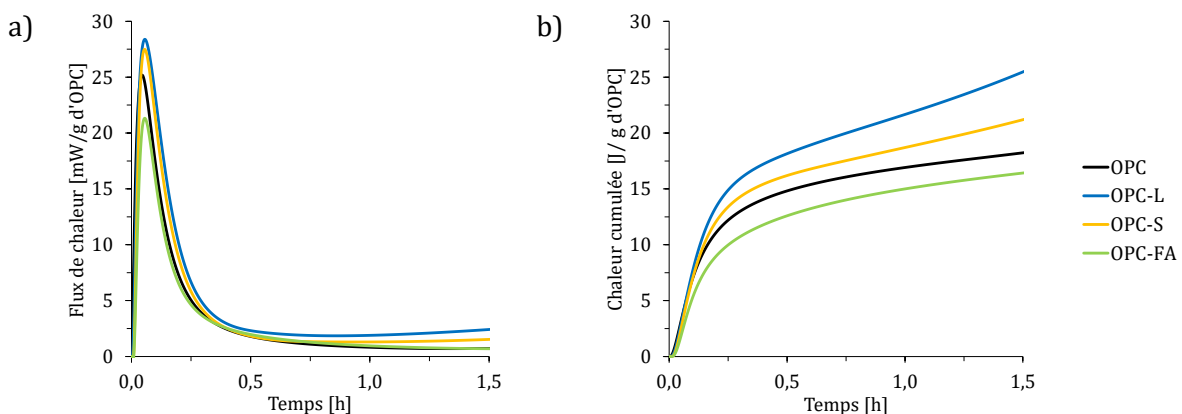


Figure 4.2 - Evolution de la cinétique d'hydratation avec a) le flux de chaleur et le pic de dissolution et b) la chaleur cumulée du système OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA calculée à partir des mesures de microcalorimétrie isotherme en in-situ.

Les variations à plus long terme, mesurées au microcalorimètre isotherme en ex-situ, sont représentées en Figure 4.3. Nous pouvons observer la période d'induction ainsi que le début de la phase d'accélération (pic caractéristique des silicates de calcium) sur la Figure 4.3-a et la chaleur dégagée cumulée à partir de la première heure d'hydratation afin de s'affranchir des perturbations se produisant durant les premières minutes sur la Figure 4.3-b. Les ciments OPC-L et OPC-S ont une période d'induction plus courte que celle de l'OPC. De même, la chaleur cumulée dégagée par ces ciments (OPC-L et OPC-S) est plus élevée montrant une réactivité plus importante

pour ces systèmes. A l'inverse, le système OPC-FA présente un rallongement de la période d'induction par rapport à l'OPC. La réactivité dans ce système est également moins importante au regard de la chaleur cumulée. Ces résultats suivent la même logique que les premiers résultats de la Figure 4.2 avec une réactivité plus importante pour les systèmes OPC-L et OPC-S et au contraire une réactivité plus faible pour l'OPC-FA.

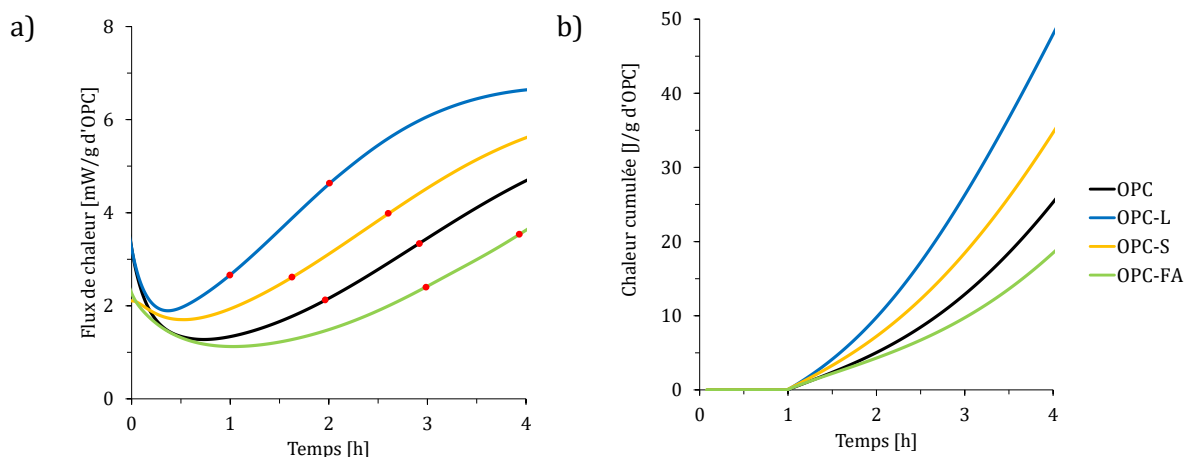


Figure 4.3 – Cinétique d'hydratation de l'OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA avec a) le flux de chaleur représentant la période d'induction et le début de la phase d'accélération et b) la chaleur cumulée calculée à partir de la première heure d'hydratation. Les points rouges sont ceux utilisés pour calculer la pente d'accélération.

La pente en début d'étape d'hydratation peut être associée à la vitesse de précipitation des hydrates issus de la réaction des silicates de calcium. Le premier point utilisé pour le calcul de cette pente a été placé arbitrairement à la fin de la période d'induction et le second point une heure après le premier point (points rouges sur la Figure 4.3). L'erreur représentative a été déterminée par calcul de l'écart-type sur quatre mesures, chacune réalisée par un opérateur différent (quatre placements de points arbitraires différents, cf. Annexe H). D'après les résultats obtenus, le système OPC-L se distingue par une pente d'accélération nettement plus forte que les autres systèmes dont les pentes sont du même ordre de grandeur (cf. Tableau 4.1).

Tableau 4.1 – Valeur des pentes d'accélération du pic caractéristique de l'hydratation des silicates de calcium de l'OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA

Ciments	Pente d'accélération [(mW/g d'OPC)/h]
OPC	1,28 ± 0,03
OPC-L	1,94 ± 0,01
OPC-S	1,32 ± 0,09
OPC-FA	1,19 ± 0,01

À ce stade de l'hydratation des systèmes cimentaires, les résultats montrent une dissolution initiale plus importante pour les systèmes avec calcaire et laitier ainsi qu'une réduction de la période d'induction (cf. Figure 4.2 et Figure 4.3). Le système avec le calcaire présente en plus une vitesse de réaction plus importante que les autres systèmes. Dans la littérature, la réduction de la période d'induction en présence d'additions minérales de type calcaire et laitier est couramment observée et expliquée par un effet filler [38], [64], [86], [96]. Nous reviendrons sur ce point par la suite (cf. partie V page 176). À l'inverse, le système avec cendre volante semble présenter une moindre réactivité, avec un pic de dissolution d'intensité plus faible et un rallongement de la période d'induction. Il s'agit d'un phénomène couramment observé dans la littérature sur des ciments Portland enrichis en cendre volante mais qui reste peu expliqué [65]–[67], [155]. W. Fajun et al. observent pour deux systèmes enrichis à 40 %m en cendre volante (l'un enrichi d'une cendre volante siliceuse et l'autre avec une cendre calcique) une diminution de la concentration en calcium au sein du liquide interstitiel au profit d'une augmentation de la concentration en aluminium [66]. Ils émettent l'hypothèse que la cendre volante au sein du système cimentaire retarde la cinétique d'hydratation par adsorption du calcium à sa surface et par augmentation de la teneur en aluminium en solution ce qui aurait pour conséquence de ralentir la réactivité des silicates de calcium et ainsi de rallonger la période d'induction. Cette hypothèse est également soutenue par A. Schöler et al. qui obtiennent des résultats similaires sur un ciment enrichi à 50 %m en cendre volante siliceuse (comparable à celle de cette thèse) [155].

Les additions minérales étudiées ont donc différents effets sur la cinétique de réaction dès les premières minutes d'hydratation (effet retard ou accélérateur). Comme cela vient d'être indiqué, en présence de cendre volante, l'effet retard pourrait provenir d'une modification de la composition du liquide interstitiel [66], [155]. Nous avons donc choisi de suivre l'évolution de la composition du liquide interstitiel durant les premières heures d'hydratation pour l'ensemble des systèmes étudiés.

II. Étude de la composition des solutions interstitielles

Afin d'évaluer la contribution chimique des additions minérales, une étude de la composition du liquide interstitiel des ciments composés à 10 min, 1 h et 2h30 a été menée et comparée à celle de l'OPC. Un titrage conductimétrie a permis de mesurer les concentrations en ions sulfate (SO_4^{2-}). Les concentrations élémentaires en Al, Ca, Fe, K, Na et Si ont été déterminées par analyse ICP-OES (cf. Chapitre 2 partie II.3.3 page 97).

La Figure 4.4 présente une comparaison des compositions chimiques des liquides interstitiels des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à celui du système OPC et de son profil théorique 60 %m OPC. En effet, pour prendre en compte l'effet de dilution du clinker dans les ciments composés, un profil théorique (noté 60 %m OPC en Figure 4.4) a été calculé correspondant à 60 % des résultats obtenus pour le système OPC. L'erreur représentative correspond à l'écart-type obtenu pour quatre mesures du système OPC à 10 minutes d'hydratation. Notons que pour tous les systèmes, aucune concentration en fer n'a été détectée. C'est pour cela que cet élément n'a pas été représenté (limite de quantification de 0,09 mmol/L).

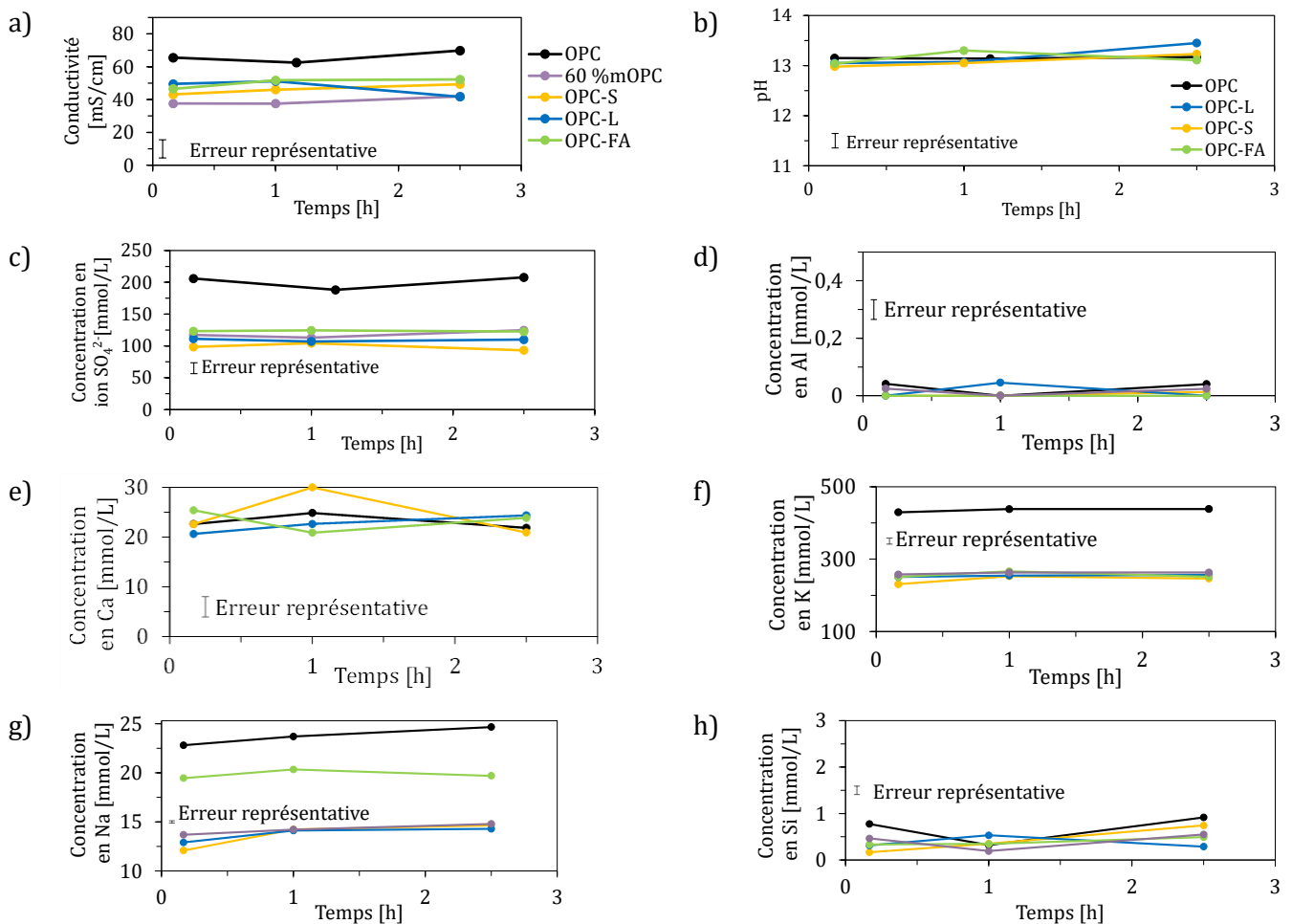
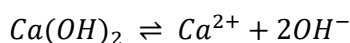


Figure 4.4 - Comparaison du liquide interstitiel de l'OPC et de son profil théorique 60 %m OPC à celui des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA sur a) la conductivité, b) le pH, les concentrations en c) ion sulfate (SO_4^{2-}), d) aluminium (Al), e) calcium (Ca), f) potassium (K), g) sodium (Na) et h) silicium (Si)

L'aluminium et le silicium (cf. Figure 4.4- d et h) sont des éléments caractéristiques de la dissolution des silicates et des aluminates de calcium. Cependant, les concentrations mesurées en aluminium sont faibles. Les limites de quantification (définies par la droite d'étalonnage) pour les concentrations en aluminium et en silicium sont de 0,4 mmol/L. Certaines concentrations en silicium sont au-dessus de cette limite mais en tenant compte de l'erreur représentative, les variations observées sont peu significatives. Ces résultats ne permettent donc pas d'identifier l'influence des additions minérales sur la libération d'ions aluminium et silicium dans le liquide interstitiel.

Pour le calcium (cf. Figure 4.4-e), les résultats se superposent à celui de l'OPC. Aucun effet de dilution n'est observé. En effet, le liquide interstitiel est saturé en calcium en raison de la présence de portlandite. A 25°C, la solubilité de la portlandite est de 1,6 g/L soit 21,9 mmol/L de calcium ce qui coïncide avec les valeurs mesurées pour les différents systèmes compte tenu de l'erreur représentative. Les faibles variations observées peuvent être dues à des sursaturations du calcium en solution par rapport à la portlandite qui peut précipiter au-delà de 22 mmol/L en milieu basique [151]. Il en est de même pour le pH de la solution interstitielle (cf. Figure 4.4-b) où tous les systèmes se superposent à environ $13,0 \pm 0,2$. La portlandite étant le sel le moins soluble parmi ceux qui mobilisent les ions hydroxyde, elle maintient un pH de 12,6 (cf. Équation 4.1). Ces deux résultats suggèrent donc que de la portlandite a pu précipiter durant la période d'induction. Ce point sera étudié par la suite (cf. partie IV page 167).



Équation 4.1

Dans le cas des concentrations en ions sulfate (cf. Figure 4.4-c), potassium (cf. Figure 4.4-f) et sodium (cf. Figure 4.4-g) pour l'OPC-L et l'OPC-S, les teneurs se superposent au système théorique 60 %m OPC, compte tenu de l'erreur représentative. Il s'agit donc d'un simple effet de dilution du clinker. Les additions minérales n'ont donc aucun impact direct sur la libération de ces ions en solution. Comme pour l'OPC (cf. Chapitre 3 partie II.2 page 141), la concentration de ces éléments est dépendante de la quantité de clinker et plus particulièrement de la teneur en sulfates alcalins solubles. Il y a bien un rapport molaire entre la concentration en ions potassium, sodium et sulfate $\frac{n_K+n_{Na}}{n_{SO_4^{2-}}}$ environ égal à 2 ce qui correspond à la stœchiométrie des phases associées à ces alcalins solubles. La concentration en sulfate est supérieure à la valeur attendue d'après l'équilibre de solubilité du gypse (environ 12 mmol/L). La concentration en sulfate est donc étroitement liée à la dilution du clinker, donc des sulfates alcalins, et non à la dilution de la source de sulfate de calcium (fixée à iso-dosage par rapport au clinker).

Dans le cas de l'OPC-FA, la concentration en sodium est plus élevée avec un gain moyen à 10 min, 1 h et 2h30 d'environ 6,14 mmol/L. Ce résultat coïncide avec ce qui avait été observé à l'échelle de la poudre selon la méthode dérivée de la norme NF 196-1 (cf. Chapitre 3 partie II.1.4 page 86) où la cendre volante (FA) présentait un apport en sodium soluble qui était visible également au sein du système OPC-FA (cf. Chapitre 3 Tableau 3.24 page 138).

En conclusion, hormis pour la concentration en sodium dans le cas du système OPC-FA, les additions minérales ont principalement un effet de dilution (superposition au système théorique 60 %m OPC) dû à la plus faible quantité de clinker. La concentration en calcium est également supérieure à celle du système 60 %m OPC mais ne démontre pas directement un effet des additions minérales car elle est tamponnée par rapport à l'équilibre de solubilité de la portlandite. Il en est de même pour le pH. Cet écart explique ainsi une conductivité (cf. Figure 4.4-a) comprise entre celle de l'OPC et celle du système 60 %m OPC. Malheureusement, les trop faibles valeurs obtenues pour l'aluminium et le silicium n'apportent pas d'information quant à la réactivité des aluminates et des silicates de calcium. Autrement dit, à l'exception de la cendre volante et de son apport en sodium, les additions minérales au sein des ciments composés semblent, pour ces conditions analytiques, peu modifier la composition du liquide interstitiel et ne permettent pas d'expliquer les impacts identifiés précédemment sur la cinétique de réaction (effet retard ou accélérateur). La vitesse de dissolution des phases anhydres a donc été étudiée pour tenter d'apporter une meilleure compréhension.

III. Dissolution du C_3S , du C_3A , du C_4AF et des sulfates de calcium

Précédemment, l'évolution de la cinétique d'hydratation étudiée en partie I page 159 a mis en lumière l'impact des additions minérales. Cependant, aucun écart significatif n'a pu être observé au sein du liquide interstitiel des ciments composés. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, la cinétique de dissolution des phases anhydres a été étudiée par quantification de la composition minéralogique par DRX à 30 minutes d'hydratation. La Figure 4.5 représente les teneurs en alite, C_3A et C_4AF qui sont les principales phases anhydres réactives à cette échéance d'hydratation.

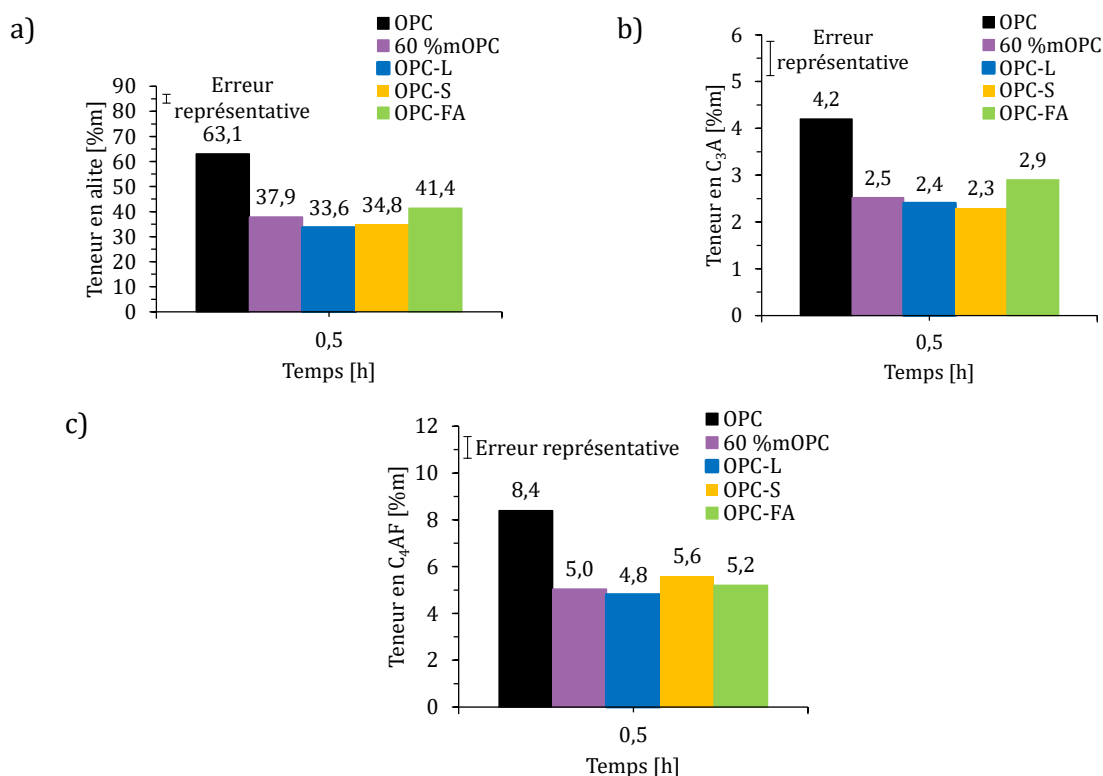


Figure 4.5 – Teneurs en a) alite, b) C₃A et c) C₄AF obtenues à partir de la DRX dans l’OPC, théoriques pour 60 %m OPC et dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d’hydratation

Tous les ciments composés présentent des teneurs inférieures à celles de l’OPC car leur proportion en clinker est inférieure. Sur ciment anhydre, l’OPC contient 65,6 %m d’alite et 5,8 %m de C₃A contre 39,4 et 3,5 %m dans les ciments composés. Il faut donc comparer ces systèmes avec le système théorique 60 %m OPC.

Pour l’alite (cf. Figure 4.5-a), des écarts sont visibles entre les ciments composés. Les ciments OPC-L et OPC-S ont des teneurs en alite plus faibles de 4,5 et 3,1 %m par rapport au profil théorique 60 %m OPC tandis que l’OPC-FA a une quantité plus élevée de 3,2 %m.

Pour le C₃A et le C₄AF (cf. Figure 4.5-b et c), les écarts sont faibles (inférieurs à 0,6% par rapport au profil 60 %m OPC). Afin d’évaluer les écarts de réactivité des aluminates de calcium, les teneurs en sulfate de calcium ont été déterminées. La source de sulfate de calcium utilisée pour la formulation des ciments est composée principalement d’anhydrite et de gypse, respectivement à 76,9 et 10,0 %m, (cf. Chapitre 3 Tableau 3.22 page 136).

À 30 minutes d’hydratation, le gypse semble s’être dissout dans tous les ciments à l’exception de l’OPC-L et de l’OPC-FA où respectivement 0,6 et 0,2 %m de gypse ont été quantifiés. Sachant que les quantités initialement présentes en gypse sont de 0,5 %m pour l’OPC et 0,3 %m pour les ciments composés, les valeurs sont trop faibles pour pouvoir être fiables. Ainsi, seuls les résultats qualitatifs sont représentés en Figure 4.6. La superposition des diffractogrammes des

différents ciments montre qu'à 30 minutes d'hydratation le pic principal du gypse n'est présent que pour l'OPC-L et l'OPC-FA.

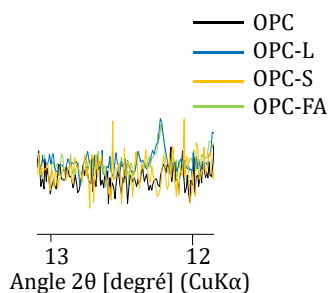


Figure 4.6 – Pic principal caractéristique du gypse dans les diffractogrammes des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA après arrêt d'hydratation à 30 minutes.

Pour l'anhydrite, les teneurs à 30 minutes d'hydratation semblent avoir peu évolué par rapport aux teneurs quantifiées sur ciments non hydratés (3,3 %m pour l'OPC et 2,0 %m pour les ciments composés). Par ailleurs, il s'agit d'une phase cristalline qui peut présenter une orientation préférentielle ce qui diminue la fiabilité de la quantification (cf. Figure 4.8). Les coefficients utilisés pour corriger l'orientation préférentielle de l'anhydrite, obtenus après affinement Rietveld des diffractogrammes, sont indiqués en Figure 4.8.

À 30 minutes d'hydratation et d'après les résultats obtenus, l'anhydrite ne semble pas s'être dissoute que ce soit dans l'OPC ou dans les ciments composés.

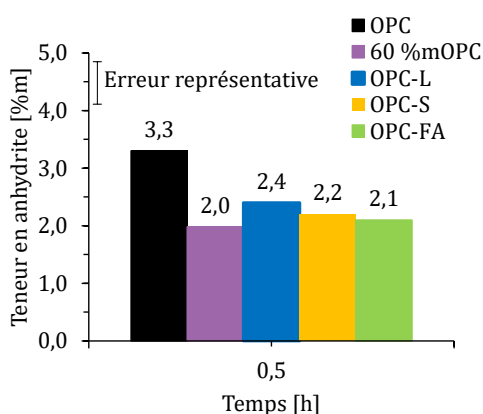


Figure 4.7 – Teneurs en anhydrite quantifiées par DRX dans l'OPC, son profil théorique 60 %m OPC et les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation

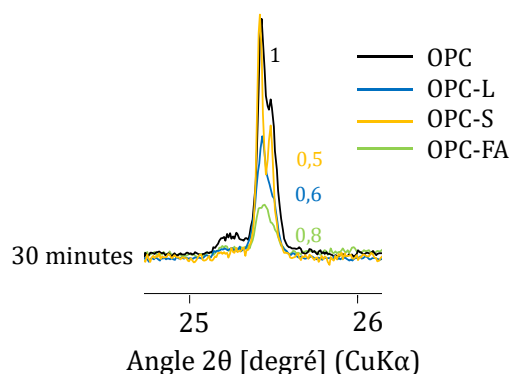


Figure 4.8 – Pic principal caractéristique de l’anhydrite dans les diffractogrammes des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA après arrêt d’hydratation à 30 minutes avec les coefficients d’orientation préférentielle obtenus par quantification sous X’Pert HighScore Plus

Pour conclure, l’OPC-L et l’OPC-S présentent une dissolution plus importante de l’alite, à 30 minutes par rapport à l’OPC. Inversement, une plus faible dissolution a été observée pour l’OPC-FA. La réactivité des silicates de calcium étant exothermique [8], cela pourrait donc expliquer les écarts d’intensité observés précédemment sur le pic de dissolution du flux de chaleur (cf. Figure 4.2 et Figure 4.3). En revanche, aucun écart n’a pu être distingué pour les dissolutions du C_3A et de l’anhydrite. L’OPC-L et OPC-FA semblent avoir dissout moins de gypse à 30 minutes d’hydratation. Cependant, en tenant compte de l’orientation préférentielle du gypse, ces écarts sont trop faibles pour pouvoir affirmer un effet retardateur de ces additions minérales sur la réactivité des aluminates de calcium sans connaître la teneur en ettringite précipitée.

Des écarts de dissolution ont donc été mis en lumière mais aucun écart significatif n’a été identifié sur les concentrations chimiques du liquide interstitiel, notamment pour l’OPC-L et l’OPC-S. Dans ces ciments, davantage d’alite semble s’être dissoute et pourtant il n’a pas été mesurée d’écart de concentration en silicium et calcium dans les liquides interstitiels. Cela peut arriver si la quantité d’hydrates produite est supérieure. La teneur en hydrates précipités a donc été étudiée pour apporter des éléments de réponse.

IV. Influence sur la teneur en hydrates

La précipitation à 30 minutes d’hydratation a été étudiée de la même manière que la dissolution (cf. partie III page 164), c’est à dire par quantification des phases hydratées précipitées par DRX. L’impact de ces précipitations a ensuite été évalué à l’échelle mésoscopique sur la cinétique de sédimentation de pâtes cimentaires légèrement diluées (cf. Chapitre 2 partie II.3.4 page 99).

IV.1. Précipitation à 30 minutes d'hydratation

L'étude de la précipitation à 30 minutes d'hydratation a été réalisée par la quantification des teneurs en portlandite, en phase amorphe et en ettringite par DRX. La portlandite a également été quantifiée par ATG avec la méthode des tangentes [96]. Les résultats sont respectivement présentés dans la Figure 4.9, la Figure 4.10 et la Figure 4.11.

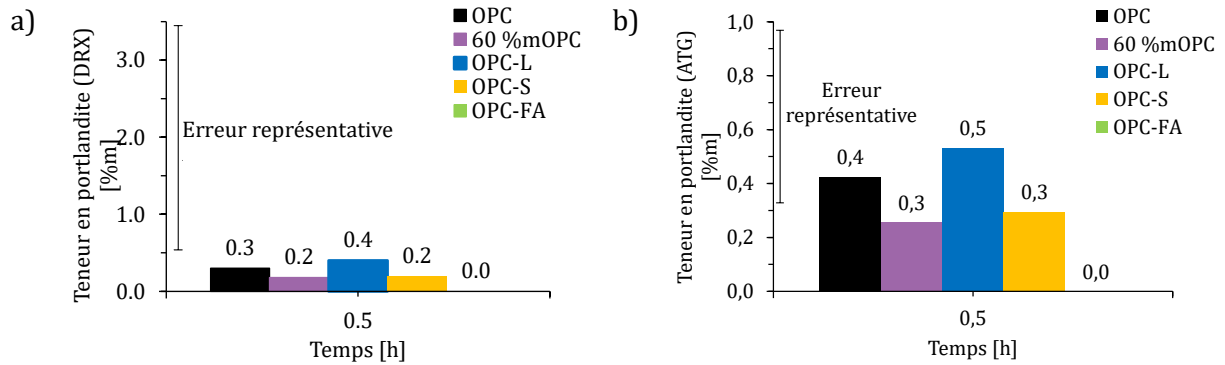


Figure 4.9 – Teneurs en portlandite quantifiées par a) DRX et b) ATG dans l'OPC, son profil théorique 60 %m OPC et dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation

Les teneurs en portlandite (cf. Figure 4.9) sont faibles (inférieures à 1 %m). Les écarts entre les systèmes sont donc peu significatifs. Néanmoins, les tendances sont similaires entre les quantifications de la composition minéralogique par DRX et ATG avec un écart de seulement 0,1 %m. Contrairement aux autres ciments, le système OPC-FA ne contient pas de portlandite à cette échéance. Cela coïncide avec son effet retard identifié sur le flux de chaleur avec un rallongement de la période d'induction (cf. partie I page 159) ainsi qu'une plus faible dissolution de l'alite à 30 minutes identifiée précédemment (cf. partie III page 164).

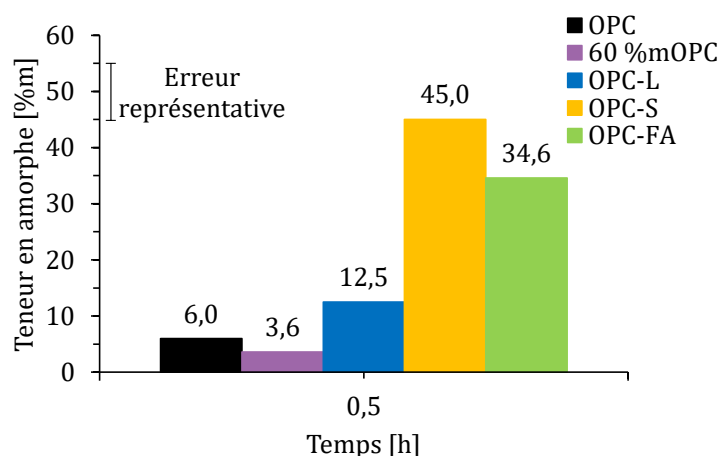


Figure 4.10 – Teneurs en phase amorphe quantifiées par DRX dans l’OPC (calculée pour le 60 %m OPC) et dans les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d’hydratation avec les contributions initiales en phase amorphe du laitier et de la cendre volante anhydres représentées dans les sections rayées

Pour les teneurs en phases amorphes (cf. Figure 4.9-b) attribuées à la formation de C-S-H, la comparaison avec les ciments OPC-S et OPC-FA est délicate car ces additions minérales sont réactives et possèdent elles-mêmes une teneur en phase amorphe à l’état de poudre. En considérant, à 30 minutes d’hydratation, que le gain en phase amorphe est uniquement dû à la réactivité de l’OPC et que les parties amorphes du laitier et de la cendre volante ne se sont pas dissoutes, les gains sont similaires pour ces deux ciments (environ 5 %m de phase amorphe). Pour l’OPC-L, la formation de phase amorphe est bien supérieure aux autres systèmes (12,5 %m) comme pour la portlandite. Ce résultat est cohérent par rapport à sa quantité d’alite dissoute à 30 minutes qui est supérieure aux autres ciments composés (cf. partie III page 164). Cela laisse suggérer une réactivité plus importante des silicates de calcium ce qui coïncide avec sa cinétique d’hydratation présentant une période d’induction plus courte que les autres systèmes et une vitesse de réaction plus importante.

Tous les ciments composés semblent avoir des gains en teneur de phase amorphe supérieurs à celui de l’OPC en comparant par rapport à la quantité de clinker (comparaison au système théorique 60 %m OPC). Cependant, les écarts entre l’OPC, l’OPC-S et l’OPC-FA restent faibles et ne sont donc pas significatifs par rapport à la précision de la technique de quantification.

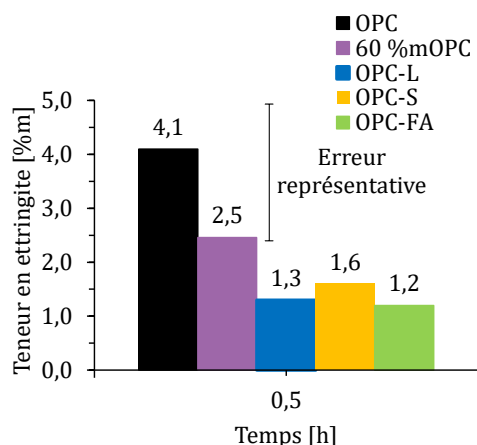


Figure 4.11 - Teneurs en ettringite quantifiées par DRX dans l'OPC, son profil théorique 60 %m OPC et les ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 30 minutes d'hydratation

Les écarts de teneurs en ettringite à 30 minutes d'hydratation sont faibles (inférieurs à 0,5 %m) entre les différents ciments composés (cf. Figure 4.11). L'OPC-L et l'OPC-FA présentent bien des teneurs plus basses que les autres systèmes, comme cela aurait pu être supposé, étant donné leur plus faible consommation de gypse (cf. partie III page 164). Néanmoins, ces écarts sont trop faibles pour être significatifs. Pour la dissolution des aluminates de calcium, peu d'écarts avaient également été observés sur la dissolution du C_3A et du C_4AF (cf. partie III Figure 4.5 page 165).

IV.2. Effets sur la stabilité physicochimique

Les résultats précédents ont, de plus, été comparés à l'évolution de la stabilité physicochimique de ces différents systèmes. Ce comportement mésoscopique des pâtes pourrait constituer une méthode indirecte pour mettre en évidence la formation d'hydrates en observant l'impact de leur formation sur le comportement à la sédimentation.

Pour cela, le comportement à la sédimentation des pâtes cimentaires et des pâtes d'additions minérales seules (cf. mode opératoire au Chapitre 2 partie II.3.4 page 99) a donc été étudié durant les 45 premières minutes d'hydratation (35 minutes d'analyse après 10 minutes d'agitation). L'aspect visuel des colonnes de sédimentation à 45 minutes d'hydratation est représenté en Figure 4.12.

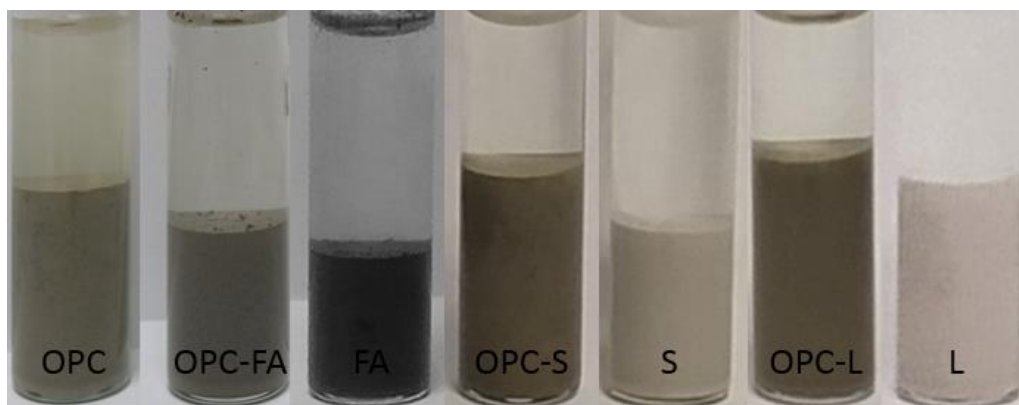


Figure 4.12 – Apparence visuelle de la colonne de sédimentation des systèmes 1) OPC, 2) OPC-FA et 3) FA (cendre volante), 4) OPC-S, 5) S (laitier), 6) OPC-L et 7) L (calcaire) à 45 minutes d'hydratation

D'après ces observations et les résultats obtenus par l'étude de l'évolution des profils en transmission (cf. Chapitre 2 Figure 2.16 page 100), le mode de sédimentation de tous les systèmes (pâte de ciment ou d'addition minérales seules) correspond à un mode de sédimentation en masse caractérisé par un front net de sédimentation entre un sédiment en formation et un surnageant clair (cf. Figure 4.12). Comme pour l'OPC (cf. Chapitre 3 partie II.3 page 146), un signal rétrodiffusé constant a été mesuré pour tous les sédiments indiquant qu'aucun phénomène de ségrégation n'a été observé.

L'évolution du front du sédiment au cours du temps permet de quantifier la cinétique de sédimentation par la mesure de la hauteur relative du sédiment au cours du temps (cf. Figure 4.13).

La Figure 4.13 montre que les pâtes d'additions minérales seules présentent une stabilité très inférieure (S et FA) ou comparable (L) à celle de l'OPC. D'après la loi de Stokes généralisée par P. Mills et P. Snabre [156] qui régit la vitesse de sédimentation de particules dans une suspension concentrée, les trois paramètres pouvant influencer sur la vitesse de sédimentation sont la taille des particules, la masse volumique réelle et la fraction volumique (d'après l'Équation 4.2). Au regard des valeurs de densités des différents matériaux (cf. Chapitre 3 Tableau 3.20 page 135), et d'une fraction volumique initialement constante pour tous les systèmes étudiées (15 %vol), la taille et la morphologie des particules apparaissent donc comme deux paramètres fortement impactant vis-à-vis du phénomène de sédimentation.

$$v = \frac{(\rho_{\text{poudre}} - \rho_{\text{fluide}})gd^2}{18\mu} \times \frac{1-\phi}{1 + \frac{k\phi}{(1-\phi)^3}}$$

Équation 4.2 [156]

Avec :

v : la vitesse de sédimentation dans une suspension concentrée (en m/s) ;

d : le diamètre de la particule (en m) ;

g : l'accélération de la pesanteur (en m/s²) ;

ρ : la masse volumique (en kg/m³) ;

μ : la viscosité dynamique du fluide (en Pa.s) ;

φ : la fraction volumique du solide (en %vol) ;

k : un paramètre libre qui vaut 4,6 pour les particules non-browniennes.

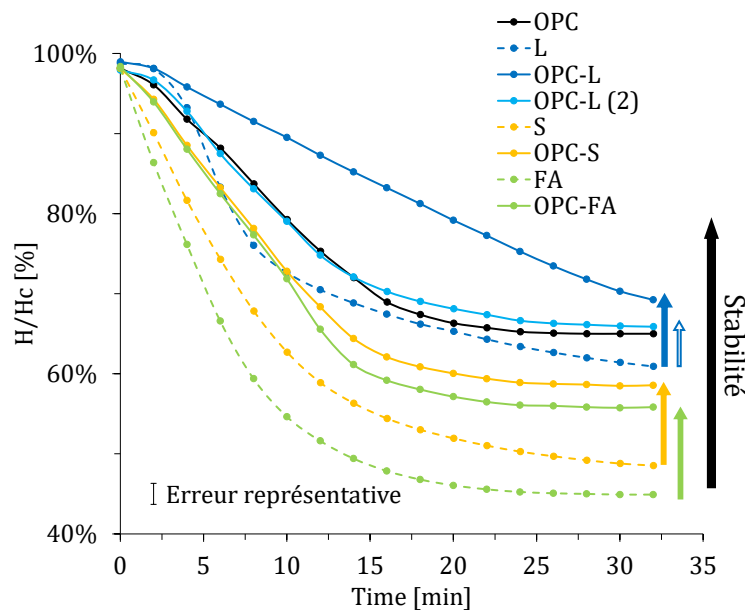


Figure 4.13 – Evolution de la hauteur relative des sédiments en fonction du temps de l’OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-L (2), OPC-S et OPC-FA comparés aux pâtes constituées uniquement d’additions minérales L (calcaire), S (laitier) et FA (cendre volante)

La présence d’OPC rend les ciments composés (OPC-L, OPC-S et OPC-FA) plus stables par rapport aux pâtes correspondantes d’additions minérales seules (L, S et FA). Ce gain systématique de stabilité, dû au mélange avec l’OPC, provient de la réactivité du ciment. Au cours de la sédimentation, le système continue de réagir (formation d’hydrates) et se structure. Nous proposons que cela va donc ralentir la cinétique de sédimentation et figer le système à une hauteur bien plus élevée que celle des additions minérales seules, considérées non réactives à cette échéance.

Toutefois, malgré l'effet de la réactivité sur les stabilités des ciments composés, celles-ci restent néanmoins différentes suivant le même classement que celui observé sur les additions minérales seules : OPC-FA, OPC-S et OPC-L (par ordre croissant sur la Figure 4.13). La nature des additions minérales a également un impact sur la stabilité. En effet, à cette échéance, les trois ciments composés ont des réactivités différentes et toujours inférieures à celle de l'OPC (dues à la dilution par la présence d'addition minérale, cf. partie I Figure 4.2 page 159). Pourtant, certains systèmes sont moins stables (OPC-FA et OPC-S) ou de stabilité similaire (OPC-L (2)) ou encore plus stables (OPC-L) que l'OPC. Il ne s'agit donc pas seulement d'un effet de la réactivité mais également d'un impact probable des caractéristiques granulaires des additions minérales (ou d'autres explications physiques...).

Le système OPC-L présente deux cinétiques de sédimentation bien distinctes contrairement aux autres systèmes en fonction des prises d'essai. Le premier noté OPC-L (mesuré 8 fois sur 11 mesures, cf. Annexe I) a une cinétique de sédimentation plus lente et régulière (profil en ligne droite). Une telle stabilisation peut être due au nombre important de fines particules contenues dans le calcaire créant même un délai de 2 minutes avant que les phénomènes de déstabilisation puissent s'observer. Le second profil noté OPC-L (2) (mesuré 3 fois sur 11 mesures, cf. Annexe I) a une cinétique de sédimentation comparable aux autres systèmes cimentaires se superposant d'ailleurs à celle de l'OPC. L'alternance entre ces deux profils met en lumière la frontière entre deux comportements qui semblent varier en fonction de la prise d'essai. Ces comportements sont probablement influencés par une quantité variable de fines particules prélevées puisque le calcaire présente un taux de fines particules très important (cf. Figure 4.14). De plus, l'OPC-L semble être le ciment composé le plus réactif. Il a la période d'induction la plus courte et il a formé plus de portlandite et de phase amorphe à 30 minutes que les autres systèmes. Cette production importante d'hydrates et donc de fines particules peut, en plus de l'effet des fines particules anhydres du calcaire, contribuer à une stabilité pouvant surpasser celle de l'OPC (profil OPC-L).

La production d'hydrates n'est donc pas le seul effet pouvant influencer sur la stabilité physicochimique. L'impact de la composition granulaire des additions minérales sur la cinétique de sédimentation a donc été précisé par l'analyse granulométrique des pâtes de matériaux cimentaires (cf. Figure 4.14) ainsi que la mesure de leurs compacités (cf. Figure 4.15).

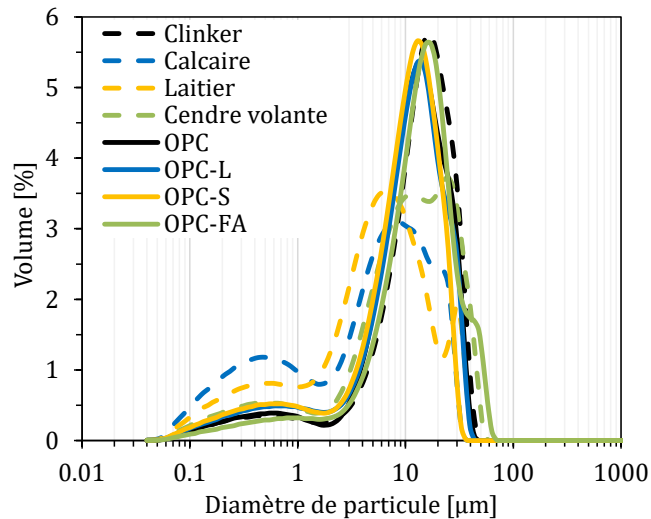


Figure 4.14 – Distributions granulométriques des poudres de clinker, calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) comparées à celles des pâtes de ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA dans un liquide interstitiel synthétique

Les analyses granulométriques ont été réalisées dans le même liquide que la mesure des cinétiques de sédimentation, c'est à dire dans un liquide interstitiel synthétique dilué d'un facteur 1,4 afin de se situer au plus proche des conditions analytiques de l'étude de stabilité physicochimique (cf. Figure 4.14).

Bien qu'il s'agisse d'un milieu aqueux fortement ionique affaiblissant les forces de répulsion électrostatiques, les distributions granulométriques des différentes additions minérales présentent des quantités de fines particules (inférieures à 6 µm) non négligeables augmentant dans l'ordre suivant : cendre volante, laitier puis calcaire. Cette évolution est comparable aux différences observées pour les comportements de sédimentation quantifiés précédemment pour ces mêmes systèmes (cf. Figure 4.13). Cela met clairement en évidence l'impact de la présence de fines particules sur l'amélioration de la stabilité.

Pour les ciments composés, les distributions granulométriques sont très proches de celle de l'OPC. En effet, la proportion importante de particules fines présentes dans le laitier et le calcaire n'est plus visible dans les ciments composés. Cela est probablement lié à des phénomènes d'agglomération ou d'hétéroagglomération qui devraient déstabiliser ces suspensions. Pourtant, les ciments composés sont plus stables ce qui montre également l'effet de la réactivité sur la stabilité physicochimique. Par ailleurs, il est possible de remarquer que le calcaire seul et l'OPC présentent des cinétiques de sédimentation très proches. Pourtant leurs taux de fines particules diffèrent. Le calcaire est stabilisé par son taux de fines particules élevé alors que l'OPC est stabilisé par sa réactivité apportant de fines particules d'hydrates au système.

La stabilité est donc fortement influencée par la présence de fines particules, de dimensions inférieures à quelques microns, qu'il s'agisse de particules anhydres et/ou d'hydrates.

Au fur et à mesure de l'avancement de la cinétique de sédimentation, la hauteur du sédiment est également impactée par des phénomènes de tassement et de compaction qui vont intervenir, structurer le sédiment et conditionner sa compacité. Cette dernière, représentée en Figure 4.15, a été évaluée pour les différents systèmes par la méthode de mesure visuelle de changement d'état [125] (cf. Chapitre 2 partie II.3.1 page 94).

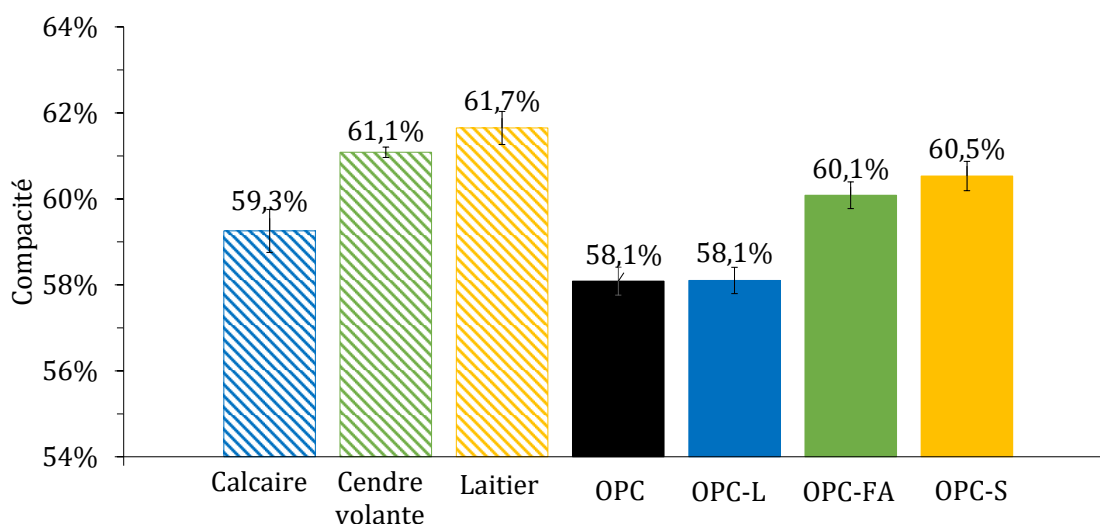


Figure 4.15 - Compacités de l'OPC et des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA

L'étude de la compacité (cf. Figure 4.15) des additions minérales seules et de l'OPC montre que l'OPC et le calcaire ont les compacités les plus faibles, respectivement 58,1 et 59,3% ce qui est en accord avec leur volume important de sédiment mesuré à 30 min de sédimentation (cf. Figure 4.13). La cendre volante et le laitier ont quant à eux des compacités proches et des valeurs plus élevées (respectivement 61,1 et 61,7 %). Ces résultats sont également en accord avec des hauteurs de sédiments mesurées à 30 minutes plus faibles que celle du calcaire ou de l'OPC. Nous pouvons également noter que la morphologie sphérique de la cendre volante ne semble pas contribuer à une meilleure compacité du matériau qui est légèrement inférieure à celle du laitier.

Par la faible valeur de compacité de l'OPC, celles des ciments composés sont inférieures à celles mesurées pour les additions minérales seules, dans des proportions comparables pour tous les systèmes. Ainsi, malgré les phénomènes d'agglomération conduisant à des distributions de particules similaires pour tous les ciments composés et l'OPC, la compacité de ces systèmes diffère et dépend de celles des additions minérales seules et de leurs caractéristiques granulaires (taille et morphologie).

Pour conclure, la stabilité physicochimique et la compacité des systèmes étudiés sont dépendantes des caractéristiques granulaires des matériaux et plus particulièrement du taux de

particules fines ainsi que de leur morphologie. Pour les ciments composés, l'impact des additions minérales et de leur apport en fines particules a donc clairement été mis en évidence. Cet effet se combine à la formation d'hydrates provenant de la réactivité de l'OPC. Toutefois, la réactivité elle-même est également impactée par la finesse des particules et plus particulièrement par la surface spécifique développée par les matériaux. La partie suivante étudiera donc la contribution de ce paramètre sur la réactivité des systèmes (cf. partie V).

V. Contribution de la surface spécifique des additions minérales

La surface développée est une caractéristique souvent citée dans la littérature et associée au paramètre de taille pouvant également impacter la réactivité. Cet effet est décrit par plusieurs auteurs sous le nom d'« effet filler » [36], [88], [157]. L'effet filler correspond à la surface développée apportée par les additions minérales qui sont substituées au clinker. Pour cela, il est souvent investigué par l'étude d'additions minérales dites non réactives (comme ici le calcaire) mais ce phénomène est également présent dans les cas des additions minérales réactives (comme ici le laitier et la cendre volante).

Le mécanisme de l'effet filler repose sur deux effets :

- La dilution du clinker. En effet, en travaillant à rapport eau sur liant (E/L) constant, l'ajout d'additions minérales au sein du liant permet d'obtenir davantage d'eau par rapport à la quantité de clinker (ratio E/C plus élevé). Les additions minérales n'apportant pas d'hydrates (hypothèse valable également à court terme pour les additions minérales réactives), davantage d'eau est disponible pour la dissolution ainsi que d'espace pour la précipitation des hydrates du clinker [36], [88], [157].
- L'amélioration de la germination. En effet, la germination est gouvernée par des effets de disponibilité des ions en solution (sursaturation) mais aussi par des effets d'état de surface (aspérités, irrégularités, rugosités...) qui jouent le rôle de sites de germination hétérogène. Les additions minérales apportent donc une surface disponible supplémentaire permettant d'accélérer la germination. Cet effet est d'autant plus prononcé que la quantité de fines particules de l'addition minérale est importante [36], [88], [157].

Ces deux effets ont ainsi pour conséquence d'améliorer la cinétique de réaction.

La dilution du clinker est la même pour les trois ciments composés étudiés. En effet, les trois additions minérales étudiées sont ajoutées à l'OPC à un taux de substitution massique constant (40 %m). Cela permet donc d'obtenir davantage d'eau par rapport à la quantité de clinker

favorisant la dissolution et expliquant ainsi l'augmentation du pic de dissolution observée sur les systèmes OPC-L et OPC-S en Figure 4.2 (cf. page 159). Cependant, les volumes occupés au sein de la pâte par les additions minérales ne seront pas les mêmes. D'après les densités réelles déterminées pour le calcaire, le laitier et la cendre volante qui sont respectivement de 2,75 ; 2,86 et 2,39 (cf. Chapitre 3 Tableau 3.20 page 135), le volume occupé pour une même masse d'addition minérale (soit 28,6 g pour une pâte de 100 g) est le suivant : 10,0 cm³ pour le laitier, 10,4 cm³ pour le calcaire et 12,0 cm³ pour la cendre volante. Le laitier et le calcaire ont des volumes de poudre assez proches tandis que celui de la cendre volante est légèrement plus élevé. Toutefois, il faut également tenir compte des compacités des différents matériaux, (cf. Figure 4.15 page 175) qui prennent en compte les écarts de morphologie, de masse volumique et de demande en eau des matériaux. Le calcaire et le laitier sont ajoutés à des volumes comparables au sein de la pâte (environ 10 cm³). Cependant, le laitier a une compacité plus élevée. Par définition, il va donc occuper un volume plus important au sein de la pâte. Cependant, le laitier et la cendre volante ont des compacités similaires (respectivement 61,7 % et 61,1 % sur la Figure 4.15 page 175) mais le volume de cendre volante ajouté initialement à l'état de poudre est légèrement plus élevé que le celui du laitier. La cendre volante risque donc d'occuper un volume plus important que le laitier au sein de la pâte conduisant à un moins bon effet filler avec moins d'espace disponible. De plus, d'après les cinétiques d'hydratation observées (cf. les chaleurs cumulées en Figure 4.2-b) partie I page 159), l'OPC-L, l'OPC-S et l'OPC-FA ont bien des réactivités différentes. L'OPC-L est le ciment composé le plus réactif tandis que l'OPC-FA est le moins réactif alors que l'OPC-S se situe entre les deux. Ainsi, les écarts de volume occupé au sein de la pâte pour une même masse d'addition minérale semblent participer à la réactivité.

L'accélération de la germination dépend principalement de la surface développée par l'addition minérale. Celles-ci ont été étudiées par mesure de la surface spécifique BET présentées précédemment (cf. Chapitre 3 Tableau 3.20 page 135). Pour rappel, les surfaces spécifiques BET du calcaire, du laitier et de la cendre volante sont respectivement 2679, 2041 et 4934 m²/kg. La Figure 4.16 représente l'excès d'hydrates (portlandite, ettringite et gain en phase amorphe après soustraction de celle provenant des additions minérales) formés dans les ciments composés par rapport à la quantité d'OPC. Cette représentation est inspirée de P. Lawrence et al. [88] dont le calcul de l'excès d'hydrate est donné par l'Équation 4.3 :

$$C_{\text{addition minérale}} = C_{\text{OPC}} + \Delta C_{\text{nucléation}}$$

Équation 4.3 inspirée de [88]

Avec :

$C_{\text{addition minérale}}$: quantité d'hydrates quantifiée dans les ciments composés normalisé par rapport à la quantité d'OPC,

C_{OPC} : quantité d'hydrates quantifiée dans l'OPC de référence,

$\Delta C_{\text{nucléation}}$: excès d'hydrates formé dans les ciments composés par rapport à l'OPC.

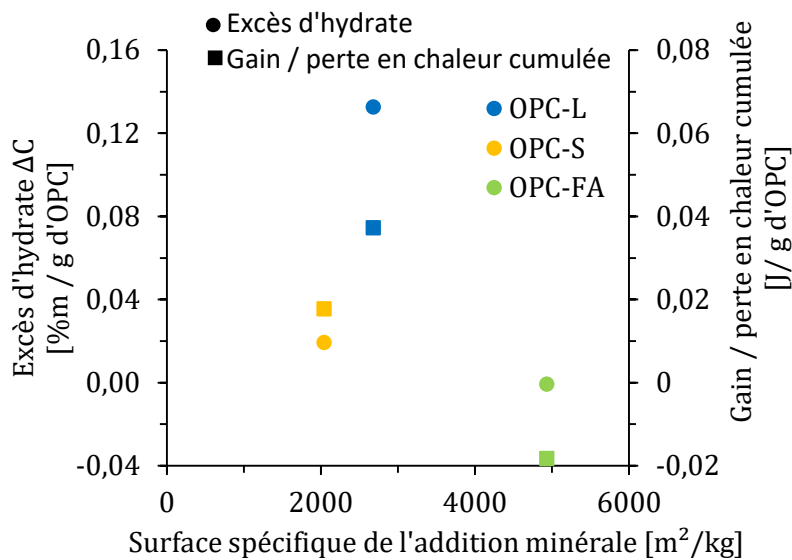


Figure 4.16 – Excès d'hydrates (portlandite, ettringite et gain en phase amorphe) ΔC à 30 minutes d'hydratation comparés au gain/perte en chaleur cumulée par rapport à l'OPC en fonction de la surface spécifique BET des additions minérales (calcaire L, laitier S et cendre volante FA) au sein des ciments composés OPC-L, OPC-S et OPC-FA à un taux de substitution de 40 %m

La Figure 4.16 montre que l'excès d'hydrates formés (déterminé par l'Équation 4.3) augmente bien avec la surface spécifique de l'addition minérale pour l'OPC-L et l'OPC-S et peut donc s'expliquer par l'effet filler. Cependant, les résultats observés dans le cas de l'OPC-FA ne peuvent s'expliquer par cet effet. Un autre phénomène doit donc intervenir. Bien que l'erreur représentative des quantifications d'hydrates soit difficile à estimer, ces tendances sont confirmées par le gain ou la perte de la chaleur cumulée à 30 minutes superposés à ces résultats (cf. Figure 4.16).

L'effet filler, induit par les contributions granulaires des additions minérales, ne permet donc pas d'expliquer tous leurs impacts observés sur la réactivité de l'OPC au sein des ciments composés comme notamment l'effet retard de la cendre volante. Comme le calcaire et le laitier, la cendre volante a un effet accélérateur dû à son effet filler. Cela signifie que l'effet retard observé

est d'autant plus important car il prend le pas sur cet effet accélérateur. En effet, les travaux de S. Kim et al. [158] mettent en avant l'effet filler de la cendre volante par augmentation de l'intensité du pic principal sur le flux de chaleur en comparant deux ciments composés enrichis de la même cendre volante mais dont la proportion de cendre de l'un des ciments a subi un broyage avant mélange augmentant ainsi sa surface spécifique. Cependant, ils observent également que les deux ciments enrichis en cendre volante induisent le même rallongement de période d'induction. Ainsi, bien que les additions minérales ne soient pas réactives à cette échéance (quatre premières heures d'hydratation), il semble que d'autres effets que la surface spécifique soient à prendre en compte.

Plusieurs hypothèses ont été émises dans la littérature à ce sujet concernant une contribution chimique notamment de la part de la cendre volante et du calcaire.

Dans le cas de la cendre volante, selon W. Fajun et al. [66] la cendre volante pourrait avoir un effet chimique dès le jeune âge en retardant l'hydratation par adsorption du calcium à sa surface et par augmentation de la teneur en aluminium en solution. Cette hypothèse est également soutenue par A. Schöler et al. [155]. Cependant aucune modification de ce type n'a été observée sur la composition en calcium et en aluminium du liquide interstitiel pour l'OPC-FA étudié ici (cf. partie II page 161). L'hypothèse n'est donc pas vérifiée dans les conditions d'analyse expérimentales de cette thèse.

Pour le cas du calcaire, E. Berodier et al. [39] semblent avoir également identifié une contribution chimique avec l'utilisation de cette addition minérale. D'après leurs résultats, la surface du calcaire semble plus favorable à la germination de C-S-H avec une quantité très supérieure de germes en surface comparée à celle du clinker et du quartz (cf. Chapitre 1 Figure 1.15 page 27 pour la surface du calcaire et du clinker et Annexe C pour la surface du quartz). Selon E. Berodier et al. [39], il s'agit d'un effet chimique du calcaire soit par un effet du calcium se trouvant en surface soit par la dissolution du calcium ce qui rendrait ainsi la surface du calcaire plus favorable à la germination. Cela pourrait expliquer la haute teneur en phase amorphe du système OPC-L à 30 minutes d'hydratation (cf. Figure 4.9 page 168). Dans sa thèse, E. Berodier [25] montre une augmentation de la concentration en calcium dans le liquide interstitiel durant la période d'induction pour un ciment enrichi en calcaire. Par rapport à un autre ciment enrichi en quartz au même taux de substitution (40 %m), l'auteure voit une augmentation de 34 mg/L de calcium. Cela correspond à une variation de 0,8 mmol/L de calcium en solution. L'erreur représentative sur nos systèmes pour la concentration en calcium étant de 2,05 mmol/L, cela peut expliquer pourquoi une telle variation n'a pas pu être observée précédemment sur nos systèmes. Ainsi, en plus de l'écart de surface spécifique, cette contribution chimique du calcaire pourrait également expliquer son effet accélérateur.

Afin de vérifier ces hypothèses sur l'adsorption ou la dissolution d'éléments chimiques au sein du liquide interstitiel cimentaire, ces additions minérales sans ciment ont été ajoutées dans un liquide interstitiel synthétique de composition proche du liquide interstitiel d'une pâte cimentaire.

VI. Étude des additions minérales seules au sein d'un liquide interstitiel synthétique

VI.1. Concentrations dans le liquide interstitiel synthétique

Bien que peu d'effets aient été constatés précédemment sur les liquides interstitiels de ciments composés (cf. partie II page 161), nous avons voulu essayer de déterminer la contribution chimique des additions minérales seules dans un liquide interstitiel synthétique. La composition du liquide interstitiel des pâtes d'additions minérales seules (sans ciment) a été analysée de la même manière que pour les pâtes cimentaires présentées précédemment (cf. partie II page 161).

Les résultats obtenus (cf. Figure 4.17) sont comparés à ceux du liquide interstitiel synthétique utilisé pour la confection des pâtes d'additions minérales. De cette manière, il pourrait être possible d'en déduire distinctement les contributions chimiques des différentes additions minérales. Une concentration supérieure à celle du liquide interstitiel synthétique indique un apport en éléments solubles de la part de l'addition minérale. Inversement, une concentration mesurée inférieure à celle du liquide interstitiel peut correspondre à une probable adsorption en surface de l'addition minérale. A priori jusqu'à 2h30 d'hydratation, ces trois additions minérales sont non réactives et ne devraient pas présenter de phénomène de dissolution / précipitation.

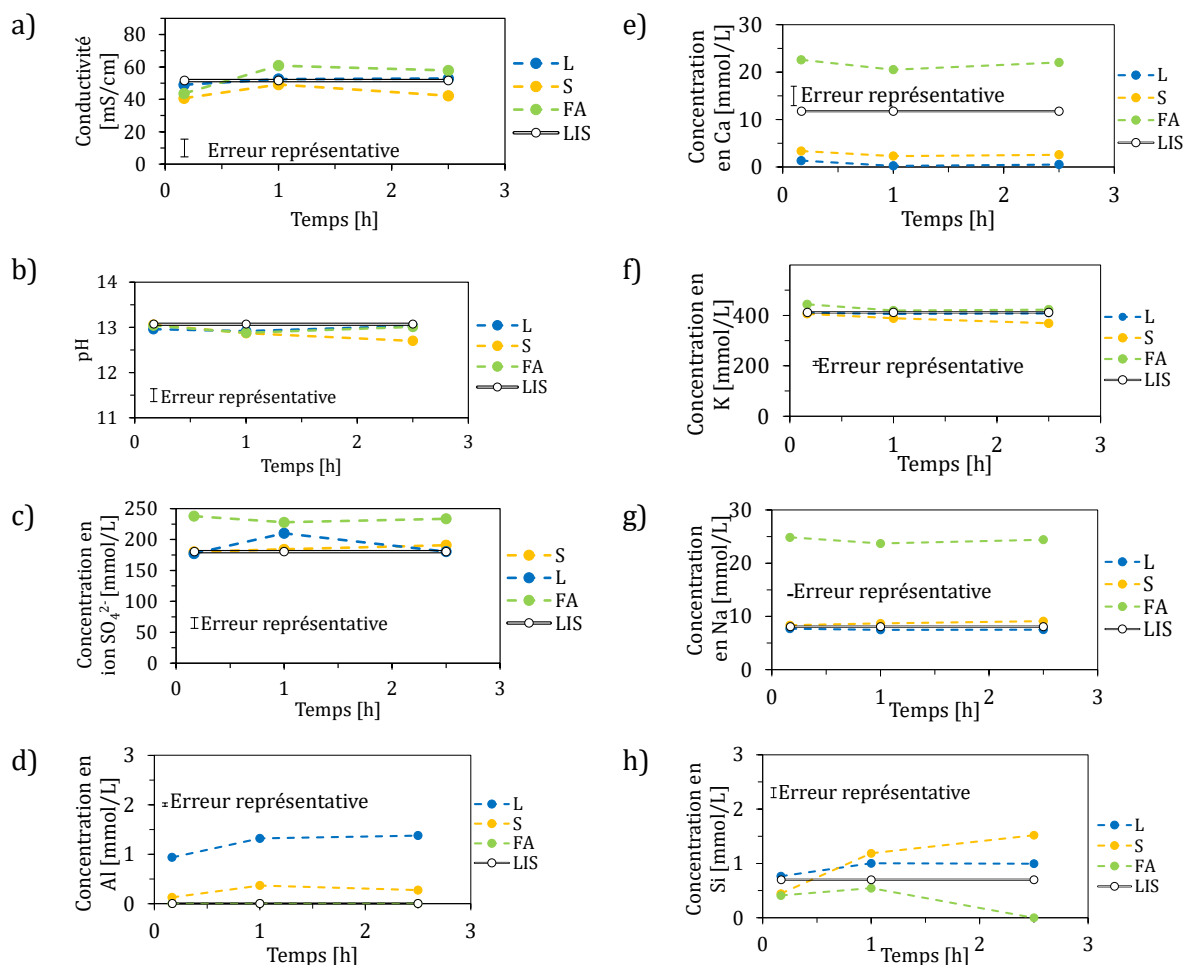


Figure 4.17 – Effet du calcaire (L), du laitier (S) et de la cendre volante (FA) sur a) la conductivité, b) le pH, les concentrations en c) ions sulfates (SO_4^{2-}), d) aluminium (Al), e) calcium (Ca), f) potassium (K), g) sodium (Na) et h) silicium (Si) d'un liquide interstitiel synthétique (LIS). Le liquide interstitiel synthétique est représenté en fonction du temps pour être comparé aux autres systèmes.

Pour les trois additions minérales, il ne semble pas y avoir d'impact significatif visible sur le pH (cf. Figure 4.17-b), la concentration en potassium (cf. Figure 4.17-f) ni sur la conductivité (cf. Figure 4.17-a). Cela signifie que les contributions chimiques de ces additions minérales sur les autres éléments chimiques sont trop faibles pour modifier la conductivité ou se compensent (phénomènes de dissolution de cations et d'anions ou également d'adsorption). Pour tous les systèmes aucune concentration en fer n'a été mesurée ce qui signifie qu'elle est inférieure à la limite de quantification de 0,09 mmol/L. Les contributions chimiques des additions minérales qui ont pu être identifiées sont en ions sulfates, en aluminium, en calcium, en sodium et en silicium.

Pour les ions sulfates (cf. Figure 4.17-c), le calcaire et le laitier n'ont pas d'effet significatif sur la concentration. Cependant, la cendre volante a un apport moyen de 10 min à 2h30 de

52,6 mmol/L par rapport au liquide interstitiel synthétique. En supposant que cet apport soit additif à celui de l'OPC au sein de l'OPC-FA (enrichi à 40 %m en cendre volante), cela correspondrait à un apport de 40 % de 52,6 mmol/L d'ions sulfates soit 21,0 mmol/L. Cet apport sur l'OPC-FA (cf. Figure 4.4 page 162) est peu visible en tenant compte de l'erreur représentative de $\pm 8,5$ mmol/L. La concentration moyenne en ions sulfates du système OPC-FA (concentration moyenne en ions sulfates de 10 min à 2h30 de 123,4 mmol/L) est néanmoins supérieure à celle des autres ciments composés (OPC-L et OPC-S concentrations moyennes respectives de 109,4 et 98,7 mmol/L) et du système théorique 60 %m OPC (concentration moyenne calculée de 117,3 mmol/L), bien que cet écart soit très proche de l'erreur représentative ($\pm 8,5$ mmol/L). Ainsi, la contribution en sulfate de la cendre volante semble être présente au sein de l'OPC-FA mais l'écart est trop faible pour être déterminé directement au sein du ciment composé.

Pour l'aluminium (cf. Figure 4.17-d), la cendre volante étudiée n'a aucune contribution sur la teneur en aluminium contrairement au calcaire et au laitier. Cela est cohérent avec leur composition chimique élémentaire identifiée précédemment (cf. Chapitre 3 Tableau 3.21 page 136). Il semble que cela provienne de phases mineures non quantifiées par DRX mais analysées qualitativement comme étant des argiles (illite et chlorite) dans le cas du calcaire (cf. Chapitre 3 partie I.3.2 page 123). Bien que le calcaire contienne peu d'oxyde d'aluminium, la dissolution de la totalité de sa teneur en aluminium (0,71 %m de Al_2O_3) apporterait en solution une concentration en aluminium de 348 mmol/L ce qui est bien supérieur à la concentration mesurée. Ici la concentration dissoute à 2h30 est seulement de 1,37 mmol/L. Pour le laitier, la teneur en aluminium dans ce matériau est bien supérieure (12,10 %m de Al_2O_3). Si tout était dissout, cela correspondrait à une concentration de 5933 mmol/L contre 0,27 mmol/L mesurée dans le liquide interstitiel à 2h30. Il s'agit donc de faibles quantités solubilisées provenant de phases mineures présentes dans le calcaire et du début de dissolution du laitier pouvant correspondre au début de son hydratation de liant hydraulique latent. Au sein des ciments composés (OPC-L et OPC-S), en pondérant ces concentrations par la fraction massique d'additions minérales présentes (40 %m), cela correspondrait à un apport de 0,55 mmol/L pour le calcaire et 0,11 mmol/L pour le laitier. Ces apports sont faibles mais discriminants par rapport à l'erreur relative de $\pm 0,03$ mmol/L. Cependant ces contributions ne sont pas visibles dans les ciments composés (cf. Figure 4.4 page 162) qui se superposent aux autres systèmes à des concentrations inférieures à 0,80 mmol/L. L'aluminium apporté par ces composés semble donc consommé.

Pour le calcium (cf. Figure 4.17-e), la cendre volante a un apport important en calcium moyen (à 10 min, 1 h et 2h30) de 9,97 mmol/L. La concentration moyenne en calcium de ce système est alors de 21,72 mmol/L ce qui correspond à la concentration de saturation de la

portlandite. D'après sa composition minéralogique (cf. Chapitre 3 Tableau 3.22 page 136), la cendre volante contient $0,4 \pm 0,2$ %m de chaux libre. C'est la dissolution de ce composé très réactif qui est à l'origine de l'apport en calcium dans le liquide interstitiel. En effet, $0,4 \pm 0,2$ %m de chaux (CaO) dissoute correspondrait à une concentration en calcium de 178 ± 89 mmol/L ce qui est bien au-dessus de la concentration mesurée. Il doit y avoir une précipitation de portlandite. Pour $0,4 \pm 0,2$ %m de chaux, $0,6 \pm 0,3$ g de portlandite peut se former. Pourtant au sein de l'OPC-FA aucune teneur en portlandite n'a été mesurée à 30 minutes par DRX ou ATG (cf. partie IV.1 page 168). Sachant que l'OPC-FA contient 40 %m de cendre volante, il y aurait 0,16 %m de chaux dans ce ciment composé. Cette quantité de chaux pourrait alors possiblement produire 0,2 g de portlandite, peu visible par DRX, et donc une perte de masse de 0,05 %m, également très peu visible par ATG.

Inversement, les liquides interstitiels des pâtes d'additions minérales constituées de calcaire et de laitier présentent une diminution de la quantité de calcium. Pour le laitier il s'agit d'une diminution moyenne de 9,00 mmol/L. Pour le calcaire la diminution n'a pas été quantifiée car à partir d'une 1 heure il n'y a plus de calcium en solution (concentration inférieure à 0,50 mmol/L). Le calcaire et le laitier semblent consommer le calcium en solution. Le calcium peut être adsorbé en surface ou précipité avec d'autres ions en solution.

Au sein des ciments composés, les écarts entre les trois additions minérales ne sont pas visibles car dans tous les systèmes, les solutions sont saturées par rapport à la portlandite (cf. Figure 4.4 page 162).

Pour le sodium (cf. Figure 4.17-g), le calcaire et le laitier n'ont pas d'effet significatif sur la concentration mesurée en solution. En revanche, la cendre volante a un apport moyen (à 10 min, 1 h et 2h30) de 16,26 mmol/L par rapport au liquide interstitiel synthétique. En pondérant cette concentration par la fraction massique de cendre volante présente dans l'OPC-FA (40 %m), cela correspond à un apport théorique en sodium de 6,50 mmol/L. Ce résultat coïncide avec l'augmentation moyenne de la concentration en sodium de l'OPC de 6,14 mmol/L par rapport au système théorique de 60 %m OPC (cf. Figure 4.4 page 162). Il semble donc s'agir d'un effet additif. Cet apport en sodium soluble de la part de la cendre volante avait déjà été identifié sur poudre d'après la méthode dérivée de la norme NF 196-1 (cf. Chapitre 3 Tableau 3.24 page 138) à 0,09 %m Na₂O. La teneur en sodium soluble a été comparée, pour une pâte à un ratio E/L de 0,4, ce qui équivaut à une concentration de 69 mmol/L. Comme précédemment lors de la comparaison avec les liquides interstitiels des ciments (cf. partie II page 161), la concentration déterminée dans le liquide interstitiel extrait (ici apport de la cendre en sodium soluble de 16,26 mmol/L) est inférieure à celle obtenue à l'échelle de poudre (69 mmol/L). Toutefois, les conditions d'analyse ne sont pas les mêmes. Tous les alcalins solubles de la cendre volante ne sont donc pas dissouts

dans les conditions d'une pâte cimentaire aux échéances étudiées. Il en est de même pour le calcaire et le laitier qui ne présentent aucune contribution en sodium et potassium au sein des pâtes d'additions minérales pures (cf. Figure 4.17-f et g). Pourtant, de faibles teneurs en alcalins solubles ont tout de même été mesurées dans les poudres correspondantes (cf. Chapitre 3 Tableau 3.24 page 138).

Pour le silicium (cf. Figure 4.17-h), les écarts sont faibles et non significatifs jusqu'à 1 heure pour les trois additions minérales. A partir de 2h30, le laitier a une contribution croissante qui devient significative (un gain de 0,82 mmol/L) devant l'erreur représentative ($\pm 0,09$ mmol/L). Cela pourrait être dû à sa réactivité de liant hydraulique latent. Inversement, à partir de 2h30, la cendre volante a une diminution significative du silicium en solution (une perte de 0,70 mmol/L). Il pourrait y avoir une légère adsorption (ou précipitation) de silicium de la part de la cendre volante. Ces différentes contributions ne sont pas visibles compte tenu de l'erreur représentative car les concentrations des ciments composés se superposent à celles du système théorique 60 %m OPC (cf. Figure 4.4 page 162). Cela peut être expliqué par la réactivité de l'OPC et les mécanismes de dissolution / précipitation du clinker.

Bien que peu d'effets aient été constatés précédemment sur les liquides interstitiels de ciments composés (cf. partie II page 161), cette étude a permis de mettre en évidence les différentes contributions chimiques des trois additions minérales étudiées au sein de la pâte de ciment. Il semble que ces contributions proviennent de phases mineures. Le calcium soluble provient de la dissolution de la chaux présente dans la cendre volante et l'aluminium soluble dans le calcaire provient d'argiles présentes dans ce matériau. La dissolution de plusieurs éléments provenant du laitier (aluminium, calcium et silicium) laisse supposer la dissolution de ce matériau pouvant être due à sa réactivité de liant hydraulique latent. La partie suivante étudie comment ces effets chimiques impactent la réactivité à court terme.

VI.2. Effets chimiques identifiés des additions minérales sur la réactivité à court terme

A la lumière des contributions chimiques obtenues au sein du liquide interstitiel (cf. partie VI.1 page 180), les effets chimiques des additions minérales ont été analysés en deux temps : l'effet accélérateur (calcaire et laitier) et l'effet retard (cendre volante).

VI.2.1. Effet accélérateur : le calcaire et le laitier

Le calcaire et le laitier semblent avoir des comportements assez proches d'après leurs impacts sur la composition chimique du liquide interstitiel synthétique. Cela coïncide avec le fait qu'ils ont tous les deux un effet accélérateur sur l'hydratation. L'interprétation de leurs résultats peut donc être réalisée en parallèle, distinctement de celle de la cendre volante.

Les contributions chimiques qui ont pu être identifiées en Figure 4.17 sont :

- Un apport en aluminium soluble,
- Une consommation du calcium en solution.

Pour le laitier, une très légère contribution en silicium soluble a également été identifiée probablement due au début de sa dissolution.

Au sein des systèmes OPC-L et OPC-S, l'apport en aluminium soluble du calcaire et du laitier semble intégralement consommé car il n'est pas visible dans les liquides interstitiels des ciments composés (cf. Figure 4.4 page 162). Cet apport en aluminium qui semble participer à la réactivité des ciments composés pourrait avoir un effet accélérateur sur l'hydratation et la précipitation des aluminates de calcium. A plus long terme, cela pourrait peut-être engendrer une consommation plus rapide du sulfate de calcium et avancer le pic caractéristique des aluminates de calcium. Cependant, à 30 minutes d'hydratation, aucune augmentation de l'ettringite formée n'a pu être identifiée (cf. Figure 4.11). Il est donc nécessaire de regarder les effets à plus long terme (cf. partie VII page 190). Toutefois ces hypothèses sont à modérer par rapport à l'apport quantitatif en solution de 40 %m de calcaire et de laitier (soit 0,55 mmol/L pour le calcaire et 0,11 mmol/L pour le laitier). En effet, en supposant qu'ils n'apportent pas davantage d'aluminium en solution, cela correspondrait à former $8,7 \times 10^{-9}$ %m d'ettringite pour le calcaire et $1,7 \times 10^{-9}$ %m pour le laitier. Ces quantités ne sont pas observables par DRX et peuvent ainsi expliquer pourquoi aucune augmentation d'ettringite n'a été observée à cette échéance.

Concernant l'adsorption du calcium en solution, celle-ci est importante pour les deux matériaux (de l'ordre de 10 mmol/L pour le laitier et peut être plus pour le calcaire, cf. Figure 4.17). Cela correspond à environ la moitié de la concentration à saturation des systèmes cimentaires en Figure 4.4 (page 162). La capacité d'adsorption du laitier a été estimée à $1,76 \times 10^{-3}$ mmol/m² en considérant la surface spécifique du matériau anhydre. Pour le calcaire, cette capacité d'adsorption est au moins égale ou supérieure à cette valeur.

Cette adsorption pourrait permettre de dissoudre davantage d'aluminates et de silicates de calcium avant d'atteindre la concentration de saturation de la portlandite. En effet, d'après la théorie de dissolution avancée par T.E. Burch et al. [159] et P.M ; Dove et al. [160] puis repris par

K. Scrivener et al. [161] et P. Juilland et al [37], la vitesse de dissolution de l'alite décroît de façon non linéaire lorsque la sous-saturation du système diminue, c'est-à-dire lorsque le système se rapproche par le bas de l'équilibre de solubilité. Ainsi, à cause de l'adsorption du calcium par le laitier et le calcaire, le système s'éloigne de l'équilibre et mettra plus de temps avant de l'atteindre ce qui permettra à l'alite de se dissoudre davantage ou plus vite. Expérimentalement, cela semble confirmé par l'augmentation en intensité du pic de dissolution du flux de chaleur des systèmes OPC-L et OPC-S par rapport à l'OPC (cf. Figure 4.2) ainsi que par une teneur en alite plus faible à 30 minutes d'hydratation par rapport au système théorique 60 %m OPC (cf. Figure 4.5). Il semble que l'impact soit principalement visible sur la dissolution de l'alite car peu d'écarts sont observés pour les teneurs en C_3A à 30 minutes.

Concernant la précipitation, E. Berodier et al. [39] émettent l'hypothèse d'un effet chimique de la part du calcaire en plus de sa finesse (effet filler) permettant ainsi d'augmenter la quantité de germes de C-S-H à la surface des grains de calcaire comparés à des grains de clinker et de quartz. Ils expliquent ce phénomène par une dissolution du calcaire augmentant la concentration en calcium dans le liquide interstitiel ou par une structure de surface plus favorable pour le C-S-H avec du calcium en surface. Les auteurs émettent l'hypothèse qu'il s'agit donc d'un effet en solution ou en surface de la part du calcium. D'après nos résultats (cf. Figure 4.17), le calcaire ne semble pas se dissoudre dans le liquide interstitiel synthétique. Au contraire, une diminution de la concentration de calcium a été constatée. Ainsi, l'hypothèse de E. Berodier et al. [39] sur l'effet en solution du calcaire ne paraît pas vérifiée sur nos systèmes. Cependant, l'hypothèse sur l'effet de surface coïncide avec nos résultats d'adsorption du calcium en solution. En effet, la surface du calcaire étant riche en calcium du fait de sa composition et de sa capacité d'adsorption, cela pourrait présenter un état de surface plus favorable à la germination comme suggéré par E. Berodier et al. [39]. Expérimentalement cela coïncide avec l'importante quantité de phase amorphe mesurée pour l'OPC-L à 30 minutes (cf. Figure 4.10). D'après, S. Garrault-Gauffinet et al. [162] la période d'induction dépend du nombre de germes de C-S-H précipités. Ainsi cet effet supplémentaire du calcaire sur la germination de C-S-H [39] pourrait expliquer la période d'induction plus courte pour le système OPC-L.

VI.2.2. Effet retard : la cendre volante

La cendre volante a également une contribution au sein du liquide interstitiel synthétique. Les contributions chimiques qui ont pu être identifiées en Figure 4.17 sont :

- Un apport en ions sulfate solubles,
- Un apport en calcium soluble,
- Un apport en sodium soluble,
- Une légère consommation de silicium.

La contribution en sulfate de la cendre volante est bien présente au sein de l'OPC-FA (cf. Figure 4.4 page 162) et pourrait contribuer à un retard de la déplétion des sulfates. A plus long terme (avant 24 heures d'hydratation), cela pourrait se traduire par un décalage (retard) du pic caractéristique des aluminates de calcium sur le flux de chaleur de l'OPC-FA ou conduire à une formation d'ettringite plus importante (cf. partie VII.1 page 190). Cependant, cela ne permet pas d'expliquer l'effet retard de la cendre volante observé dès les premières minutes d'hydratation.

L'apport en calcium soluble semble davantage être le principal élément de réponse. En effet, comme vu précédemment avec la théorie de la dissolution de l'alite [37], [161], celle-ci diminue fortement lorsque le système se rapproche de l'équilibre (concentration en calcium d'environ 22 mmol/L). Ces résultats nous permettent de proposer l'hypothèse suivante concernant l'effet retard de la cendre volante durant les premières heures d'hydratation : le calcium soluble issu de la cendre volante pourrait se solubiliser préférentiellement au sein du système OPC-FA au détriment de la dissolution des phases C_3S et peut-être également du C_3A arrivant ainsi plus rapidement à la concentration de saturation en calcium. Cela aurait ainsi pour conséquence de ralentir la cinétique de dissolution de l'alite, qui se trouve ainsi plus près de son équilibre de solubilité. Expérimentalement, cette hypothèse permet d'expliquer à la fois le pic de dissolution plus faible (diminution de la dissolution des phases anhydres C_3S et peut être C_3A) visible sur le flux de chaleur avec une diminution de l'intensité du pic de dissolution de l'OPC-FA (cf. Figure 4.2) ainsi que le rallongement de la période d'induction (retard de la cinétique d'hydratation des silicates de calcium dû à la plus faible cinétique de dissolution) visible sur la teneur en alite à 30 minutes d'hydratation (cf. Figure 4.5).

Cependant, cette hypothèse ne suit pas celle de W. Fajun et al. [66] soutenue par A. Schöler et al [155] qui est la seule hypothèse avancée dans la littérature pour expliquer l'effet retard à court terme de la cendre volante. L'hypothèse de ces auteurs est que la cendre volante au sein du système cimentaire retarde la cinétique d'hydratation par adsorption du calcium à sa surface et par augmentation de la teneur en aluminium en solution ce qui ralentirait la réactivité des silicates de calcium rallongeant ainsi la période d'induction. Nos résultats ne permettent pas de confirmer

cette hypothèse. D'une part, dans nos systèmes, la cendre a un effet retard. Pourtant elle n'a aucun apport en aluminium soluble. Au contraire, un apport en aluminium soluble et une adsorption en calcium ont été observés pour le calcaire et le laitier qui n'ont pourtant pas d'effet retard. Cela signifie que l'apport en aluminium soluble et l'adsorption du calcium seuls ne sont pas un critère permettant d'expliquer l'effet retard de la cendre volante. D'autre part, les éléments solubles peuvent varier d'une cendre volante à l'autre en fonction de sa nature chimique. Pour la cendre volante étudiée ici, il semble que ce soit la présence de chaux, bien qu'en très faible quantité, qui impacte fortement la réactivité par son apport en calcium soluble.

L'apport en sodium soluble de la part de la cendre volante avait déjà été identifié au sein du système OPC-FA (cf. Figure 4.4 page 162). Dans la littérature, H. Taylor [2] indique que l'effet accélérateur des alcalins solubles est indirectement dû à l'effet du contre ion libéré, soit l'ion hydroxyde (OH⁻). Cependant, aucune modification de pH n'a été observée sur les systèmes étudiés dans ces travaux (cf. Figure 4.4 page 162). H. Taylor [2] cite également la revue d'articles de I. Jawed et J. Skalny [148] portant sur l'effet des alcalins sur l'hydratation et des performances de ciment Portland. Ces derniers observent généralement une augmentation des performances mécaniques à court terme en présence d'alcalins solubles, effet également décrit par M. D Niemuth [83] et étudié par F. Tang et E. Gartner [17] en présence de sulfate d'alcalins. Les propriétés de l'OPC-FA pourraient alors être améliorées à plus long terme (jusqu'à 24 heures, cf. partie VII.1 page 190).

La cendre volante étudiée semble également avoir une faible capacité à consommer le silicium en solution. Il est difficile de prévoir l'impact que cela pourra avoir sur l'hydratation des silicates de calcium : soit un effet accélérateur qui pourrait favoriser la nucléation des C-S-H (comme l'adsorption du calcium sur le calcaire et le laitier), soit un effet retard avec une moins bonne disponibilité du silicium nécessaire à la précipitation des C-S-H. Par ailleurs, la cendre volante pourrait également contenir des traces de métaux lourds solubles (non étudié dans cette thèse) pouvant également causer un retard sur l'hydratation avec notamment un rallongement de la période d'induction [163].

VI.3. Conclusion

L'étude des effets des additions minérales de type calcaire, laitier et cendre volante à court terme (premières heures d'hydratation) a permis de mettre en avant de nombreux effets regroupés dans le schéma en Figure 4.18.

La nature chimique et les éléments solubles des additions minérales vont modifier la composition du liquide interstitiel impactant les cinétiques de dissolution et la précipitation au sein des ciments composés. L'état de surface, la distribution granulométrique et la morphologie vont, en plus de la réactivité de l'OPC, impacter de la même manière la stabilité physicochimique et la compacité du matériau.

Il est difficile de dissocier l'effet chimique de l'effet filler mais ces résultats semblent mettre en évidence leur synergie dans le cas du calcaire et du laitier (effet accélérateur). En revanche, pour la cendre volante, l'effet chimique (effet retard) est largement prépondérant par rapport à son effet filler (effet accélérateur). Néanmoins, il semble apparaître que les phases mineures (la chaux identifiée pour la cendre volante et les argiles illite et chlorite identifiées pour le calcaire) ont un impact important sur la composition du liquide interstitiel.

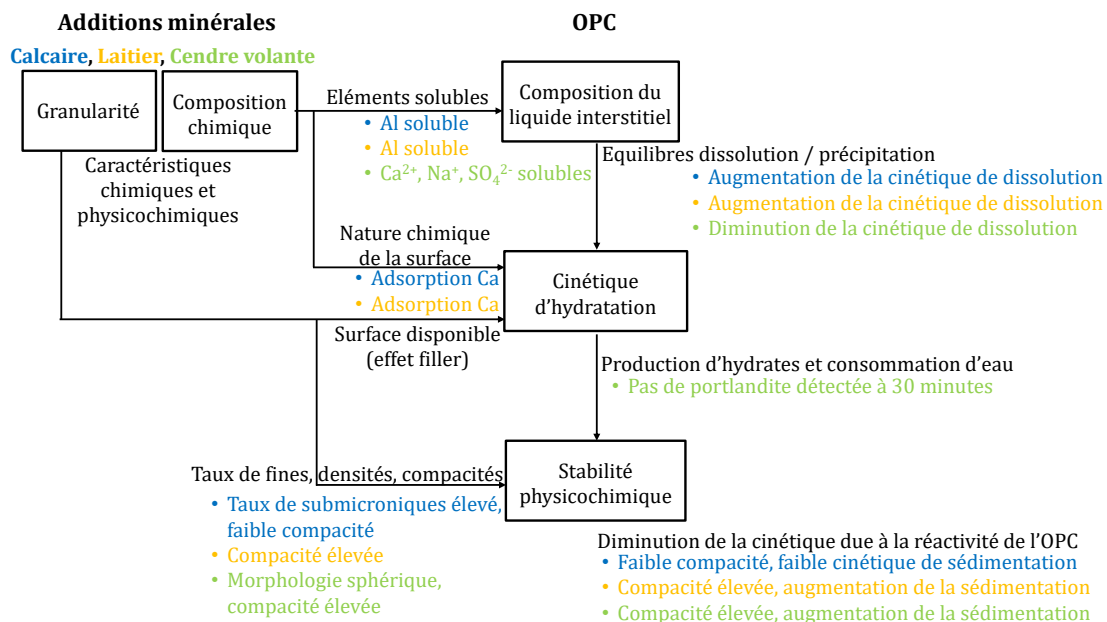


Figure 4.18 – Organigramme des effets des additions minérales (calcaire en bleu, laitier en jaune et cendre volante en vert) sur l'OPC à court terme (avant 24 heures d'hydratation)

Le calcaire et le laitier ont un effet accélérateur tandis que la cendre a un effet retard. Il s'agit de l'action simultanée de différents phénomènes (chimiques, physico-chimiques et granulaires) modifiant les propriétés du système et impactant directement les mécanismes réactionnels du système OPC.

La partie suivante s'intéresse aux effets à plus long terme sur le processus réactionnel dans un premier temps jusqu'à 24 heures d'hydratation et dans un second temps, les évolutions après 24 heures.

VII. Conséquences à plus long terme

Dans un premier temps, l'hydratation des différents systèmes cimentaires a été suivie jusqu'à 24 heures par calorimétrie isotherme avec le suivi des phases anhydres et hydratées à 30 minutes, 5 et 24 heures d'hydratation pour enfin étudier les conséquences sur les propriétés mécaniques à 24 heures. Puis, dans un second temps, les caractéristiques des systèmes ont été étudiées au-delà de 24 heures. L'objectif est de voir comment les changements observés durant les premières heures de l'hydratation affectent la suite de la réactivité.

VII.1. Jusqu'à 24 heures d'hydratation

VII.1.1. Suivi de la cinétique d'hydratation

Les modifications de cinétique d'hydratation des additions minérales (calcaire, laitier et cendre volante) dans les ciments composés ont été observées par l'étude du flux de chaleur et comparé aux teneurs en phases anhydres et hydratées quantifiées à 30 minutes, 5 et 24 heures.

Les évolutions des flux de chaleur avec le temps d'hydratation en Figure 4.19 montrent que les trois ciments composés présentent des intensités de pic principales supérieures à celle de l'OPC. Cet effet commun aux trois additions minérales peut être expliqué par l'effet filler qui augmente la réactivité par rapport au système OPC (cf. partie V page 176). Ils ont également des périodes d'induction et des largeurs de pic différentes.

Nous avons étudié les impacts de ces trois additions minérales sur la réactivité des silicates et des aluminates de calcium et identifié ces évolutions sur la chaleur cumulée dégagée.

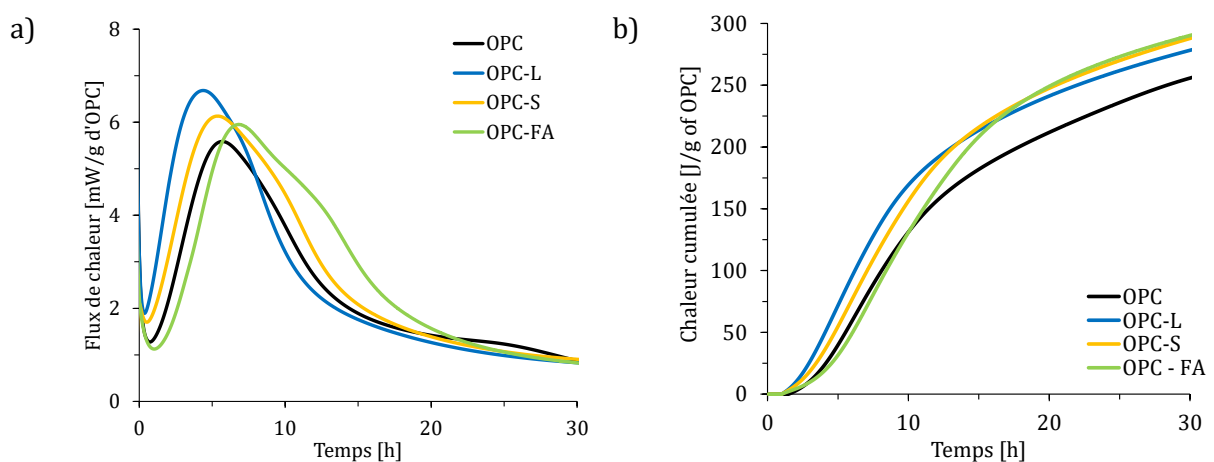


Figure 4.19 – Effet des additions minérales (calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA)) à 40 %m de substitution sur a) le flux de chaleur et b) la chaleur cumulée de l'OPC

Réactivité des silicates de calcium

Une diminution de la période d'induction est observée pour les systèmes OPC-S et OPC-L par rapport à celle du système OPC alors qu'elle est augmentée dans le cas de l'OPC-FA (cf. Figure 4.19-a). Ce raccourcissement pour les systèmes OPC-L et OPC-S pourrait provenir de l'effet accélérateur du calcaire et du laitier sur l'hydratation observé précédemment à très court terme (avant 5 heures d'hydratation). Pour l'OPC-FA, cela pourrait provenir de son effet retard causé par la présence de chaux dans la cendre volante. En effet, plusieurs auteurs dans la littérature ont montré qu'à bas dosage en chaux, la période d'induction est rallongée [37], [164]. D'après P. Juilland et al. [37], ce phénomène peut être interprété par la théorie de dissolution de l'alite. Ils expliquent que la dissolution rapide de la chaux fait très rapidement augmenter la concentration en calcium dans le liquide interstitiel, diminuant ainsi le niveau de sous-saturation des phases anhydres. Cela ralentirait la dissolution de l'alite, rallongeant ainsi la période d'induction.

Cet effet sur la réactivité des silicates de calcium semble confirmé par la quantification des phases anhydres et hydratées. Les compositions minéralogiques montrent que l'OPC-L et l'OPC-S ont une plus faible teneur résiduelle en alite (cf. Figure 4.20-a) que le système théorique 60 %m OPC, ce qui coïncide avec leur effet accélérateur observé sur le flux de chaleur (raccourcissement de la période d'induction). A l'inverse, l'OPC-FA a une teneur résiduelle plus importante en alite jusqu'à 5 heures. Il semble y avoir peu de dissolution de l'alite au sein de l'OPC-FA. C'est l'effet retard de la cendre volante encore visible à 5 heures d'hydratation. Puis à 24 heures, l'OPC-FA rattrape son retard avec une teneur en alite proche de celle des autres ciments composés. Cette accélération relative est également visible pour la teneur en portlandite quantifiée par DRX (cf. Figure 4.20-c) qui devient équivalente à celle de l'OPC-L et de l'OPC-S à 24 heures. En revanche, les teneurs en portlandite quantifiées par ATG montrent des tendances différentes. L'OPC-FA a bien un retard en teneur en portlandite formée à 5 heures d'hydratation mais également à 24 heures. L'OPC-S se superpose parfaitement au système théorique 60 %m OPC et l'OPC-L est supérieur par rapport à la teneur en CH. Cela montre encore une fois l'effet accélérateur du calcaire, une réactivité semblable à l'OPC pour l'OPC-S et un effet retard pour l'OPC-FA.

Les teneurs en phase amorphe sont difficiles à interpréter compte tenu des additions minérales (laitier et cendre volante) qui contiennent elles-mêmes une proportion de phase amorphe. Toutefois, pour l'OPC-L, la teneur en phase amorphe continue d'être supérieure à celle de l'OPC jusqu'à 5 heures d'hydratation. Cela semble également montrer une réactivité plus importante des silicates de calcium dans ce système. Puis, à 24 heures, la cinétique ralentit et les teneurs sont similaires à celle de l'OPC. Les résistances mécaniques en compression à 1 jour ont été évaluées afin d'observer les conséquences des effets identifiés sur la réactivité et les assemblages de phases sur les performances mécaniques (cf. partie VII.1.2).

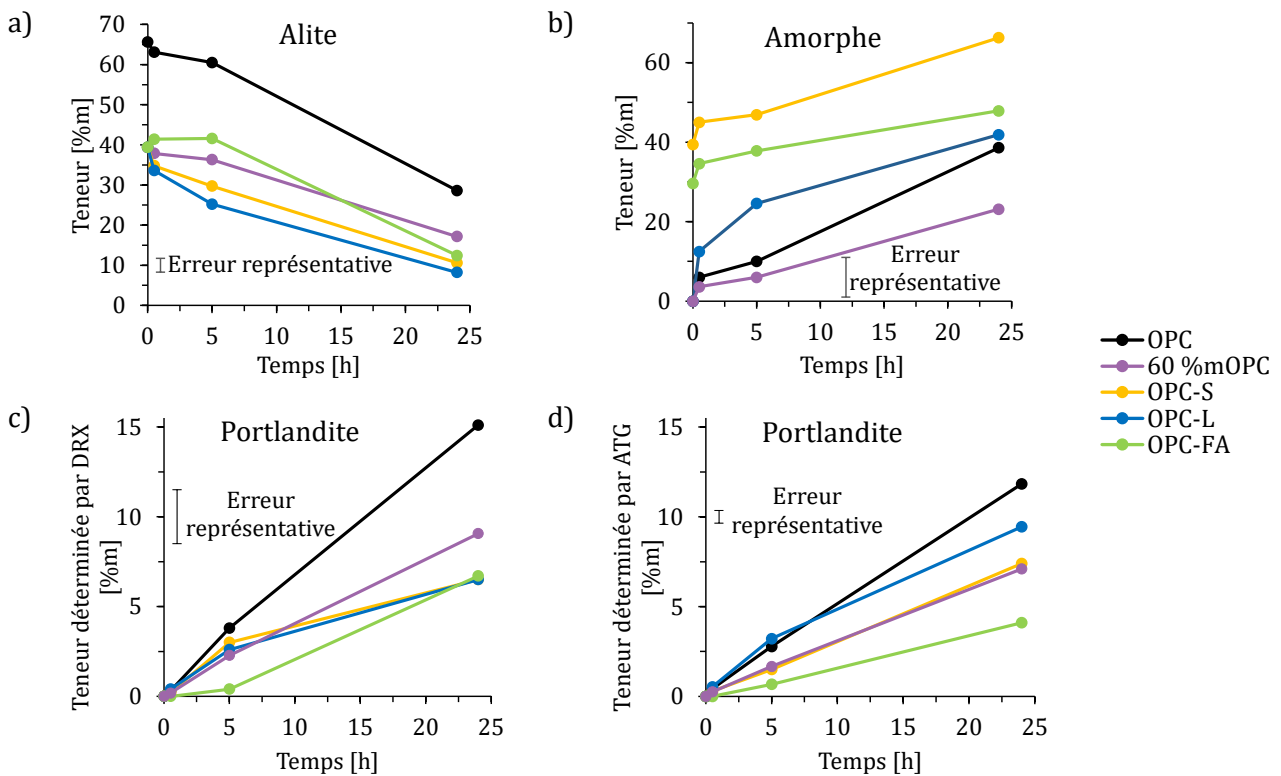


Figure 4.20 – Effet des additions minérales sur les teneurs en a) alite, b) phase amorphe et portlandite (quantifiée par c) DRX et d) ATG) à 30 minutes, 5 heures et 24 heures d'hydratation (les échelles sont différentes pour chaque phase).

Réactivité des aluminates de calcium

La cinétique d'hydratation des aluminates de calcium semble être modifiée pour l'OPC-FA. Cela est notamment visible par un élargissement important du pic principal sur le flux de chaleur (cf. Figure 4.19-a). La déplétion en sulfate semble arriver plus tard dans ce système entraînant un décalage du pic caractéristique des aluminates de calcium vers des temps plus longs. Cet effet peut être expliqué par la contribution chimique de la cendre volante en ions sulfate (cf. partie VI page 180). Cette contribution pourrait d'ailleurs augmenter au-delà de la contribution mesurée à 2h30 (contribution évaluée à environ 6 mmol/L). Par rapport aux teneurs en ettringite quantifiées par DRX (cf. Figure 4.21-d), l'OPC-FA a des teneurs plus faibles par rapport aux autres ciments composés jusqu'à 5 heures. Pour ceux-ci (OPC-L et OPC-S), la teneur en ettringite se superpose au système théorique 60 %m OPC. Puis, à 24 heures, l'OPC-FA a formé une quantité d'ettringite supérieure à celle des autres systèmes. Comme supposé précédemment par rapport au flux de chaleur, l'apport en ions sulfate de la cendre volante pourrait retarder la déplétion des sulfates, permettant ainsi de former davantage d'ettringite. Une autre hypothèse est que cette haute teneur en ettringite pourrait également être expliquée par une conversion moins avancée en phase AFm.

Cela semble notamment possible dans le cas de l'OPC où une conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate semble commencer vers 24 heures comme le laisse suggérer le pic sur le flux de chaleur à environ 25 heures d'hydratation en Figure 4.19. Cette présence de monosulfoaluminate n'est pas confirmée à 24 heures par la DRX mais cette technique peut avoir des difficultés à rendre compte des phases AFm parfois mal cristallisées. Il serait intéressant de confirmer ce point par la suite par des mesures de RMN de ^{27}Al . De même, pour l'OPC-L et l'OPC-S, l'augmentation en ettringite par rapport au système théorique 60 %m OPC pourrait être due à une plus faible conversion en phase AFm que dans l'OPC.

Concernant la dissolution du C_3A , de la ferrite et de l'anhydrite (cf. Figure 4.21-a, b et c), les écarts sont trop faibles pour être significatifs pour les trois ciments composés.

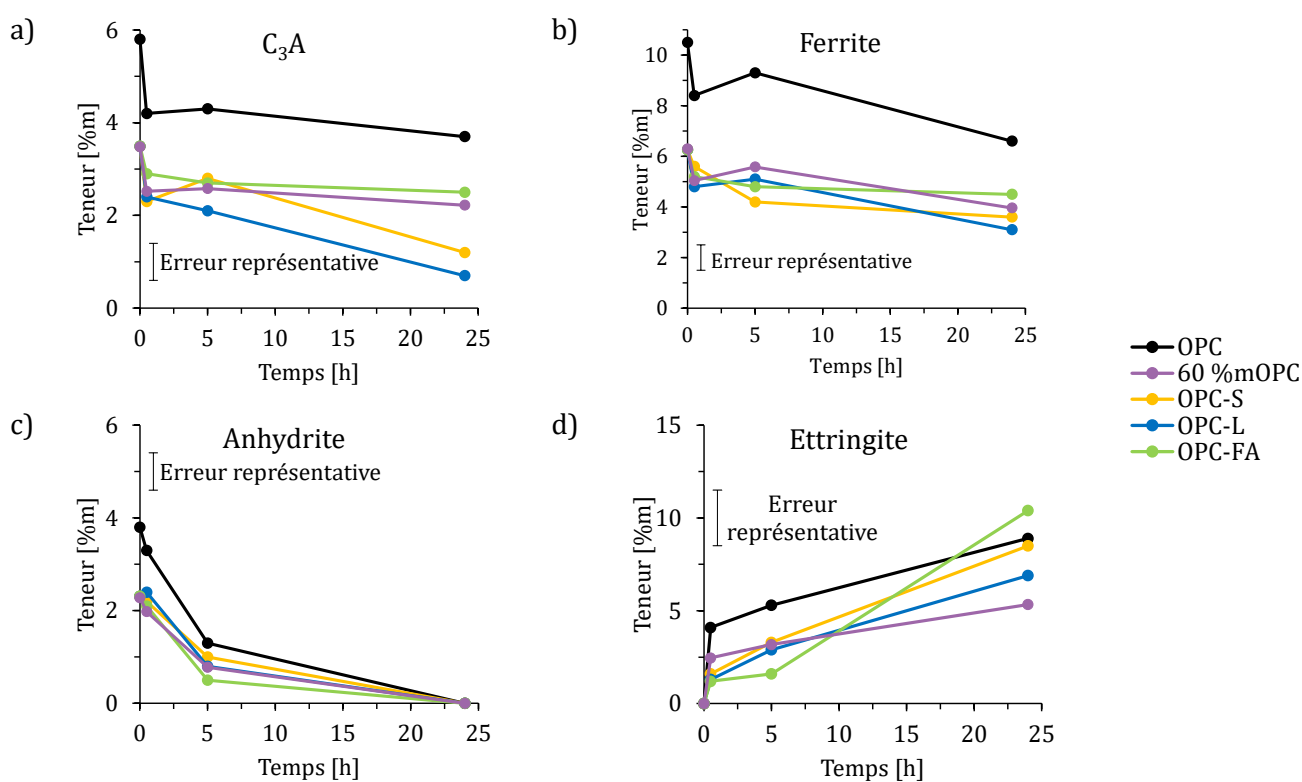


Figure 4.21 – Effet des additions minérales sur les teneurs en a) C_3A , b) ferrite, c) anhydrite, d) ettringite à 30 minutes, 5 heures et 24 heures d'hydratation (les échelles sont différentes pour chaque phase).

Modifications de la chaleur cumulée dégagée

Sur la chaleur cumulée en Figure 4.19-b, les ciments composés sont comparés à l'OPC et trois périodes se distinguent : avant 10 heures, de 10 à 15 heures et après 15 heures.

Avant 10 h d'hydratation, les systèmes OPC-L et OPC-S produisent une chaleur cumulée plus importante. A l'inverse, pour l'OPC-FA, la chaleur cumulée est plus faible à cause du rallongement de la période d'induction identifiée sur la Figure 4.19-a (le pic de dissolution n'étant

pas pris en compte dans le calcul de la chaleur cumulée). La réactivité du système OPC-FA est donc plus faible à cette échéance (effet retard de la cendre volante) tandis que celles de l'OPC-L et l'OPC-S sont plus élevées (effet accélérateur du calcaire et du laitier).

De 10 à 15 heures d'hydratation, la chaleur cumulée du système OPC-FA augmente jusqu'à atteindre celle des autres ciments composés. Cela correspond à la contribution de la réactivité des aluminates de calcium qui semble plus importante que dans les autres systèmes. Il pourrait également s'agir d'une contribution hydraulique de la cendre volante.

Enfin, après 15 h, les chaleurs cumulées des systèmes OPC-S et OPC-FA deviennent alors supérieures à celle contenant l'addition inerte de calcaire (OPC-L). Cette différence peut être attribuée à la contribution du laitier et de la cendre volante. Cela pourrait provenir de la réactivité de ces additions minérales ou d'une autre contribution chimique ou physicochimique. Dans le cas de l'OPC-FA ce gain semble lié au décalage du pic des aluminates de calcium. L'hypothèse de l'apport en sulfate par la cendre volante retardant la déplétion des sulfates pourraient également être à l'origine d'une formation plus importante d'ettringite. Celle-ci a été quantifiée par DRX (cf. Figure 4.21-a et b)

Ainsi, au début du flux de chaleur l'effet accélérateur du calcaire et du laitier ainsi que l'effet retard de la cendre volante sont visibles. Des effets supplémentaires dus aux contributions chimiques des additions minérales et aux effets fillers continuent d'impacter la cinétique de réaction au moins durant les premières 24 heures d'hydratation. Il semble y avoir un effet retard puis accélérateur de la part de la cendre volante étudiée. Pour évaluer l'impact de ces modifications sur la cinétique d'hydratation de l'OPC, les conséquences ont été évaluées sur les performances mécaniques à 1 jour à l'échelle mortier.

VII.1.2. Conséquence sur les performances mécaniques à 1 jour

Les résultats des mesures de résistances mécaniques à la compression à 24 heures réalisées à l'échelle mortier sont présentés en Figure 4.22.

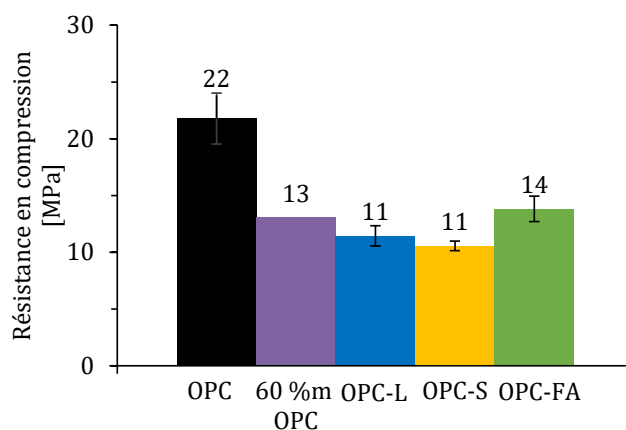


Figure 4.22 - Résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA comparés au système théorique 60 %m OPC à 24 heures

Les trois ciments composés ont des résistances mécaniques en compression à 24 heures proches du système théorique 60 %m OPC (cf. Figure 4.22). Cela semble donc correspondre à un effet de dilution du clinker. Les effets observés des additions minérales durant les premières heures d'hydratation étaient pour le calcaire et le laitier un effet accélérateur tandis que pour la cendre, on avait d'abord un effet retard suivi ensuite d'un effet accélérateur. Ces effets n'ont pas ou peu d'impact sur les résistances mécaniques à 24 heures.

D'après les résultats obtenus (cf. Figure 4.22), l'OPC-FA est le système qui semble avoir les meilleures propriétés mécaniques à 1 jour, comparables au système 60 %m OPC tandis que l'OPC-L et l'OPC-S ont des performances légèrement plus faibles.

Pour l'OPC-S, cela peut être dû au changement d'échelle de pâte cimentaire au mortier. En effet, le système présente une perte en intensité sur son flux de chaleur à l'échelle mortier (cf. Annexe J). Il semble que l'ajout de sable aurait un faible impact négatif sur l'hydratation de ce système pouvant peut-être expliquer cette plus faible résistance mécanique en compression.

Pour l'OPC-L, les résistances mécaniques en compression à 24 heures (cf. Figure 4.22) ne correspondent pas aux tendances observées sur les teneurs en phase amorphe à 24 heures (cf. Figure 4.20) par rapport à l'OPC. Leurs teneurs en phase amorphe sont équivalentes tandis que les résistances mécaniques présentent un effet de dilution du clinker. Cela souligne qu'il est difficile de corrélérer directement la teneur en phase amorphe (supposée en C-S-H) à la résistance mécanique à la compression. Celle-ci dépend également principalement de la porosité du matériau (cf. Chapitre 3 partie II.5 page 154). Une structure des C-S-H différente pourrait également être à l'origine de ces écarts. En effet, E. Berodier et al. [39] ont identifié différentes morphologies de C-S-H dans un ciment enrichi en calcaire avec : « *des aiguilles individuelles*

perpendiculaires à la surface du calcaire et différentes orientations à la surface du grain de C_3S » avec des tailles d'aiguilles similaires pour les deux systèmes. Les auteurs concluent que le calcaire favorise la nucléation de C-S-H mais pas la croissance avec également un impact sur la morphologie. Cette différence de morphologie pourrait également avoir un impact sur la résistance en compression. Les C-S-H formés en surface du calcaire pourraient apporter de moins bonnes propriétés mécaniques aux matériaux du fait de leur structure qui pourrait peut-être générer davantage de porosité. Durant cette thèse, la nature des C-S-H formés n'a pas été investiguée mais cela serait une piste très intéressante à creuser, complétée par une étude de la porosité.

Pour l'OPC-FA les performances mécaniques paraissent légèrement plus élevées par rapport à celles des autres systèmes (cf. Figure 4.22 et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Il a pu être identifié précédemment que l'OPC-FA avait un effet accélérateur lui permettant de compenser l'effet de son retard à très court terme (avant 4 heures) sur la cinétique de réaction entre 10 et 15 heures d'hydratation jusqu'à avoir une chaleur cumulée supérieure à 24 heures aux autres ciments (cf. Figure 4.19 page 190) avec notamment une précipitation d'ettringite plus importante (cf. Figure 4.21 page 193).

Il peut également être supposé que ce léger gain de performance pour l'OPC-FA puisse provenir de l'apport en alcalins solubles de la cendre volante (en sodium, cf. partie VI page 180) qui d'après la littérature a tendance à augmenter les performances mécaniques à court terme [17], [83], [148], [165]. Toutefois, cette hypothèse est à prendre avec beaucoup de modération car aucun résultat de la littérature ne démontre directement le lien d'un tel effet de la part des alcalins solubles sur la cinétique d'hydratation.

Pour conclure, les effets des additions minérales identifiés précédemment à très court terme (avant 5 heures d'hydratation, cf. parties III à VI), influencent le reste de la réactivité (flux de chaleur et assemblage de phase). Il semble par ailleurs que la cendre volante ait un effet accélérateur permettant au système OPC-FA de rattraper son retard observé sur les premières heures d'hydratation. Toutefois, les performances mécaniques à 1 jour résultent principalement d'un effet de dilution du clinker.

La partie suivante étudie les impacts des additions minérales à plus long terme avec notamment la contribution du laitier et de la cendre volante qui sont deux additions minérales réactives à cette échéance.

VII.2. Après 24 heures d'hydratation

Dans cette partie, les ciments composés OPC-S et OPC-FA vont être comparés au système OPC-L. À cette échéance, il est connu que le calcaire a peu d'effet sur la réactivité de l'OPC mis à part la stabilisation de l'ettringite et la formation de monocarboaluminate [40]. Il peut donc être considéré comme une référence peu réactive par rapport au laitier et à la cendre volante représentant l'effet de dilution du clinker afin de mettre en évidence la réactivité du laitier et de la cendre volante. Dans un premier temps, l'assemblage de phases, prédit par la modélisation thermodynamique, sera présenté puis ensuite comparé aux observations expérimentales. L'influence de la nature des additions minérales sur les propriétés mécaniques sera ensuite étudiée.

VII.2.1. Prédiction de l'assemblage de phases par modélisation thermodynamique

La modélisation effectuée sur les systèmes OPC et OPC-L tient compte de la cinétique de la dissolution des phases anhydres qui a pu être déterminée expérimentalement par quantification de ces phases par DRX. Dans le cas des systèmes OPC-S et OPC-FA, le degré d'hydratation du laitier et de la cendre volante n'ayant pas été déterminé, l'assemblage de phases a été présenté en fonction du degré d'hydratation de ces additions minérales, supposant que le ciment Portland a entièrement réagi.

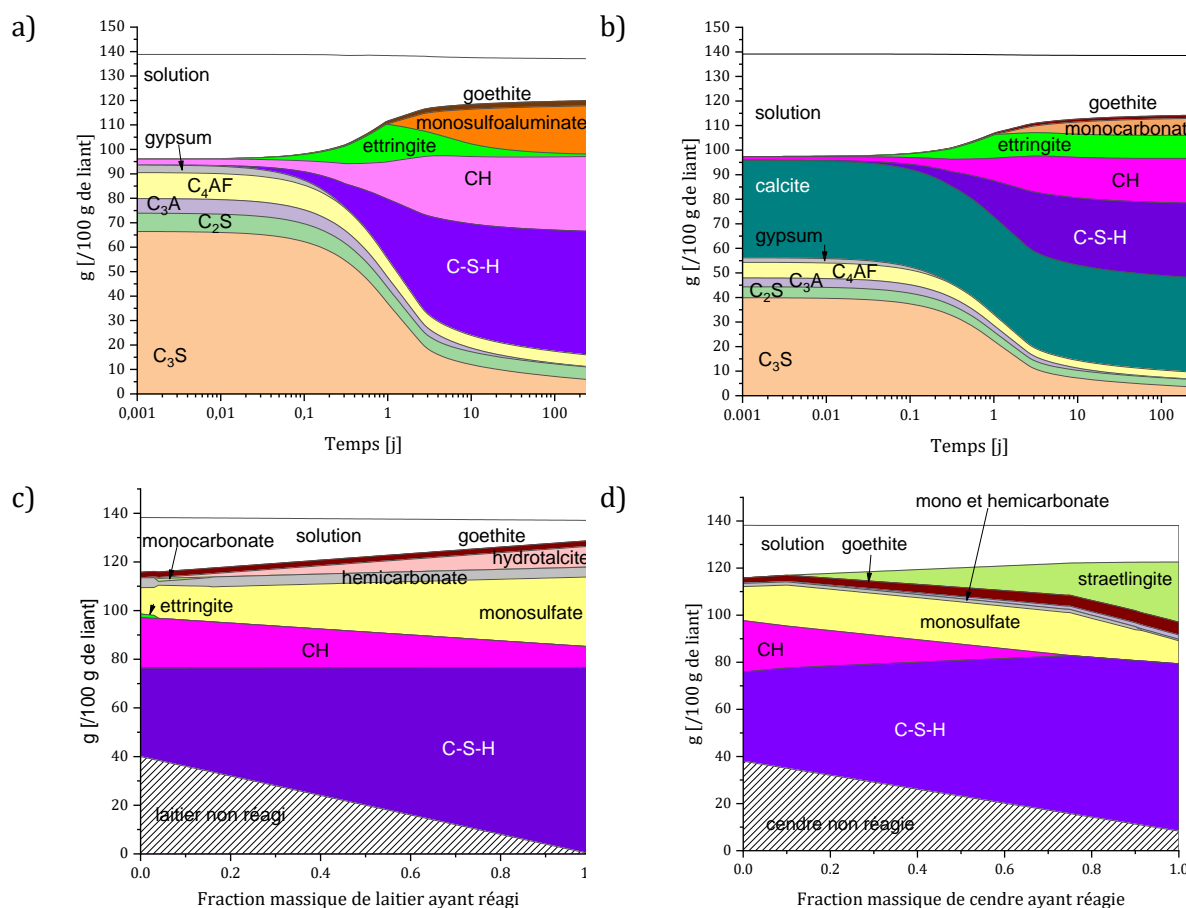


Figure 4.23 – Assemblages de phases obtenus par modélisation thermodynamique en fonction du temps d'hydratation pour a) l'OPC et b) l'OPC-L et en fonction de la teneur en additions minérales ayant réagi pour c) l'OPC-S et d) l'OPC-FA

Les modélisations de la Figure 4.23-a) et b) montrent que l'assemblage de phases du système OPC-L correspond à l'assemblage de phases du système OPC avec l'effet de dilution de la calcite. Nous observons également une stabilisation de la phase ettringite et la formation de la phase AFm monocarboaluminate plutôt que monosulfoaluminate dues à la présence de calcaire précédemment observé [40].

Pour l'OPC-S et l'OPC-FA, la consommation de portlandite avec l'augmentation du degré de réactivité de ces deux additions minérales est bien visible. Cette consommation est plus marquée dans le cas de la cendre volante siliceuse qui a une réactivité entièrement pouzzolanique contrairement au laitier qui est principalement un liant hydraulique. Toutefois, il peut également consommer de la portlandite durant son hydratation [47]–[49]. Cela peut donc expliquer pourquoi, à un degré de réactivité équivalent, le laitier a une consommation en portlandite plus faible que la cendre volante.

VII.2.2. Assemblages de phases observés

Les diffractogrammes de DRX permettant de suivre l'assemblage de phases sur pâtes de ciments hydratés à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours et sont présentés sur la Figure 4.24.

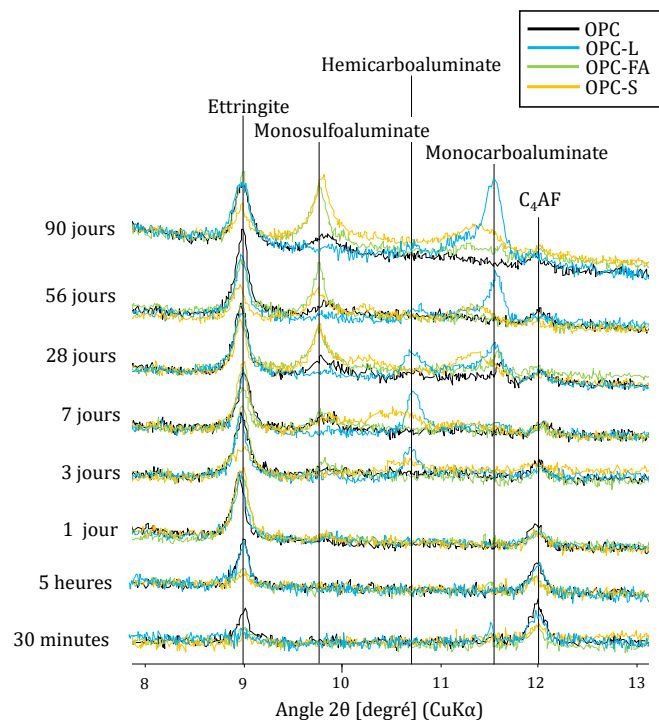


Figure 4.24 – Comparaison des diffractogrammes des systèmes OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours d'hydratation

Après 24 h d'hydratation, l'assemblage de phases est assez similaire pour l'ensemble des systèmes. La présence de phases AFm pour les ciments composés semble supérieure à celles de l'OPC dès 3 jours avec le monosulfoaluminate pour l'OPC-S et l'OPC-FA et l'hémicarboaluminate et le monocarboaluminate pour l'OPC-L. Cela est cohérent avec la modélisation thermodynamique (cf. partie VII.2.1 page 197) où il a été vu que la présence de calcite stabilise l'ettringite au profit de la formation d'hémicarboaluminate et de monocarboaluminate plutôt que celle du monosulfoaluminate [40]. Nous avons un bon accord entre l'assemblage prédit par la modélisation thermodynamique et les différentes phases AFm présentes dans nos systèmes. Les quantifications des différentes phases AFm sont présentées sur la Figure 4.25. Toutefois, leurs faibles teneurs et la part de phase amorphe de ces phases rendent cette quantification délicate par DRX (cf. Chapitre 3 partie II.4 page 149).

Il est également possible de noter qu'à 90 jours d'hydratation, l'ettringite est toujours présente dans les systèmes OPC-S et OPC-FA bien que celle-ci ne soit pas prédite par modélisation. Nous pouvons supposer qu'il s'agit d'une cinétique relativement lente de conversion en phase

monosulfoaluminate. L'évolution des diffractogrammes tend à montrer que l'hydratation n'est pas encore figée après 90 jours d'hydratation.

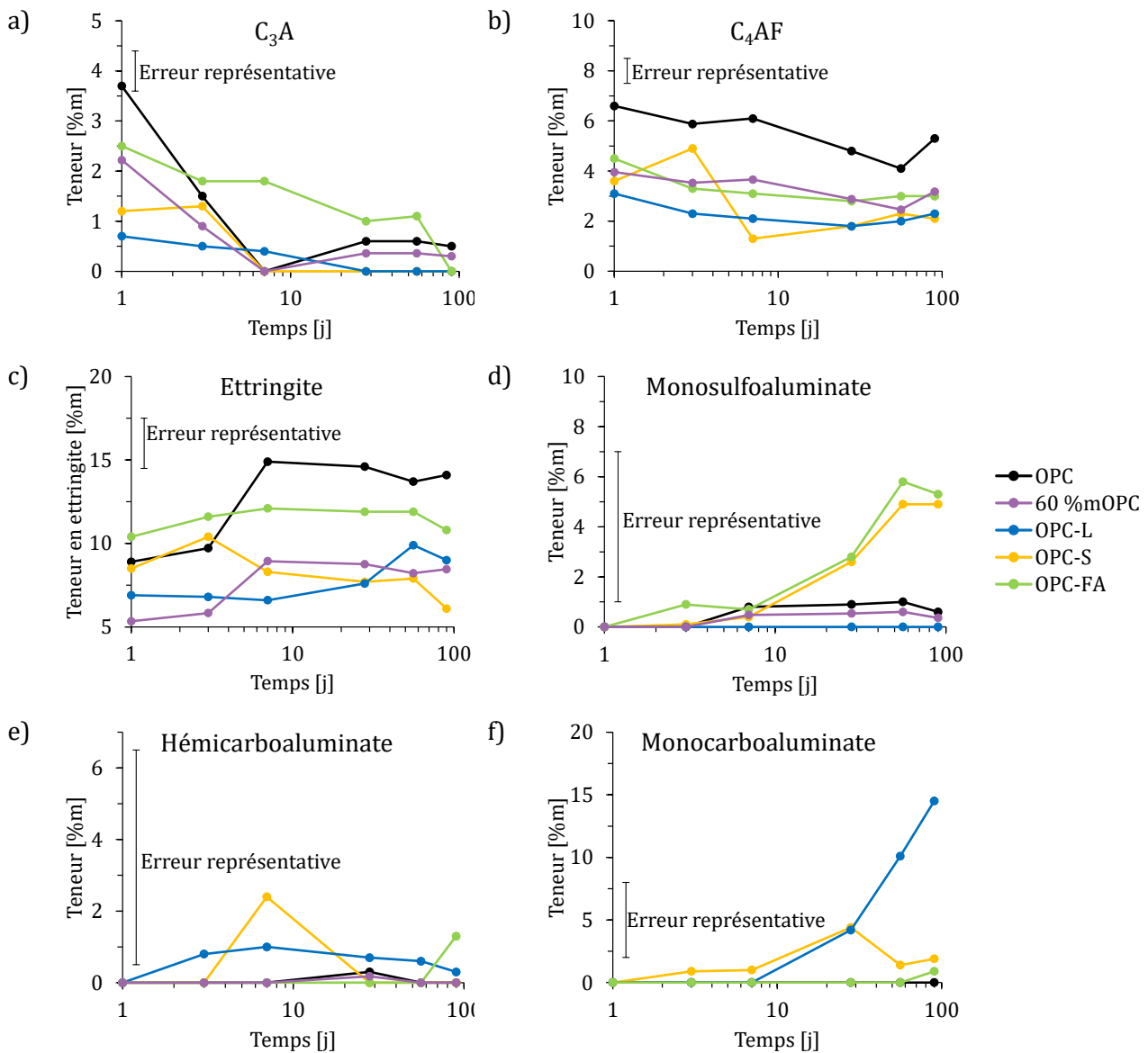


Figure 4.25 - Teneurs en a) C₃A, b) C₄AF et c) ettringite, d) monosulfoaluminate, e) hémicarboaluminate et f) monocarboaluminate dans les systèmes OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours déterminées par quantification DRX (les échelles sont différentes pour chaque phase)

Les teneurs en C₃A et C₄AF sont faibles et il est difficile dans ces conditions de conclure sur les différences observées entre les systèmes. Hormis ces différences de teneurs en phases AFm cristallines, les additions minérales affectent peu la nature minéralogique des hydrates formés concernant la réactivité des aluminates de calcium.

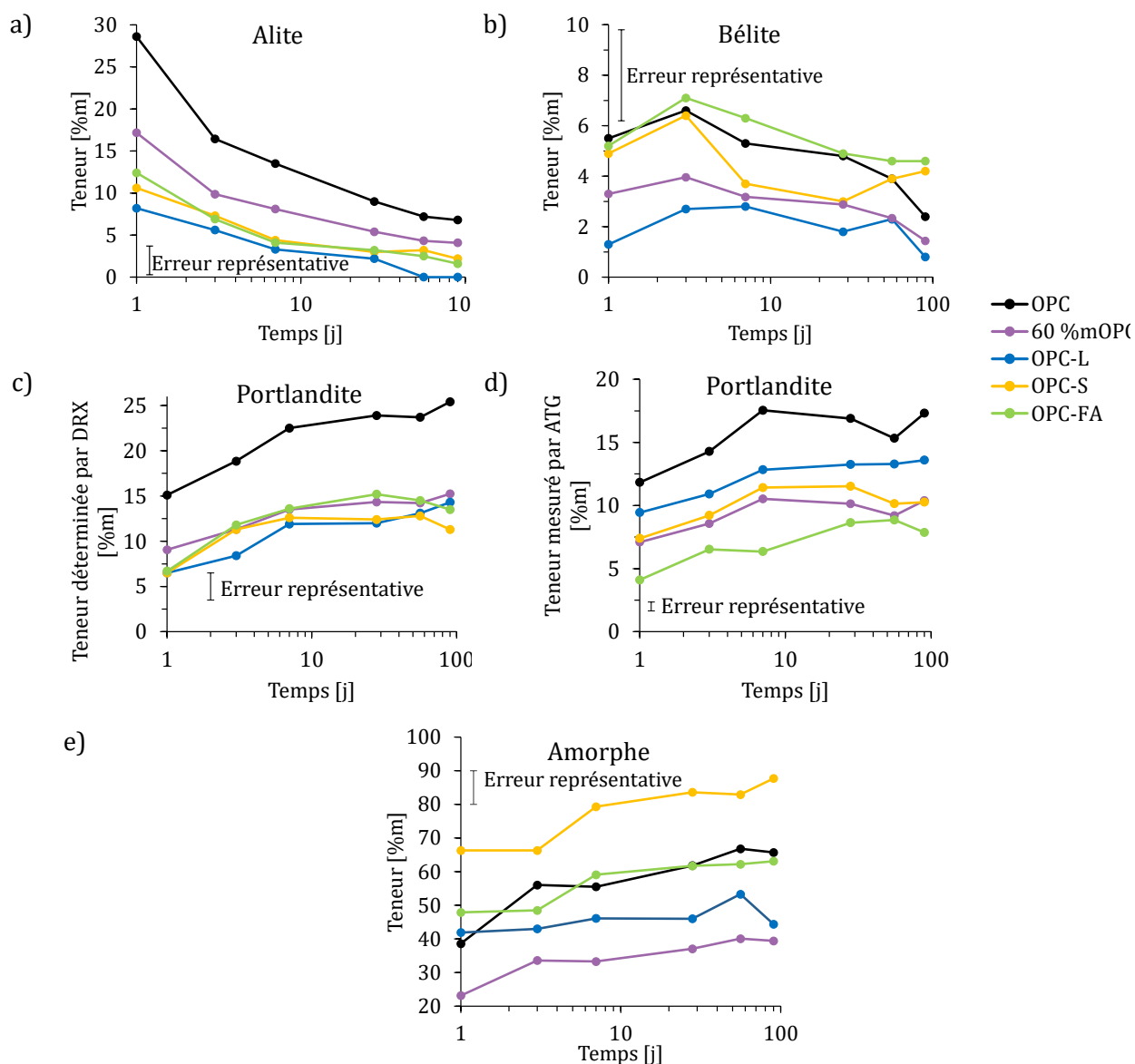


Figure 4.26 – Teneurs en a) alite, b) bélite, c et d) portlandite (déterminée par c) DRX et d) ATG) et en e) phase amorphe dans les systèmes OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours déterminées par quantification DRX (les échelles sont différentes pour chaque phase)

Pour les silicates de calcium (cf. Figure 4.26), les consommations en alite sont similaires pour les trois ciments composés. Pour la consommation de la bélite, les variations importantes dues aux difficultés de quantification de cette phase ne permettent pas de distinguer de tendance. Les ciments OPC-S et OPC-FA ont des teneurs semblables à celles de l'OPC ce qui traduit l'incertitude élevée de la valeur. Néanmoins, il s'agit d'une phase peu réactive, même à cette échéance. En effet, les modélisations thermodynamiques des systèmes OPC et OPC-L (Figure 4.23 – a et b) montrent que la teneur de cette phase n'évolue pratiquement pas au cours des 100 premiers jours d'hydratation. Pour cette thèse, l'évaluation de la réactivité des silicates de calcium sera donc principalement fondée sur les variations de teneurs en alite.

Pour la portlandite (cf. Figure 4.26-c et d), la teneur continue d'augmenter pour l'OPC-L jusqu'à 90 jours tandis que pour l'OPC-S et l'OPC-FA, elle cesse d'augmenter respectivement à partir de 7 jours et 28 jours. Cela est dû à la réactivité du laitier [96] et de la cendre volante [65] qui induisent une diminution de portlandite. Néanmoins, ces variations sont peu visibles aussi bien par quantification de la composition minéralogique par DRX que par ATG.

Pour la teneur en phase amorphe, les évolutions au cours du temps semblent similaires pour tous les ciments à l'exception de l'OPC-L. Dans ce système la teneur en phase amorphe évolue très peu entre 1 et 90 jours, contrairement aux échéances précédentes où ce système présentait le plus de phase amorphe.

Ainsi, malgré l'hydratation de la cendre volante et du laitier, l'impact des additions minérales sur la réactivité des silicates de calcium reste faible. L'influence sur les propriétés mécaniques a été évalué dans la partie suivante.

VII.2.3. Conséquences sur les propriétés mécaniques jusqu'à 90 jours

Les propriétés mécaniques ont été évaluées par mesure de la résistance en compression sur éprouvette de mortier selon la norme NF EN 196-1 à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours (cf. Figure 4.27).

Les systèmes ayant des résistances mécaniques équivalentes au système théorique 60 %m OPC présentent simplement un effet de dilution par rapport à l'OPC. Comme pour l'assemblage de phases déterminé précédemment (cf. parties VII.2.1 et VII.2.2), dans le système OPC-L, le calcaire a simplement un effet de dilution sur le système OPC à toutes les échéances (1 à 90 jours). Ainsi les modifications apportées par la formation de phases AFm, hémicarboaluminate et monocarboaluminate, ne présentent aucun impact sur les propriétés mécaniques. A partir de 3 et 28 jours, un gain en résistance par rapport au système théorique 60 %m OPC est visible respectivement pour l'OPC-S et l'OPC-FA. Il s'agit des gains en résistance dus à l'hydratation du laitier et de la cendre volante à ces échéances correspondant aux faibles consommations de portlandite ainsi qu'aux augmentations en phase amorphe observées précédemment en partie VII.2.2.

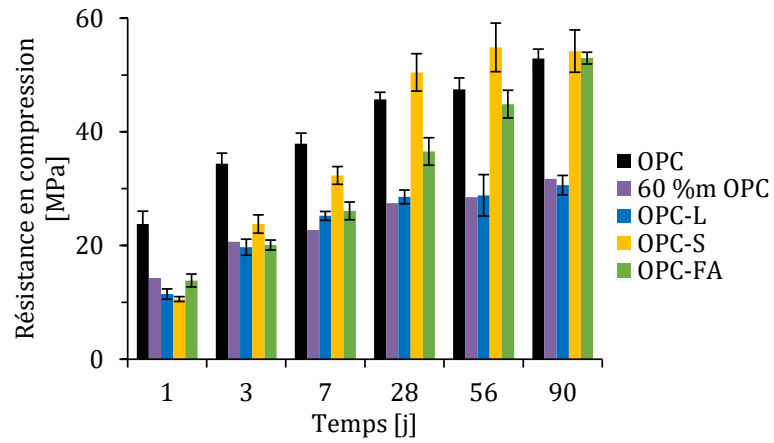


Figure 4.27 – Résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier des ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA comparés au système théorique 60 %m OPC à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours

Conclusion

Dans ce chapitre, les effets des additions minérales sur le système de référence OPC ont été évalués sur les propriétés réactionnelles et la stabilité physicochimique des pâtes cimentaires ainsi que sur les propriétés mécaniques à l'échelle mortier. L'étude de ces différents ciments composés enrichis à 40 %m en calcaire (OPC-L), en laitier (OPC-S) et en cendre volante (OPC-FA) a été réalisée à différentes échelles de temps d'hydratation : à très court terme (les trois premières heures d'hydratation), à court terme (jusqu'à 24 heures) et à long terme (de 1 à 90 jours). Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'influence des additions minérales sur les propriétés chimiques et physicochimiques de l'OPC, dont les principaux effets identifiés sont regroupés dans le schéma en Figure 4.28.

Les trois additions minérales ont des impacts différents dès les premières heures d'hydratation qui proviennent des différences de leur nature chimique et de leurs caractéristiques granulaires. L'effet filler est plus ou moins prononcé en fonction de la distribution de taille des particules, notamment du taux de fines (particules de diamètre inférieur à 6 μm) et donc de la surface spécifique développée. Leur nature chimique, quant à elle, va modifier la composition chimique du liquide interstitiel avec des éléments solubles (calcium, sodium et ions sulfate pour la cendre volante et aluminium pour le calcaire et le laitier) et mais également des phénomènes d'adsorption (adsorption de calcium sur le calcaire et le laitier). Le plus souvent ces contributions chimiques proviennent de phases minoritaires du matériau (les argiles du calcaire ou encore la chaux de la cendre volante). Les principaux effets sont résumés pour chaque addition minérale étudiée (calcaire, laitier et cendre volante) dans l'encadré de l'échelle « nano/microscopique » de la Figure 4.28.

A l'échelle mésoscopique, celle de la pâte cimentaire, la cinétique d'hydratation est modifiée aussi bien par des phénomènes d'accélération en présence de calcaire et de laitier que par des phénomènes de retard en présence de cendre volante. Ces effets, qui diffèrent selon les additions minérales, sont dus aux contributions granulaires et chimiques de ces matériaux au sein de la pâte de ciment. L'étude de la stabilité physicochimique et de la compacité a permis de mettre en lumière les contributions respectives de ces deux paramètres. Sur la réactivité, les résultats obtenus ont montré que la présence de phases mineures (telles que les argiles dans le calcaire ou encore la chaux dans la cendre volante) peut jouer un rôle important dans le début de l'hydratation : une modification de la composition du liquide interstitiel influençant les cinétiques de dissolution et de précipitation. Les effets sont parfois visibles après plusieurs heures d'hydratation notamment dans le cas du système OPC-FA où un effet accélérateur de la cendre volante va permettre de rattraper le retard cumulé sur les premières heures d'hydratation (visible

à partir de 10 heures d'hydratation sur la chaleur cumulée). Au-delà de 24 heures, les effets des additions minérales sur l'évolution de l'assemblage de phases sont une augmentation de la teneur en AFm cristallins ainsi qu'une augmentation en phase amorphe, notamment pour les systèmes enrichis en laitier et cendre volante ce qui semble lié à leur réactivité. Cependant la consommation en portlandite de ces systèmes aux mêmes échéances (jusqu'à 90 jours) reste peu visible. Les effets identifiés sur la réactivité sont résumés pour chaque ciment composé dans l'encadré « mésoscopique » de la Figure 4.28.

A l'échelle macroscopique, les résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier à partir de 24 heures ne semblent pas être impactées par les nombreux effets des additions minérales identifiées durant les premières heures d'hydratation. Le résultat qui domine est un effet de dilution des additions minérales. Puis à plus long terme, les contributions en résistances mécaniques dues à la réactivité du laitier et de la cendre volante apparaissent à 3 et 28 jours. L'encadré « macroscopique » de la Figure 4.28 résume ces effets.

D'après nos travaux, les différentes perspectives qui pourraient être investiguées sont :

- Une étude approfondie sur les phases mineures des additions minérales avec des teneurs différentes pour voir la sensibilité de ces effets sur l'hydratation.
- Approfondir l'étude de la phase amorphe avec notamment la croissance, la composition et la morphologie des C-S-H formés qui semblent précipiter rapidement et, en grande quantité (notamment sur le calcaire d'après E. Berodier et al. [39]), apporter une contribution particulière aux résistances mécaniques.
- Une étude de la porosité permettant ainsi de corréler l'organisation mésostructurale et l'assemblage de phases aux performances mécaniques.
- La détermination du degré d'hydratation du laitier et de la cendre volante afin d'essayer de faire le lien entre les performances mécaniques et les consommations en portlandite.

Mise à part la réactivité du laitier et de la cendre volante, les principaux phénomènes observés se produisent à très court terme et sont peu visibles à plus long terme. Les informations obtenues sont différentes d'une échelle à l'une autre (nano-, micro-, méso- et macroscopique), d'où l'intérêt d'avoir une approche multi-échelles afin d'identifier et de comprendre ces mécanismes complexes pour ensuite en évaluer les conséquences. C'est également dans cette démarche que s'inscrit le chapitre suivant afin d'étudier les modes d'action des molécules de triéthanolamine (TEA) et diéthanol-isopropanolamine (DEIPA) sur les ciments composés.

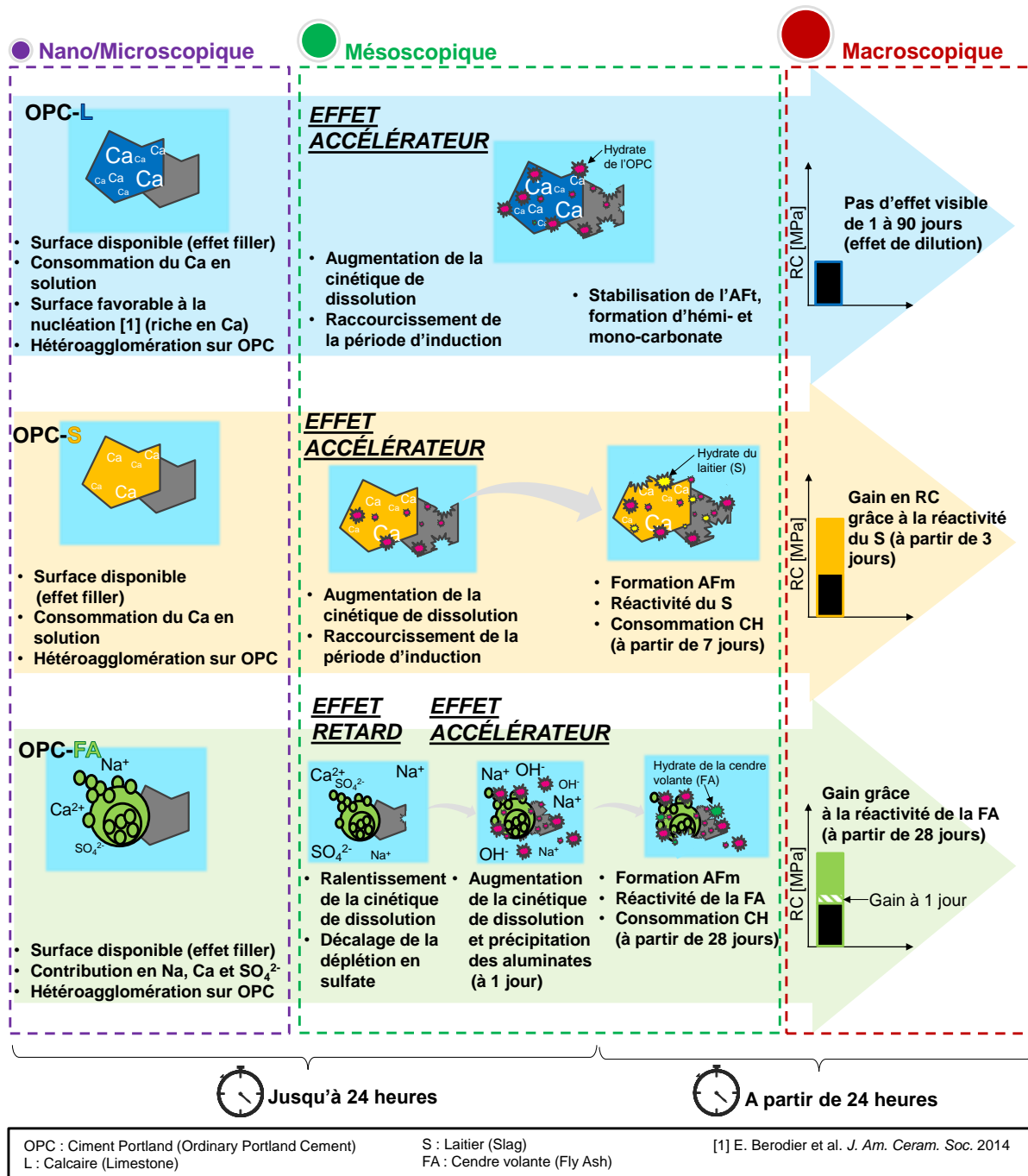


Figure 4.28 – Schéma représentatif des principaux effets des additions minérales étudiées à différentes échelles et en fonction du temps

Chapitre 5: Effets comparés de la triéthanolamine et de la diéthanolisopropanolamine sur les systèmes cimentaires

CHAPITRE 5 : EFFETS COMPARES DE LA TRIETHANOLAMINE ET DE LA DIETHANOLISOPROPANOLAMINE SUR LES SYSTEMES CIMENTAIRES	207
Introduction	208
I. Étude de la cinétique d'hydratation.....	209
I.1. Effet de la TEA.....	209
I.2. Effet de la DEIPA	213
I.3. Effets comparés des deux amines	215
II. Composition des solutions interstitielles	218
II.1. Composition des solutions interstitielles de ciments.....	218
II.2. Composition des solutions interstitielles de pâtes d'additions minérales seules.....	224
III. Influence sur la dissolution des phases anhydres.....	228
III.1. Réactivité des silicates de calcium.....	228
III.2. Réactivité des aluminates de calcium	230
IV. Influence sur la teneur en hydrates	234
IV.1. Portlandite.....	234
IV.2. Ettringite.....	238
IV.3. Effets sur la stabilité physicochimique.....	243
V. Consommation des amines au cours de l'hydratation	246
V.1. Consommation à 10 minutes.....	248
V.2. Consommation à 1h et 2h30.....	249
VI. Conséquences à plus long terme	252
VI.1. Modifications de la cinétique d'hydratation jusqu'à 40 heures.....	252
VI.1.1. Effets de la TEA.....	252
VI.1.2. Effets de la DEIPA	255
VI.1.3. Effets comparés des deux molécules	257
VI.2. Impacts sur les teneurs en anhydres et en hydrates jusqu'à 90 jours	258
VI.2.1. Réactivité des silicates de calcium.....	258
VI.2.2. Réactivité des aluminates de calcium.....	260
VI.3. Conséquences sur les performances mécaniques jusqu'à 90 jours	264
VII. Modes d'action identifiés de la TEA et de la DEIPA.....	266
Conclusion.....	268

Introduction

La triéthanolamine (TEA) et la diéthanolisopropanolamine (DEIPA) sont des amines appartenant à la famille des accélérateurs couramment employées dans la formulation d'adjuvants cimentaires. Elles sont utilisées dans les ciments composés afin d'accélérer les propriétés réactionnelles des matériaux de substitution qui sont moins réactifs à jeune âge que le ciment Portland, comme observé au chapitre précédent. Toutefois, plusieurs interrogations demeurent sur leurs modes d'action. De récentes études ont identifié plusieurs points clés du mode d'action de ces molécules sur un ciment Portland avec une accélération de la réactivité des aluminates de calcium et un retard des silicates de calcium [1], [20], [72]–[74], [80]. Cependant, peu d'études portent sur les ciments composés [78], [79], [165].

Dans la continuité de la démarche scientifique présentée dans le Chapitre 4, où les différents effets des additions minérales de type calcaire, laitier et cendre volante ont pu être identifiés, ce chapitre porte sur l'étude de l'impact de la TEA et de la DEIPA sur ces mêmes systèmes. L'objectif est de comprendre les principaux modes d'action de ces molécules sur les ciments composés en identifiant les effets sur la réactivité de l'OPC ainsi que sur celle des additions minérales. Comme pour le chapitre précédent, l'étude s'est d'abord centrée sur les premières heures d'hydratation (avant 5 heures) avec une étude de la cinétique d'hydratation, des espèces chimiques en solution ainsi que des quantités d'anhydres dissouts et d'hydrates précipités. Cette démarche devrait permettre de comprendre comment les deux molécules étudiées modifient l'hydratation des systèmes cimentaires aux échelles micro et mésoscopique. Les conséquences à plus long terme ont également été étudiées sur l'assemblage de phases et les propriétés mécaniques (à 24 heures et jusqu'à 90 jours).

I. Étude de la cinétique d'hydratation

La cinétique d'hydratation a été étudiée par le suivi du flux de chaleur en fonction du temps durant les premières heures d'hydratation. Pour chaque molécule, différents dosages ont été étudiés sur les quatre systèmes cimentaires (OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA) à iso-dosage par rapport à la quantité de liant. Industriellement pour les formulations d'activateurs ou d'agents de mouture, les amines sont généralement utilisées à un dosage compris entre 0,01 et 0,05 %m par rapport au liant. Les effets des deux molécules ont été étudiés à faibles et hauts dosages, de 0,01 à 0,3 %m, afin d'exacerber leurs effets pour ainsi mieux comprendre leur mode d'action. Les effets des deux molécules ont été étudiés séparément avant d'être comparés.

I.1. Effet de la TEA

Le flux de chaleur des quatre systèmes cimentaires OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA adjouvantés à différents dosages en TEA (de 0,01 à 0,3 %m), ainsi que leur chaleur cumulée à partir d'une heure d'hydratation, sont présentés en Figure 5.1.

Pour des dosages en TEA de 0,01 à 0,1 %m, l'ajout de la molécule conduit à un rallongement progressif de la période d'induction. Le système OPC-FA semble moins affecté que les autres ciments avec un rallongement de la période d'induction plus faible (un allongement de 30 min pour l'OPC-FA contre 1 à 2 heures pour les autres ciments). Pour rappel, ce système présentait déjà une prolongation de la période d'induction induite par un effet retard de la cendre volante (cf. Chapitre 4). A l'inverse l'OPC-L, qui présentait une période d'induction plus courte que l'OPC due à un effet accélérateur du calcaire (cf. Chapitre 4 partie I page 159), paraît beaucoup plus sensible à l'ajout de TEA. Sa période d'induction est rallongée de plus de 3 heures à 0,1 %m de TEA. Il reste néanmoins le système le plus réactif à bas dosage (avant 0,1 %m) avec la chaleur cumulée la plus élevée à 4 heures d'hydratation (cf. Figure 5.1-d).

Pour tous les ciments composés un pic endothermique est visible durant la période d'induction pour les dosages en TEA (de 0,03 à 0,06 ou 0,1 %m selon les systèmes). Ce pic, situé entre 30 minutes et une heure d'hydratation selon les systèmes, est généralement attribué à la précipitation de portlandite [166]–[168]. Il n'est pas toujours clairement visible car il se situe en général à la fin de la période d'induction et au début de la pente d'accélération et peut se trouver noyé dans le pic exothermique associé à cette période d'accélération caractéristique de l'hydratation des silicates de calcium [169]. La fin de la période d'induction est souvent associée à la précipitation de portlandite ; toutefois, les expériences menées par S. Garrault-Gauffinet et al. [162] ont pu montrer que la précipitation de portlandite n'était pas l'élément déclencheur de cette phase d'accélération. Nous pouvons par ailleurs observer que ce pic est parfois éloigné de la fin de la période d'induction (OPC-FA, 0,1 %m de TEA par exemple).

Par ailleurs, dans l'étude de S. Mantellato et al. [167], une observation similaire a également été faite pour des mélanges contenant des polycarboxylates.

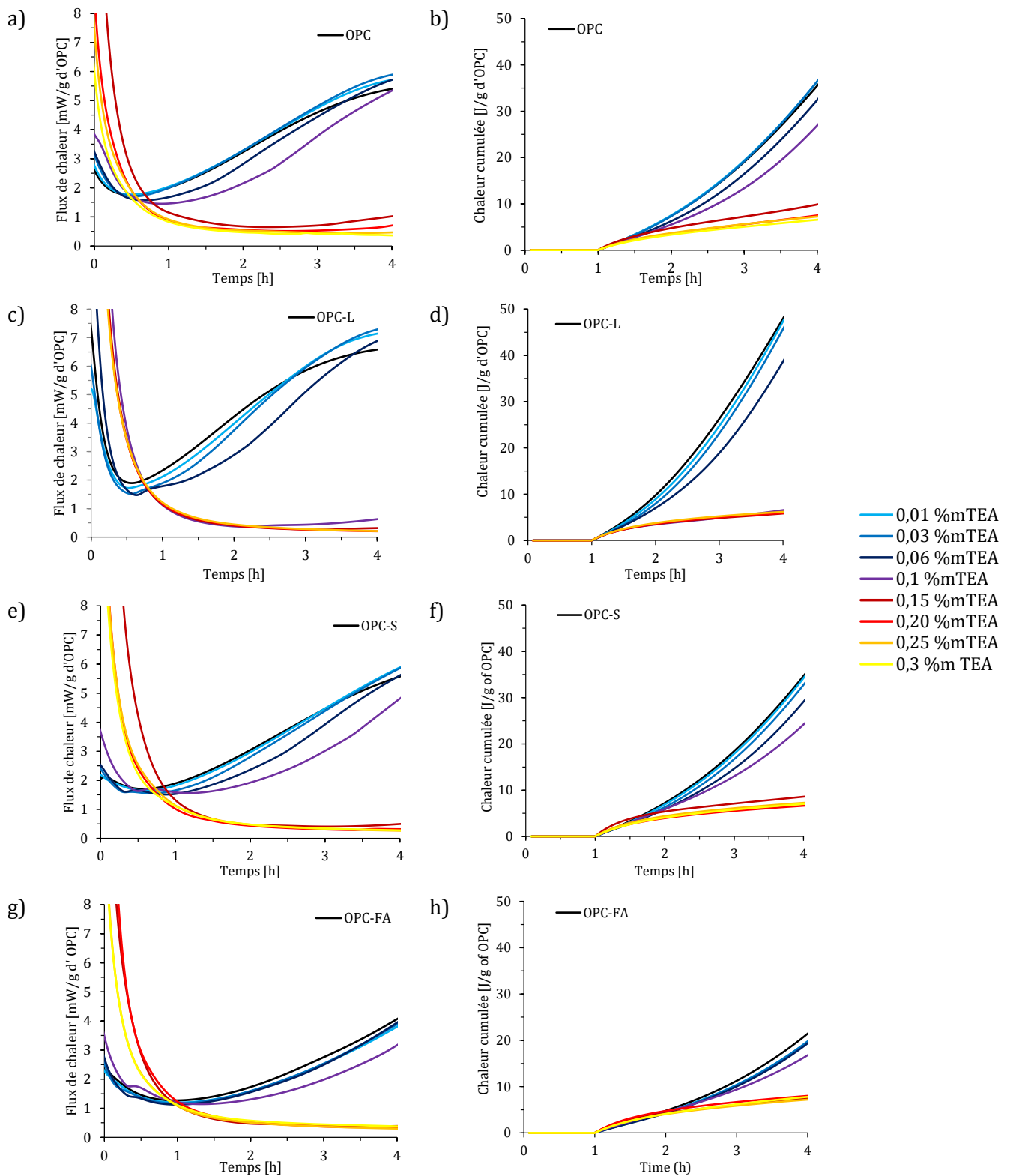


Figure 5.1 – Suivi de la cinétique d’hydratation de l’OPC (a et b), de l’OPC-L (c et d), de l’OPC-S (et f) et de l’OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) à différents dosages en TEA.

A partir de 0,1 %m TEA pour l'OPC-L et de 0,15 %m TEA pour les autres ciments, les cinétiques d'hydratation présentent un fort allongement de la période d'induction. Un dosage critique existe pour lequel la cinétique de réaction semble fortement ralentie avec une chaleur cumulée bien plus faible. Les systèmes étudiés ont un dosage critique à 0,15 %m de TEA, à l'exception du système OPC-L (dès 0,1 %m). Cet allongement de la période d'induction avec la teneur en TEA montre un retard de la réactivité des silicates de calcium, comme identifié dans la littérature [72], [73], [78], [170]. Y. Yaphary et al. [72] associent cet important retard de la réactivité des silicates de calcium à une réactivité précoce des phases aluminates de calcium qui bloque par la suite la réaction des phases silicatées.

Ainsi, M. Jachiet [1] a identifié sur un OPC un comportement similaire où un dosage en TEA de 0,4 %m conduisait à une inversion de pic (retard du pic des silicates de calcium et avancement du pic des aluminates de calcium) avec un important rallongement de la période d'induction. Afin de vérifier cela sur nos systèmes, le flux de chaleur durant les premières heures d'hydratation a été mesuré par microcalorimétrie in-situ sur le système OPC-L sous (à 0,03 %m de TEA) et au-dessus du dosage critique en TEA (à 0,1 %m de TEA) en comparaison également avec l'OPC à 0,1 %m de TEA. Le système OPC-L avec 0,1 %m de TEA a été reproduit une deuxième fois (notés (2) en Figure 5.2) pour évaluer la fiabilité et la reproductibilité du flux de chaleur mesuré.

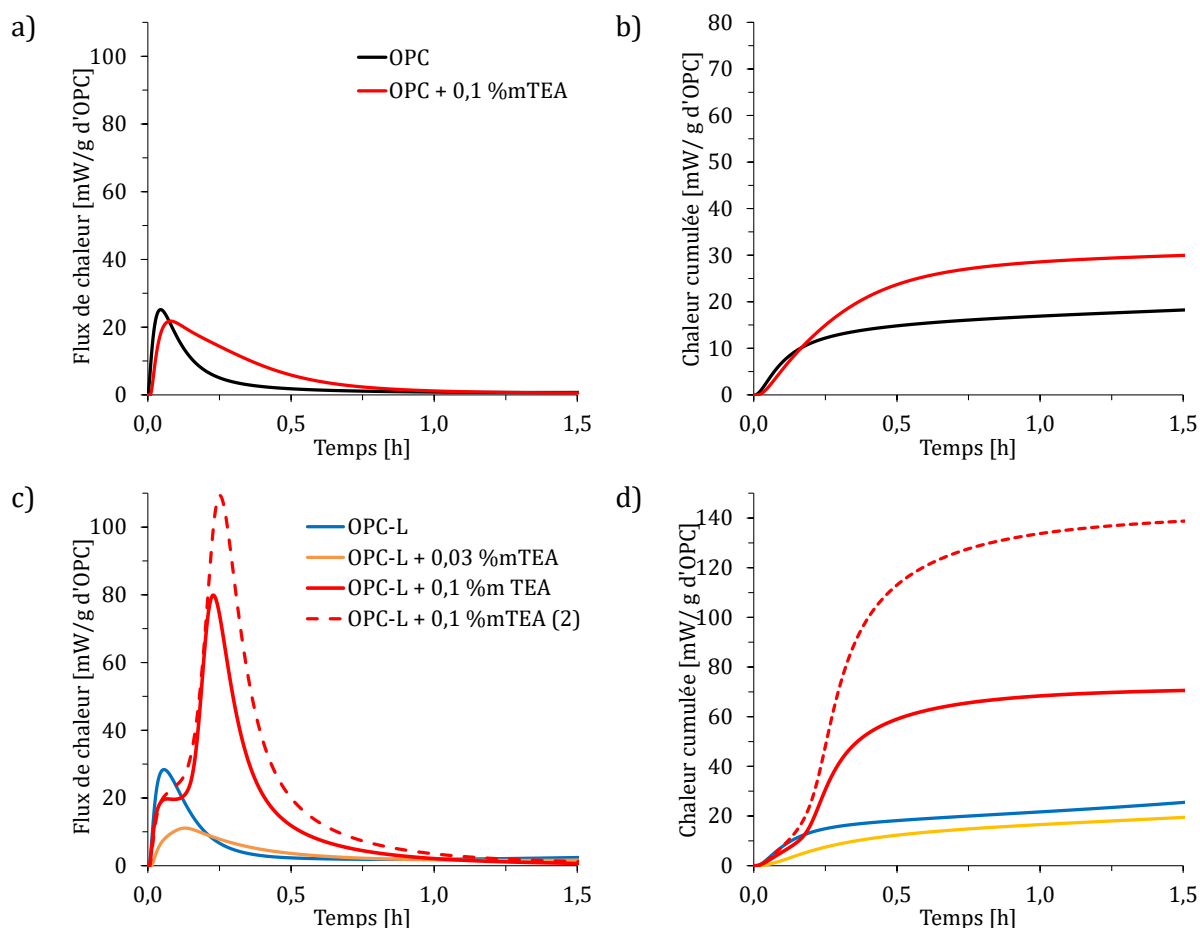


Figure 5.2 – Suivi de la cinétique d’hydratation de a et b) l’OPC et de c et d) l’OPC-L à 0,03 et 0,1 %m de TEA par microcalorimètre in-situ

En dessous du seuil critique, nous pouvons observer sur l’OPC (dosage de 0,1 %m TEA) et l’OPC-L (0,03 %m TEA) un élargissement du pic de dissolution avec une légère perte en intensité. Ce résultat est également observé dans la littérature par X. Wang et al. [171] sur les pics de dissolution de trois ciments composés enrichis respectivement en calcaire, laitier et cendre volante à 0,04 %m de TEA. La TEA paraît donc ralentir la cinétique de dissolution conduisant à un pic plus faible en intensité mais aussi plus large. La dissolution n’est pas nécessairement moins importante mais paraît plus lente.

Au-dessus du dosage critique de l’OPC-L (à 0,1 %m de TEA), nous pouvons observer un pic intense à environ 15 minutes qui pourrait ainsi correspondre au pic caractéristique des aluminates de calcium, en accord avec une inversion de pic suggéré par M. Jachiet [1].

Les pentes d’accélération ont été déterminées dans l’étude du flux de chaleur à plus long terme (cf. partie VI.1.1 page 252). La période d’induction pouvant être fortement allongée pour certains systèmes avec également une possible inversion de pic, les pentes d’accélération sont peu visibles à 4 heures d’hydratation.

I.2. Effet de la DEIPA

Le flux de chaleur des quatre systèmes cimentaires OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA adjuvantés à différents dosages en DEIPA (de 0,01 à 0,3 %m), ainsi que leur chaleur cumulée à partir de 1 heure d'hydratation, sont présentés en Figure 5.3.

L'ajout de DEIPA dans les quatre systèmes cimentaires conduit à un allongement de la période d'induction (cf. Figure 5.3). Cet effet est d'autant plus marqué que le dosage en DEIPA est élevé mais l'effet reste progressif. Il est intéressant de noter ici que le pic associé à la précipitation de la portlandite se situe à la fin de la période d'induction. Nous n'observons pas dans ce cas l'apparition d'un dosage critique, toutefois, les résultats à plus long terme montreront qu'il y a un dosage critique à 0,06 %m pour l'OPC-L et l'OPC-S, à 0,1 %m pour l'OPC-FA et non visible pour l'OPC (cf. partie VI page 252).

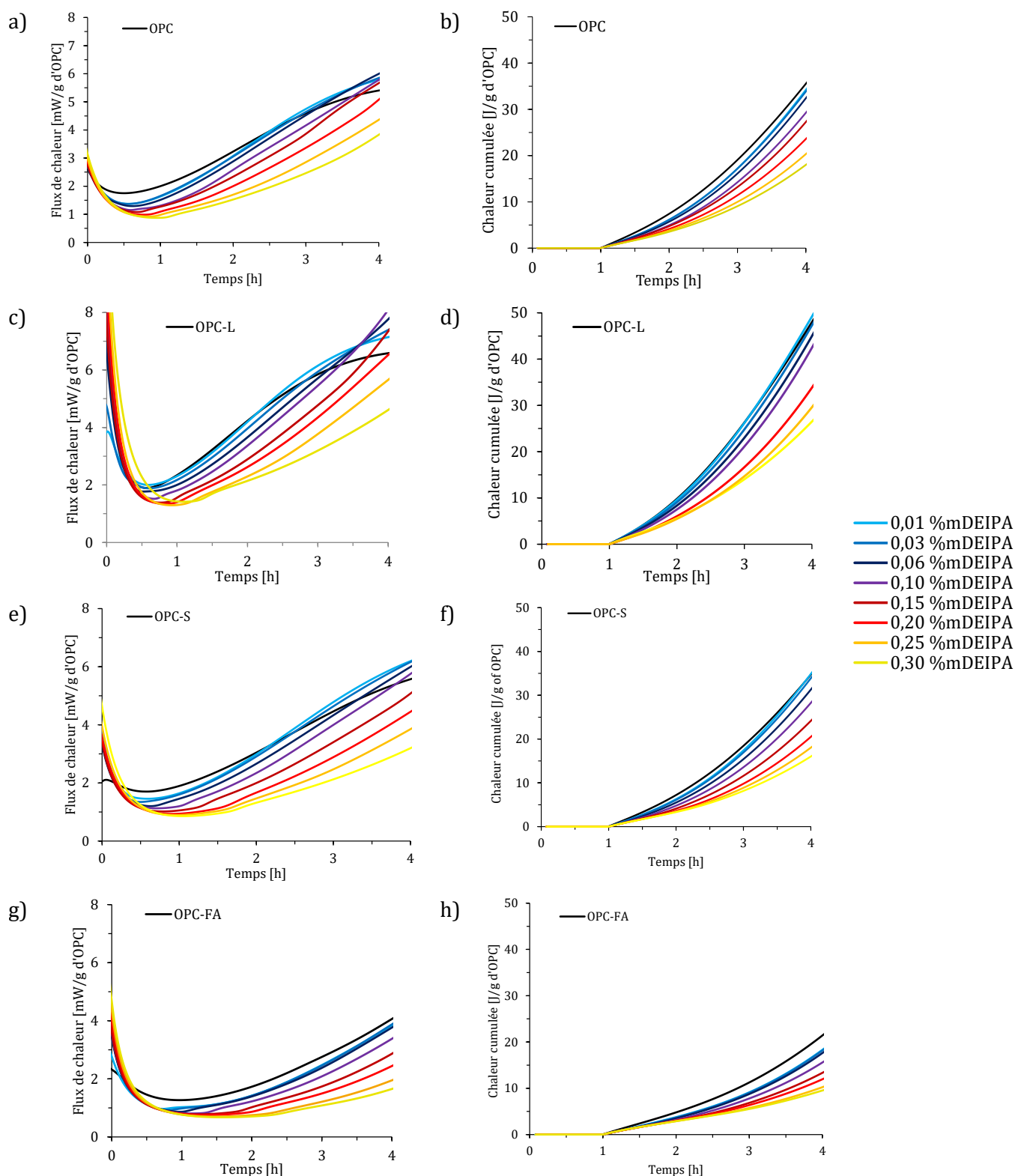


Figure 5.3 - Suivi de la cinétique d'hydratation de l'OPC (a et b), de l'OPC-L (c et d), de l'OPC-S (e et f) et de l'OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée à différents dosages en DEIPA.

L'impact de la DEIPA sur le pic de dissolution a été évalué par microcalorimétrie in-situ sur les ciments OPC et OPC-L à 0,1 %m de DEIPA afin d'évaluer l'influence de cette molécule dès

les premières minutes d'hydratation (cf. Figure 5.4). Nous n'observons pas de pic intense associé à la dissolution importante des aluminates de calcium, mais, comme dans le cas de l'ajout de la TEA, une cinétique de dissolution plus lente.

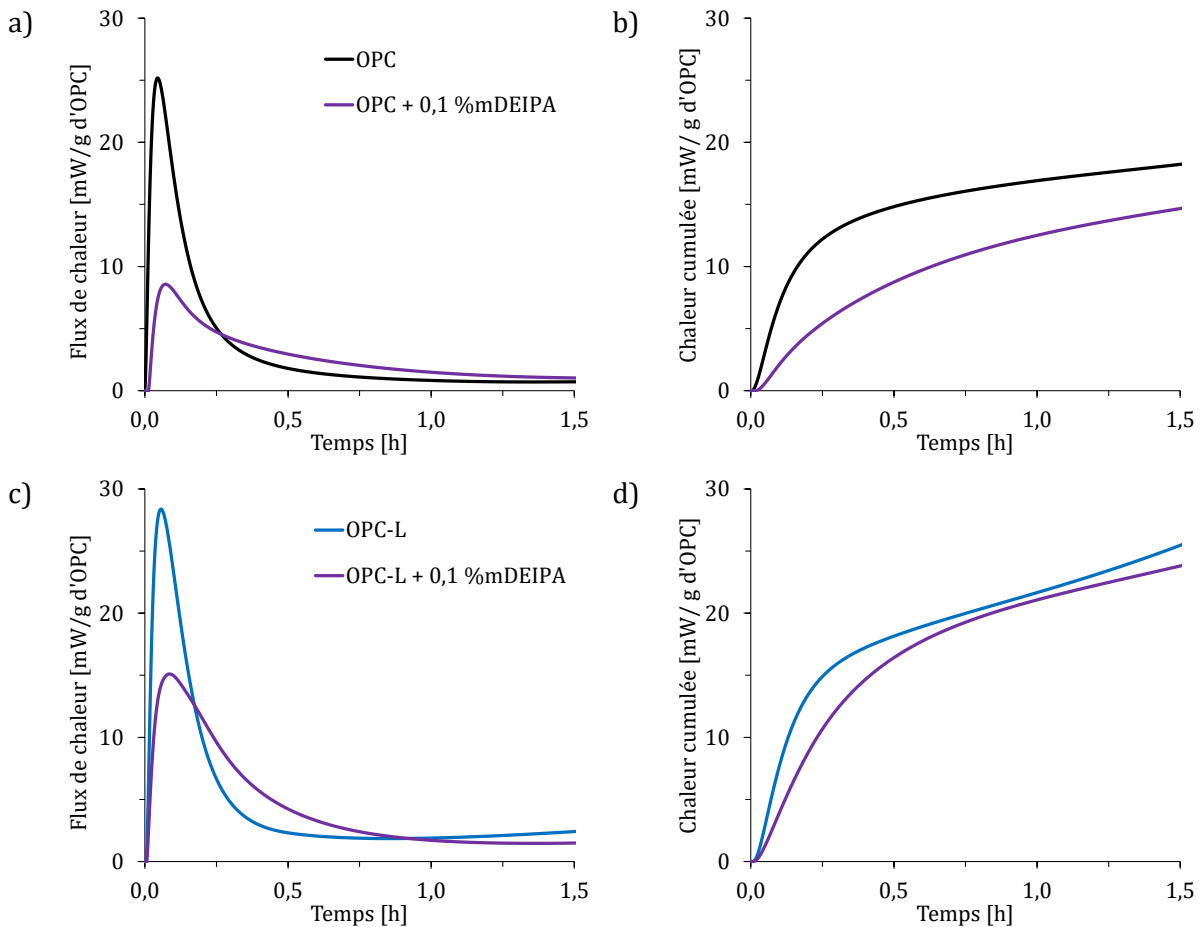


Figure 5.4 - Suivi de la cinétique d'hydratation de a et b) l'OPC et de c et d) l'OPC-L à 0,1 %m de DEIPA par microcalorimètre in-situ

Les pentes d'accélération ont été déterminées dans l'étude du flux de chaleur à plus long terme (cf. partie VI.1.2 page 255). La période d'induction pouvant être fortement allongée pour certains systèmes avec également une possible inversion de pic, les pentes d'accélération sont peu visibles à 4 heures d'hydratation.

I.3. Effets comparés des deux amines

Les résultats obtenus sur la cinétique d'hydratation des quatre systèmes cimentaires adjuvés, à différents dosages en amine, ont déjà permis de mettre en évidence des effets communs et également différents pour ces deux adjuvants (cf. Tableau 5.1).

Tableau 5.1 – Effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la cinétique d’hydratation jusqu’à 4 heures d’hydratation

	TEA	DEIPA
Dissolution	Ralentissement de la cinétique de dissolution	
Induction	Allongement de la période d’induction	
Pic associé au CH	Dans la période d’induction	En fin de période d’induction
Seuil critique* <small>*Dans la gamme de dosages étudiés</small>	Oui (0,1 – 0,15 %m)	Oui (0,06 – 0,1 %m)

Les effets des deux amines diffèrent cependant dans leur intensité. A dosage équivalent (0,1 %m), Figure 5.5, il est clairement visible que l’impact de la TEA sur la cinétique d’hydratation est plus marqué que celui de la DEIPA bien que le pic de dissolution ne soit pas pris en compte.

A ce stade de l’hydratation (avant 4 heures), le principal effet observé pour les deux amines est un effet retard avec notamment un rallongement de la période d’induction. Plusieurs auteurs ont observé les mêmes effets notamment avec la TEA et proposent différents modes d’action tels que celui de Y. Yaphary et al. [72]. D’après leur hypothèse, c’est l’effet accélérateur de la TEA sur les aluminates de calcium qui entraîne le retard des silicates de calcium. L’ettringite formée en quantité plus importante, ce qui est dû à la présence de TEA (formation de TEA-ettringite), recouvrirait les grains de silicates de calcium ralentissant ainsi leur hydratation. M. Jachiet [1] fait une observation similaire en constatant que plus le pic des aluminates de calcium est avancé, plus le pic des silicates de calcium est retardé. Z. Lu et al. [74] montrent que l’hydratation de l’alite seule est également retardée en présence de TEA sans présence d’aluminates de calcium. L’effet retard de la TEA ne paraît donc pas exclusivement basé sur son accélération des aluminates de calcium et sa formation massive d’ettringite. Pour Z. Lu et al. [74] le retard des silicates de calcium est dû à la formation d’une couche de complexes TEA-Ca²⁺ à la surface du C₃S empêchant sa dissolution. Nous supposons en effet que la différence de charge de potentiel zéta entre les phases aluminates et silicates de calcium (environ -5mV pour les silicates de calcium et de 5 à 10 mV pour les aluminates de calcium) est un possible facteur d’impact sur l’adsorption de l’amine et la formation d’une couche barrière pouvant ralentir la dissolution (cf. Figure 5.6).

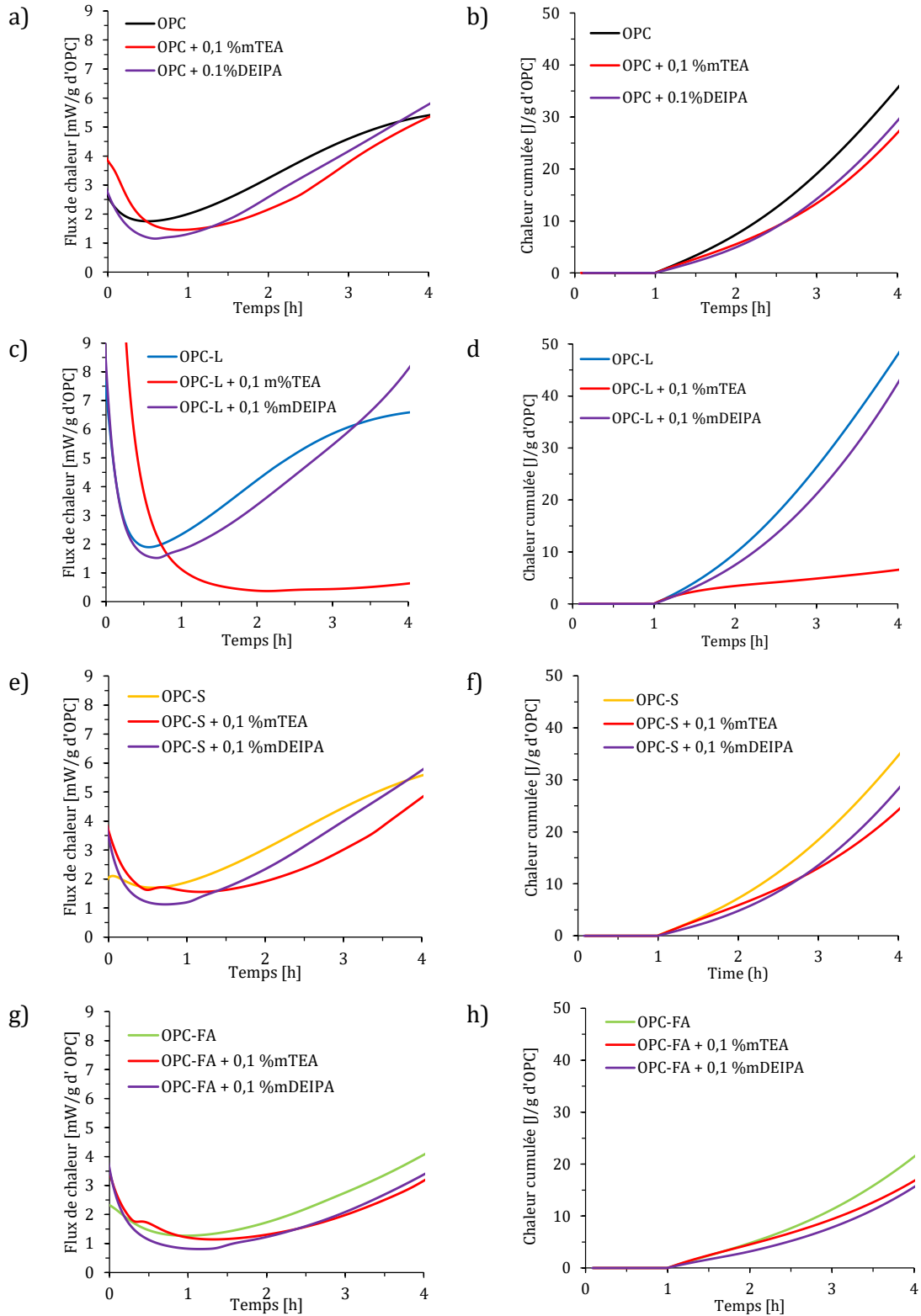


Figure 5.5 - Comparaison de l'effet de la TEA et de la DEIPA à iso-dosage (0,1 %m) sur le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) de l'OPC (a et b), l'OPC-L (c et d), l'OPC-S (e et f) et l'OPC-FA (g et h).

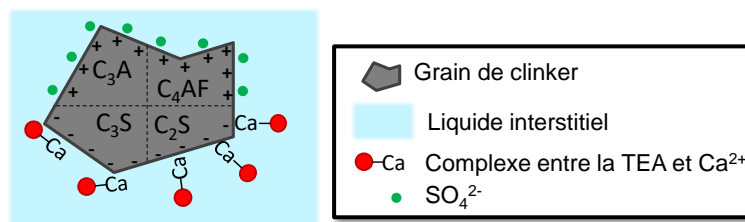


Figure 5.6 – Schéma de l'effet retard de la TEA sur les silicates de calcium par rapport à la différence de charge du potentiel zéta selon l'hypothèse de Z. Lu et al. [74]

Pour tenter de comprendre les différences de comportement entre ces molécules et de vérifier les différentes hypothèses de la littérature nous avons commencé par analyser la composition du liquide interstitiel afin d'identifier et quantifier sa composition et quelles espèces chimiques étaient impactées.

II. Composition des solutions interstitielles

L'étude de la composition des solutions interstitielles a été menée à 10 min, 1 h et 2 h30 d'hydratation sur les quatre systèmes cimentaires adjuvantés à 0,1 %m d'amines afin de pouvoir comparer la TEA et la DEIPA à iso-dosage par rapport à la quantité de liant. Le système OPC-L a également été étudié à 0,03 %m d'amines afin de se situer sous le seuil critique. L'erreur représentative correspond à l'écart-type obtenu sur quatre mesures de reproductibilité du système OPC non adjuvanté à 10 minutes d'hydratation.

Dans un premier temps, l'analyse des solutions a porté sur des pâtes de systèmes composés puis, dans un second temps, sur les pâtes d'additions minérales seules.

II.1.Composition des solutions interstitielles de ciments

En présence de TEA et DEIPA, aucune variation significative n'a été observée sur le pH, la conductivité ionique ainsi que sur les concentrations en calcium, potassium, sodium et ions sulfates des quatre systèmes cimentaires par rapport aux systèmes non adjuvantés. Ces résultats sont disponibles en Annexe L.

Les résultats concernant l'évolution des concentrations en silicium, aluminium et fer en fonction du temps d'hydratation sont respectivement représentés en Figure 5.7, Figure 5.9 et Figure 5.10.

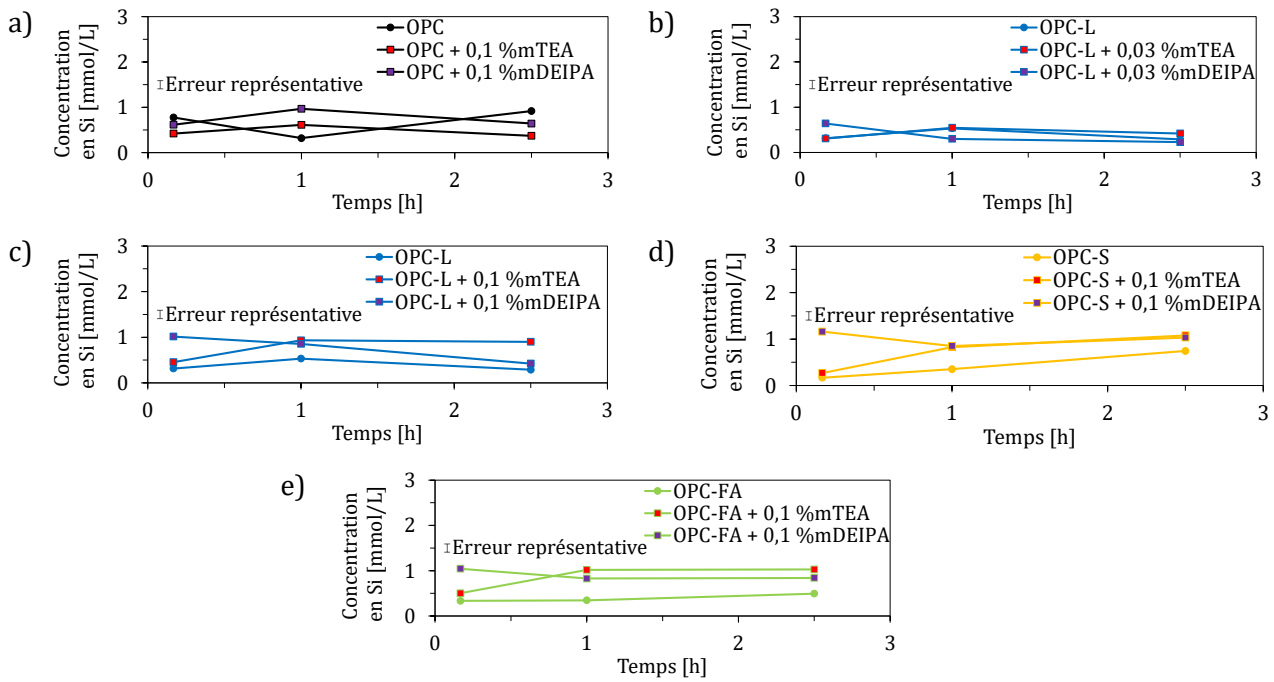


Figure 5.7 – Comparaison des concentrations en silicium en présence de TEA et DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.

Pour les solutions interstitielles des trois ciments composés à 0,1 % d’amines, il y a une augmentation de la concentration en silicium (augmentation d’environ 0,5 mmol/L cf. Figure 5.7-c, d et e). En présence de DEIPA cette augmentation est systématiquement visible dès 10 minutes d’hydratation, et à partir d’une heure en présence de TEA.

Malgré les cinétiques d’hydratation très différentes de ces systèmes, notamment l’OPC-L à 0,1 % TEA qui présente un fort allongement de la période d’induction, les effets des deux amines sur la concentration en silicium dans le liquide interstitiel sont identiques pour les trois ciments composés au même dosage en amine (0,1 %m). La seule différence est une diminution de la concentration en silicium pour le système OPC-L à 0,1 %m de DEIPA à 2 h30. Cela s’explique par la période d’induction de ce système qui est plus courte à cette échéance. Il se trouve donc dans la pente d’accélération où la réactivité des silicates de calcium consomme le silicium.

Toutefois, les concentrations en silicium obtenues pour l’OPC et l’OPC-L, respectivement à 0,1 et 0,03 %m (cf. Figure 5.7-a et b), se distinguent de celles obtenues pour les autres ciments composés. Pour ces deux systèmes, les concentrations en silicium en présence d’amines sont très proches du système non adjuvanté. L’effet des amines à ces deux dosages respectifs (0,1 %m pour OPC et 0,03 %m pour OPC-L) n’est pas visible sur ces deux systèmes. Cela pourrait être dû à une trop faible teneur en amine par rapport à la quantité de clinker. En effet, les dosages en amines présentés ici dépendent de la quantité de liant. Ainsi pour l’OPC à 0,1 %m d’amines, la quantité en clinker est beaucoup plus importante que dans les ciments composés pour la même quantité d’amines. Le rapport quantité d’amines sur quantité de clinker de l’OPC à 0,1 %m d’amines est de

$1,1 \times 10^{-3}$, tandis que celui des ciments composés à 0,1 %m d'amines est de $1,8 \times 10^{-3}$. Il en est de même pour l'OPC-L à 0,03 %m d'amines qui comme l'OPC a un faible rapport de quantité d'amines sur quantité de clinker de $0,5 \times 10^{-3}$. Dans la littérature, Z. Yan-Rong et al. [121] mesurent une augmentation de la concentration en silicium du liquide interstitiel d'un OPC à 1 %m de TEA dès 10 minutes d'hydratation. Sur ce même OPC à 0,1 %m de TEA, ils mesurent une augmentation de la concentration en silicium visible à partir de 4 heures d'hydratation. Les concentrations en TEA et DEIPA semblent être trop faibles par rapport à la quantité de clinker pour voir un effet significatif jusqu'à 2h30 dans les systèmes OPC avec 0,1 % d'amines et OPC-L avec 0,03 %m d'amines.

Ainsi, à un dosage assez élevé par rapport à la quantité de clinker, la présence des amines semble conduire à une plus forte concentration de silicium en solution. Cela peut provenir d'une dissolution plus rapide des silicates de calcium ou d'une plus lente précipitation de C-S-H. Une contribution provenant de la dissolution du laitier pourrait également être à prendre en compte (étudiée en partie II.2 page 224). Des augmentations de concentration en silicium ont également été observées dans la littérature sur un OPC [152] mais aucune interaction entre le silicium et les amines n'est mentionnée. A l'inverse, la littérature mentionne des interactions possibles entre la TEA et le silicium par l'existence de silatranes (cf. Figure 5.8), notamment observés lors de la réaction de silice amorphe avec de la triéthanomamine [172]. Cependant T. Kemmitt et al. [172] expliquent que la présence d'eau, lors de la synthèse de ce composé, provoque une hydrolyse réduisant fortement les rendements de cette synthèse. Ainsi le milieu de pâte cimentaire (à base d'eau) ne paraît pas convenir au développement de ce composé. D'après les auteurs Z. Yan-Rong et al. [152], c'est la formation d'un complexe entre le calcium et la TEA qui permettrait d'augmenter la concentration en calcium complexé et non complexé en solution et donc également celle en silicium. Cependant, contrairement aux résultats de ces auteurs, aucune augmentation de concentration en calcium en présence d'amines n'a été constatée lors des présents travaux (cf. Annexe L.1).

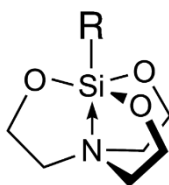


Figure 5.8 – Représentation générale d'un silatrane (avec R = H, OH, alcoyle, halogènes, alkyle, aryle, alcényle, alcyne) [173]

Le silicium reste en solution soit parce qu'il est stabilisé par l'amine d'une façon que nous n'avons pas identifiée ou parce que l'amine favoriserait la précipitation d'autres éléments avant

celle du silicium, comme notamment le calcium, l'aluminium ou le fer, pour lesquels il a été identifié dans la littérature une interaction (complexation) avec la TEA [1], [121], [174], [175].

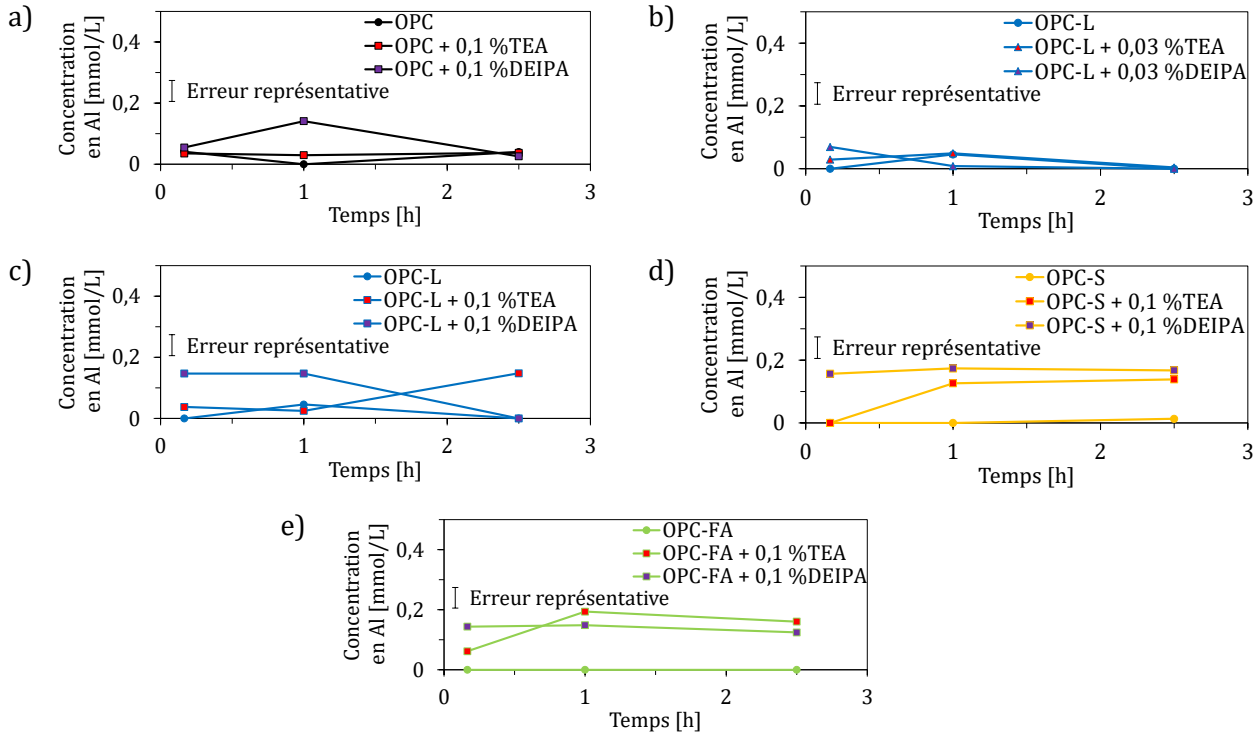


Figure 5.9 – Comparaison des concentrations en aluminium en présence de TEA et DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA

De même que pour le silicium, les concentrations en aluminium sur les systèmes OPC et OPC-L, à respectivement 0,1 et 0,03 %m d'amines (cf. Figure 5.9-a et b), ne présentent pas de variation. Nous supposons que la quantité d'amines par rapport à la quantité de clinker de ces systèmes est trop faible pour en voir les effets. En effet, Z. Yan-Rong et al. [121] ne mesurent aucune concentration en aluminium sur un OPC avec 0,1 %m de TEA. En revanche, ils mesurent la présence d'aluminium dans le ciment avec 1 %m de TEA à 10 et 30 min d'hydratation (environ 23 puis 6 mmol/L). Les dosages en amines semblent donc trop faibles pour voir les effets sur ces systèmes.

Inversement, les trois autres ciments composés à 0,1 %m d'amines présentent des tendances similaires avec une augmentation des concentrations en aluminium (cf. Figure 5.9-c, d et e) d'environ 1,5 mmol/L, à l'exception de l'OPC-L à 0,1 %m de TEA. D'après la littérature, il est connu que la TEA a un effet complexant avec l'aluminium [174], [175]. La structure moléculaire de la DEIPA étant très proche de la TEA, il est probable qu'il en soit de même pour cette molécule. Cette formation de complexe pourrait ainsi expliquer l'augmentation de la concentration en aluminium par une stabilisation de l'aluminium en solution sous forme complexée avec l'amine.

En présence de DEIPA, l'augmentation est visible dès 10 minutes alors qu'elle ne l'est qu'à partir d'une heure en présence de TEA. Pour l'OPC-L à 0,1 %m de DEIPA, la concentration en aluminium chute à 2h30 d'hydratation et devient trop faible pour être mesurée. D'après les résultats du Chapitre 4 partie VII.1.1 page 190, la déplétion en sulfate de l'OPC-L semble arriver plus tôt, ce qui pourrait expliquer cette diminution visible dès 2h30.

L'OPC-L à 0,1 %m de TEA présente également un gain de concentration en aluminium d'environ 1,5 mmol/L, mais celui-ci n'est visible qu'à partir de 2h30 contre 1h pour l'OPC-S et l'OPC-FA. Cet effet plus tardif est certainement lié à l'effet du dosage critique de la TEA sur le système OPC-L à 0,1 %m. A ce dosage, un pic très intense avait été observé entre 15 et 30 minutes d'hydratation sur le flux de chaleur dégagée (cf. Figure 5.2 page 212). S'il s'agit effectivement d'une inversion de pic qui correspondrait à l'avancement du pic caractéristique des aluminates de calcium comme supposé dans la littérature ([1], [74]), cette réactivité pourrait correspondre à une précipitation importante d'ettringite et donc de l'aluminium en solution pouvant expliquer qu'il ne soit pas visible avant 2h30 pour ce système.

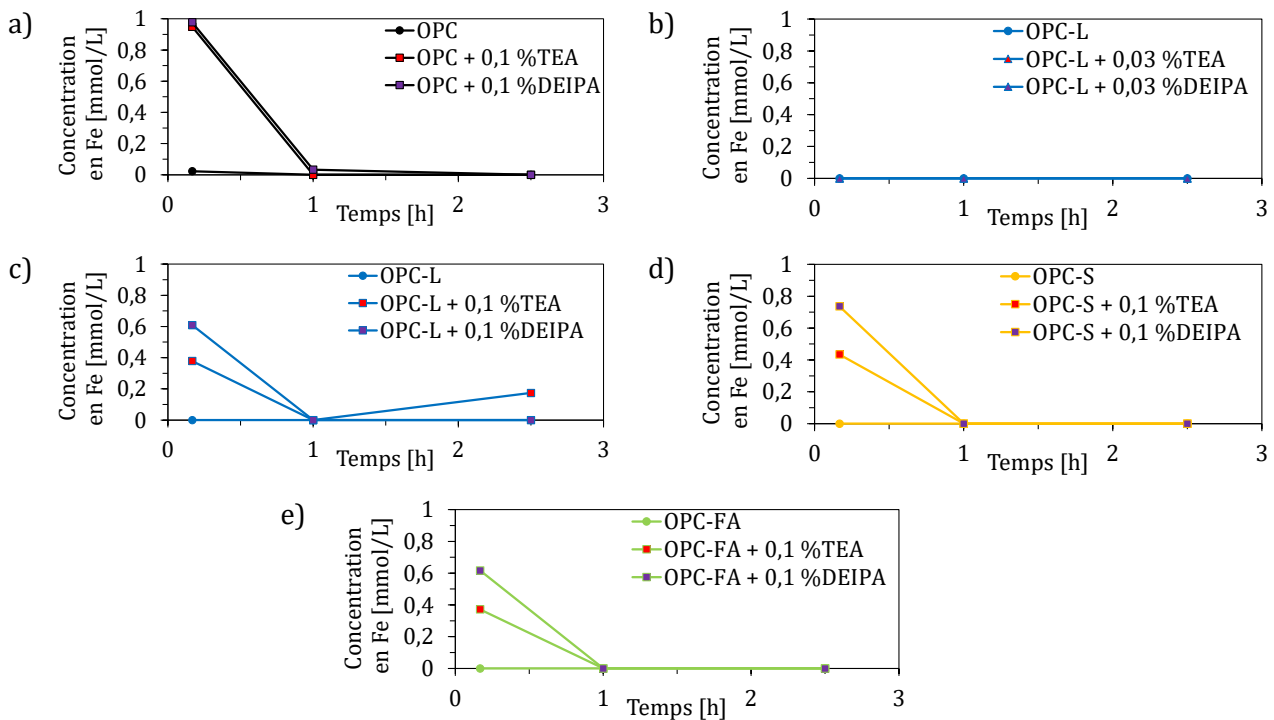


Figure 5.10 – Comparaison des concentrations en fer en présence de TEA et DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.

En ce qui concerne les concentrations en fer (cf. Figure 5.10), celles-ci sont nulles pour les systèmes non adjuvantés. A l'inverse, en présence d'amines à 0,1 %m, une concentration en fer est systématiquement mesurée à 10 minutes d'hydratation et semble plus importante en présence de DEIPA pour les ciments composés. Ce résultat a aussi été observé par M. Jachiet [1] qui explique

cela par l'effet complexant des deux amines sur le fer également identifié dans la littérature pour la TEA [174], [175]. Les deux amines pourraient ainsi augmenter la dissolution du C_4AF , entraînant une concentration en fer plus importante à 10 minutes ou ralentir la cinétique de précipitation de celui-ci par notamment la formation de complexes stable en solution. Il convient toutefois de noter que pour libérer 10 mmol/L de fer en solution, cela correspondrait à une dissolution de 0,1 %m de C_4AF .

Dans le cas du système OPC-L adjuvanté à 0,1 %m de TEA, une concentration en fer est également mesurée à 2 h30 d'hydratation. À ce dosage en TEA, ce système a atteint son dosage critique et sa période d'induction est fortement rallongée (cf. partie I.1 page 209). Il semble qu'il y ait peut-être une seconde dissolution de C_4AF , toutefois cette concentration reste très faible. Cela pourrait également provenir d'une contribution de fer soluble présent dans les impuretés du calcaire (cf. partie II.2 page 224).

L'analyse de la composition du liquide interstitiel des différents systèmes cimentaires adjuvantés en TEA et DEIPA a ainsi permis de mettre en évidence les effets de ces molécules sur certaines concentrations ; particulièrement en fer, aluminium et silicium. Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature [1], [74], [121], [152]. Des auteurs [1], [121], [152] trouvent également une augmentation de la concentration en calcium, ce qui n'a pas été observé dans cette étude.

Par ailleurs, il semble qu'il y ait systématiquement des concentrations en silicium, aluminium et fer plus faibles en présence de TEA par rapport à la DEIPA à 10 minutes d'hydratation. A cette échéance, ces écarts pourraient provenir d'un impact différent de ces molécules sur le mécanisme de dissolution / précipitation qui pourrait être lié à des cinétiques de complexation différentes pour les deux molécules ainsi qu'aux différences de charge de potentiel zéta des phases anhydres [100]. Les dissolutions des phases anhydres et la précipitation des phases hydratées ont été étudiées partie III et IV (respectivement page 228 et 234).

Dans le Chapitre 4, il a pu être identifié que l'un des volets d'action des additions minérales provenait de leur contribution (éléments solubles ou adsorbés) dans le liquide interstitiel. L'influence de la TEA et de la DEIPA a donc été étudiée sur des pâtes d'additions minérales seules dans un liquide interstitiel synthétique.

II.2.Composition des solutions interstitielles de pâtes d'additions minérales seules

Rappelons que pour cette partie de l'étude, des solutions de TEA ou DEIPA de concentrations équivalentes à celles des ciments adjuvantés à 0,03 ou 0,1 % d'amines dans du liquide interstitiel synthétique (préalablement filtré) ont été réalisées (cf. Chapitre 2 partie II.2.1 page 91) et analysées par ICP avant et après formulation des pâtes d'additions minérales. Les étapes de filtration et de dilution ont pu conduire à des écarts de concentrations entre les différents liquides interstitiels adjuvantés, c'est pourquoi les concentrations mesurées avant mélange avec les additions minérales ont été reportées sur les graphiques.

En présence de TEA et DEIPA, ce sont les mêmes espèces chimiques que celles identifiées dans les liquides interstitiels de ciments qui sont impactées ; c'est-à-dire les concentrations en silicium, aluminium et fer (cf. Figure 5.11, Figure 5.13 et Figure 5.14). Les autres espèces chimiques ne présentant pas d'effet visible sont regroupées dans l'Annexe M.

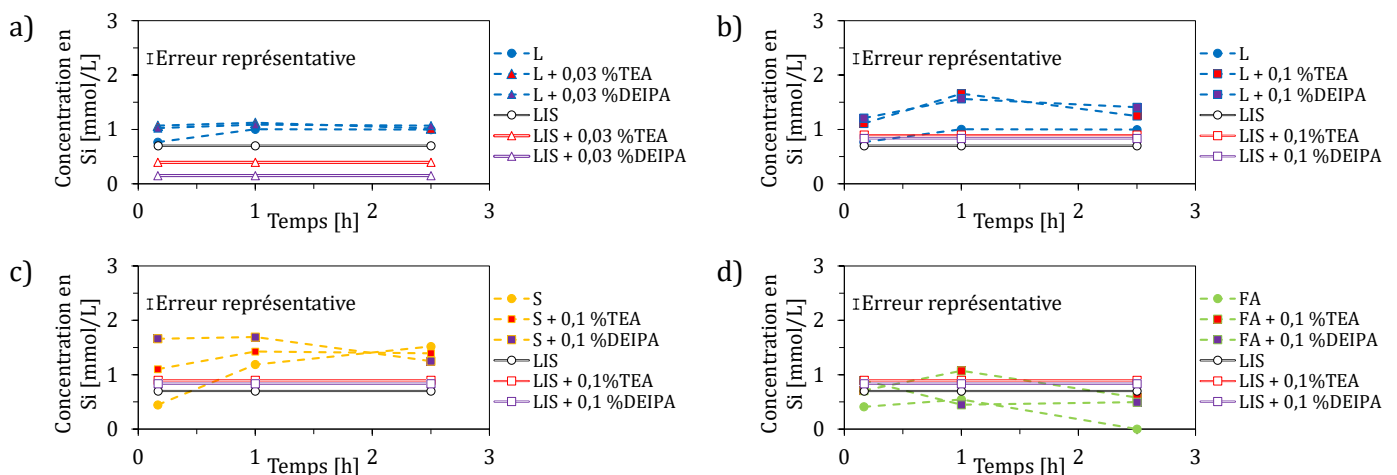


Figure 5.11 – Comparaison des concentrations en silicium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) et b) calcaire (L), c) laitier (S), d) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à différents dosages en TEA et DEIPA

Nous observons davantage de silicium en solution en présence d'amines (gain d'environ 0,5 mmol/L) pour les pâtes de calcaire (L) et de laitier (S) (cf. Figure 5.11-a, b et c). Cela correspondrait à un gain de 0,2 mmol/L au sein des ciments composés. Toutefois, cela n'est pas visible en Figure 5.7 (page 219) car quasiment compris dans l'erreur représentative ($\pm 0,1$ mmol/L) Pour la cendre volante (FA) (cf. Figure 5.11-d) aucun apport en silicium soluble n'est visible. Par contre à 2h30, une légère précipitation ou adsorption de silicium sur la cendre volante avait été identifiée avec une concentration inférieure à la limite de quantification (0,18 mmol/L). En présence d'amine, la concentration en silicium reste constante au cours du temps.

Pour le calcaire (L) (cf. Figure 5.11-a et b), le silicium provient de phases minoritaires présentes dans sa composition. D'après l'analyse par spectrométrie de fluorescence X (cf. Chapitre 3 Tableau 3.21 page 136), le calcaire possède 1,44 %m de SiO₂. Trouver du silicium en solution paraît donc cohérent avec sa composition chimique. Nous pouvons noter que la concentration en silicium augmente légèrement de 0,5 mmol/L lorsque le dosage en amines augmente de 0,03 à 0,1 %m (cf. Figure 5.11-a et b). Sur ce système, il ne paraît pas y avoir d'écart entre les concentrations en présence de TEA et de DEIPA.

Pour le laitier (S) (cf. Figure 5.11-c) non adjuvanté, la concentration en silicium augmente au cours du temps. En présence d'amines, la concentration en silicium est supérieure dès 10 minutes d'hydratation et particulièrement en présence de DEIPA. Ce même résultat était observé sur les ciments composés (cf. Figure 5.7 page 219). Soit la DEIPA accélère la cinétique de dissolution du laitier par rapport à la TEA, soit elle diminue la cinétique de précipitation par rapport à la TEA. Cela pourrait expliquer les écarts de concentrations observés à 10 minutes entre les deux amines. Cependant pour le calcaire, qui n'est pas réactif, aucune différence n'est observée entre les deux amines (cf. Figure 5.11-a et b). Cet effet des amines semble ici lié à la réactivité du laitier (et celle des ciments, cf. Figure 5.7 page 219). Nous supposons qu'il semble y avoir une cinétique de précipitation plus faible avec la DEIPA, toutefois, cette hypothèse nécessite d'être vérifiée expérimentalement. Les teneurs en anhydres dissouts et en hydrates précipités à 30 minutes ont été étudiées respectivement en partie III page 228 et partie IV page 234.

Pour un OPC, Z. Yan-Rong et al. [121] expliquent que c'est la formation d'un complexe entre le calcium et la TEA qui permettrait d'augmenter la concentration en calcium non complexé en solution et donc également en silicium. Cela n'a pas pu être observé dans notre étude (cf. Annexe M.1) et il semble que cela ne soit pas non plus le cas pour le laitier seul (cf. Figure 5.12). Au contraire, la concentration en calcium du liquide interstitiel du laitier diminue également en présence d'amines. De plus, malgré des concentrations initiales en calcium différentes d'après celles des liquides interstitiels synthétiques seuls (avec et sans amines notés LIS en Figure 5.12), la concentration en calcium dans les pâtes de laitier est toujours d'environ 3 mmol/L. Cela pourrait être dû à un équilibre de dissolution / précipitation, lié à la réactivité du laitier.

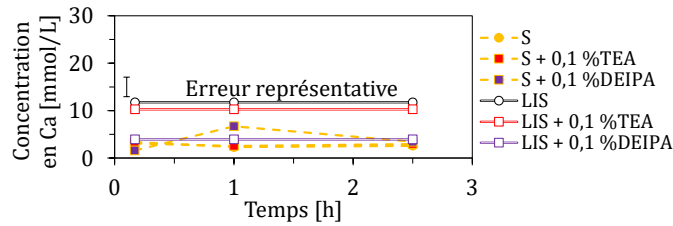


Figure 5.12 – Concentrations en calcium en présence dans les pâtes d'addition minérales de laitier (S) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et DEIPA

Concernant les concentrations en aluminium (cf. Figure 5.13) pour la cendre volante (cf. Figure 5.13-d) (FA), l'aluminium contenu dans cette addition minérale n'est pas soluble avec ou sans ajout d'amines à cette échéance de temps (jusqu'à 2h30). Dans le cas du laitier, nous pouvons observer un gain d'environ 1 mmol/L en présence de TEA et de DEIPA. Il semble donc que la présence d'amines puisse promouvoir la dissolution du laitier. Ce gain correspondrait à 0,4 mmol/L dans le système composé. Cependant, il n'est pas observé dans le système composé (cf. Figure 5.9 page 221) montrant que le système est plutôt dominé par les équilibres de dissolution ou précipitation issus de l'hydratation du clinker.

Pour le calcaire (cf. Figure 5.13-a et b), les résultats obtenus sont très proches du système non adjuvanté. Toutefois, nous pouvons noter une augmentation de la teneur en aluminium pour une teneur de 0,1 %m en DEIPA. Ici, les concentrations sont sans doute dominées par la dissolution des phases mineures présentes dans le calcaire. De même que pour le système précédent, ce gain ne se retrouve pas dans le système composé, sans doute dominé par les équilibres de dissolution ou précipitation issus du clinker.

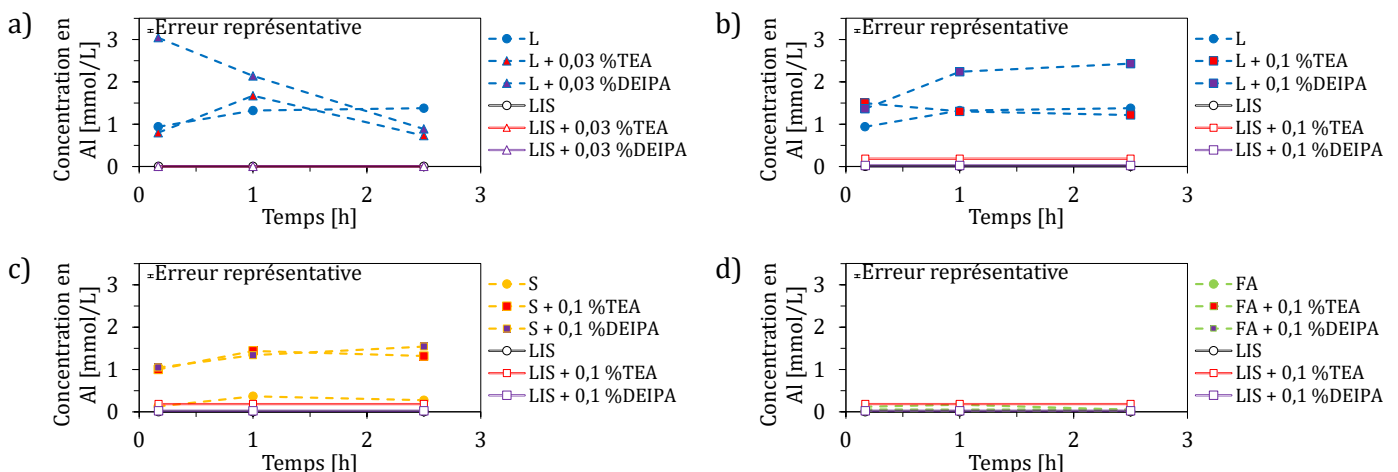


Figure 5.13 – Comparaison des concentrations en aluminium en présence d'amines dans les pâtes d'additions minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique à différents dosages en TEA et DEIPA

Concernant les concentrations en fer (cf. la Figure 5.14), aucune teneur n'avait pu être quantifiée pour les additions minérales non adjuvantées (concentrations inférieures à la limite de quantification de 0,09 mmol/L). En présence d'amines, le calcaire (L) est la seule addition minérale présentant des concentrations en fer assez élevées pour être quantifiées. Nous pouvons supposer que l'amine va complexer le fer issu des phases mineures du calcaire. Des écarts sont observés à 0,1 %m d'amines. Toutefois, ces concentrations sont issues de phases mineures pouvant varier en fonction de la prise d'essai et amenant une certaine dispersion des mesures.

Pour la cendre volante, le fer est uniquement visible à 10 minutes comme sur les ciments composés (environ 0,5 mmol/L). Pour le laitier, aucune concentration en fer n'a pu être quantifiée malgré la présence d'amine. Dans l'ensemble des systèmes, les variations de fer observées dans les ciments composés sont principalement dues à la dissolution du C_4AF .

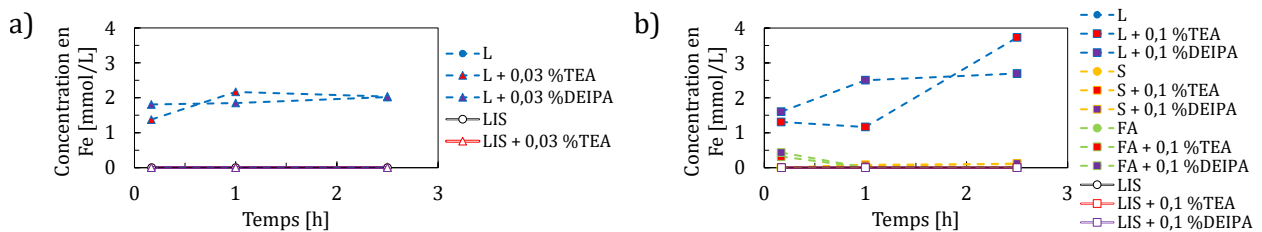


Figure 5.14 - Comparaison des concentrations en fer dans les pâtes d'additions minérales de a) calcaire (L) à 0,03 % de TEA et de DEIPA et de b) calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) à 0,1 %m d'amines dans un liquide interstitiel synthétique (LIS)

Les amines favoriseraient donc la présence de silicium, aluminium et fer en solution. Certaines contributions peuvent provenir des additions minérales, mais l'effet principal semble porter sur l'hydratation de l'OPC avec des résultats similaires pour tous les ciments composés. Les deux amines pourraient ainsi favoriser la dissolution de phases anhydres ou défavoriser la précipitation d'hydrates, augmentant ainsi les concentrations en solution. Les effets identifiés sur les ciments composés et leurs additions minérales sont regroupés dans la Figure 5.15.

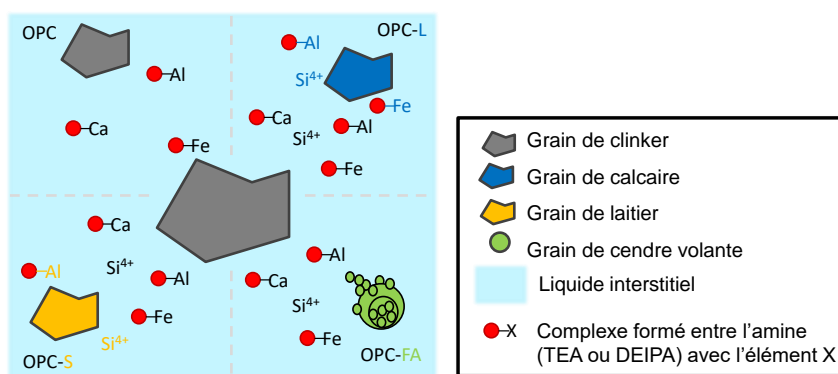


Figure 5.15 – Schéma des effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la composition des solutions interstitielles avec les contributions des additions minérales (en bleu pour le calcaire, en jaune pour le laitier et en vert pour la cendre volante).

La présence de TEA et de DEIPA entraînant des modifications de concentrations du liquide interstitiel cela pourrait avoir un impact sur la réactivité des ciments composés, notamment concernant les dissolutions des phases anhydres et les précipitations des phases hydratées. Ces deux volets ont chacun été étudié dans les deux parties suivantes à 30 minutes d'hydratation pour des ciments adjuvés à 0,1 %m d'amines.

III. Influence sur la dissolution des phases anhydres

L'étude des cinétiques d'hydratation a permis d'identifier un allongement de la période d'induction en présence d'amines (cf. partie I page 209). La composition des solutions interstitielles à 10 min, 1 h et 2h30 a également mis en lumière un impact de ces molécules en solution, particulièrement sur les concentrations en silicium, aluminium et fer (cf. partie II page 218). Les deux amines semblent modifier les mécanismes d'hydratation des silicates et des aluminates de calcium. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, la dissolution des phases anhydres des silicates et des aluminates de calcium a été quantifiée à 30 minutes d'hydratation par DRX. Les essais ont été réalisés sur les quatre systèmes cimentaires OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 0,1 %m d'amines. Rappelons que le système OPC-L à 0,1 %m de TEA présente une cinétique d'hydratation très différente avec un probable échange de pic (cf. partie I.1 page 209).

III.1. Réactivité des silicates de calcium

La dissolution des silicates de calcium, à très court terme (avant 4 heures d'hydratation), a été étudiée par quantification de l'alite à 30 minutes d'hydratation pour les quatre systèmes cimentaires (cf. Figure 5.16).

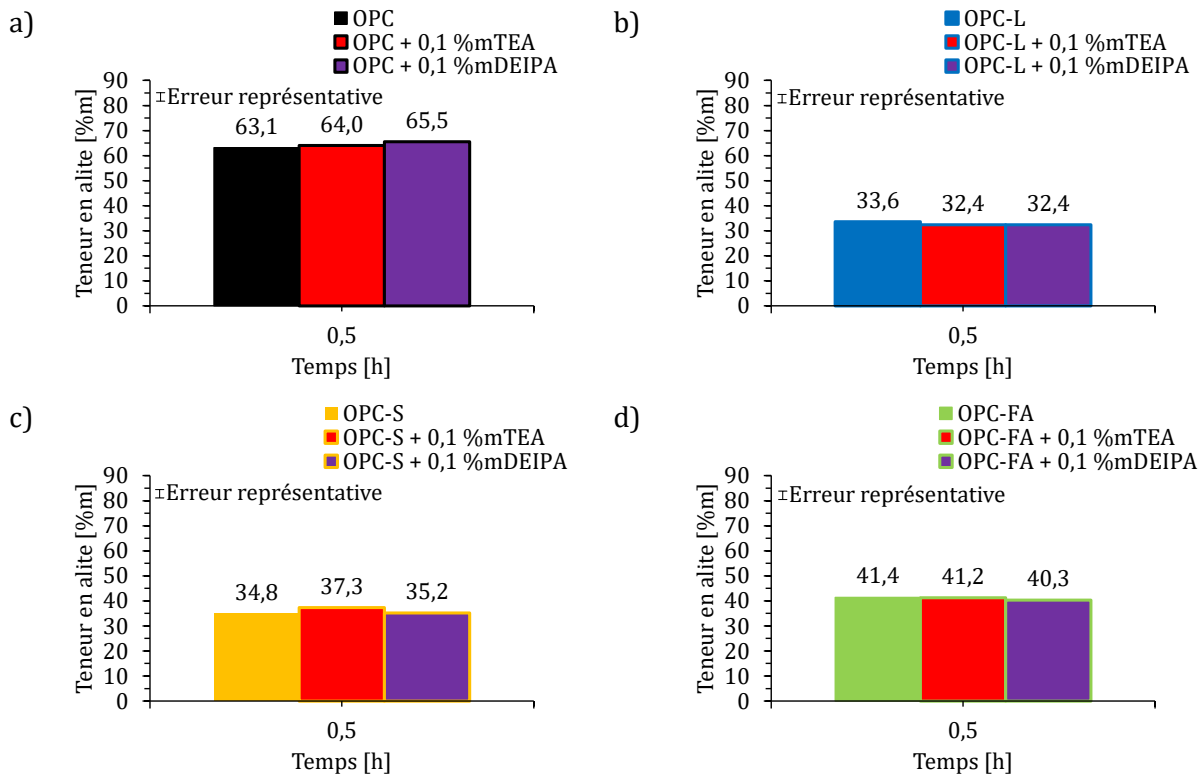


Figure 5.16 – Teneurs en alite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA

Les résultats de la Figure 5.16 montrent peu d’écart concernant la dissolution de l’alite des systèmes adjuvantés à 0,1 %m d’amines par rapport aux systèmes non adjuvantés en tenant compte de l’erreur représentative. D’après les résultats obtenus en partie I page 209, la cinétique de dissolution semble ralentie en présence d’amines mais les quantités d’alite quantifiées à 30 minutes ne semblent pas modifiées pour autant.

Ces résultats sont similaires à ceux de Z. Lu et al. [74]. Par quantification DRX en mesure in-situ, les auteurs n’ont vu aucun impact de l’ajout de TEA à 0,1 %m sur la teneur en C_3S d’un OPC. Au contraire, S. Yang et al. [78] avancent que la TEA et la DEIPA accélèrent la dissolution du C_3S et du C_2S . Ils obtiennent par quantification DRX à 3 jours des teneurs plus faibles de ces phases silicates de calcium en présence d’amine. Dans nos travaux, cela n’est ni visible sur la teneur en alite (cf. Figure 5.16) ni sur la teneur en bélite (cf. Figure 5.18). De plus, les écarts obtenus par les auteurs sont de l’ordre de 2 %m ce qui est compris dans l’erreur représentative ($\pm 1,7$ %m pour l’alite et $\pm 1,8$ %m pour la bélite). Ces écarts ne paraissent donc pas significatifs par rapport à la précision de la quantification DRX.

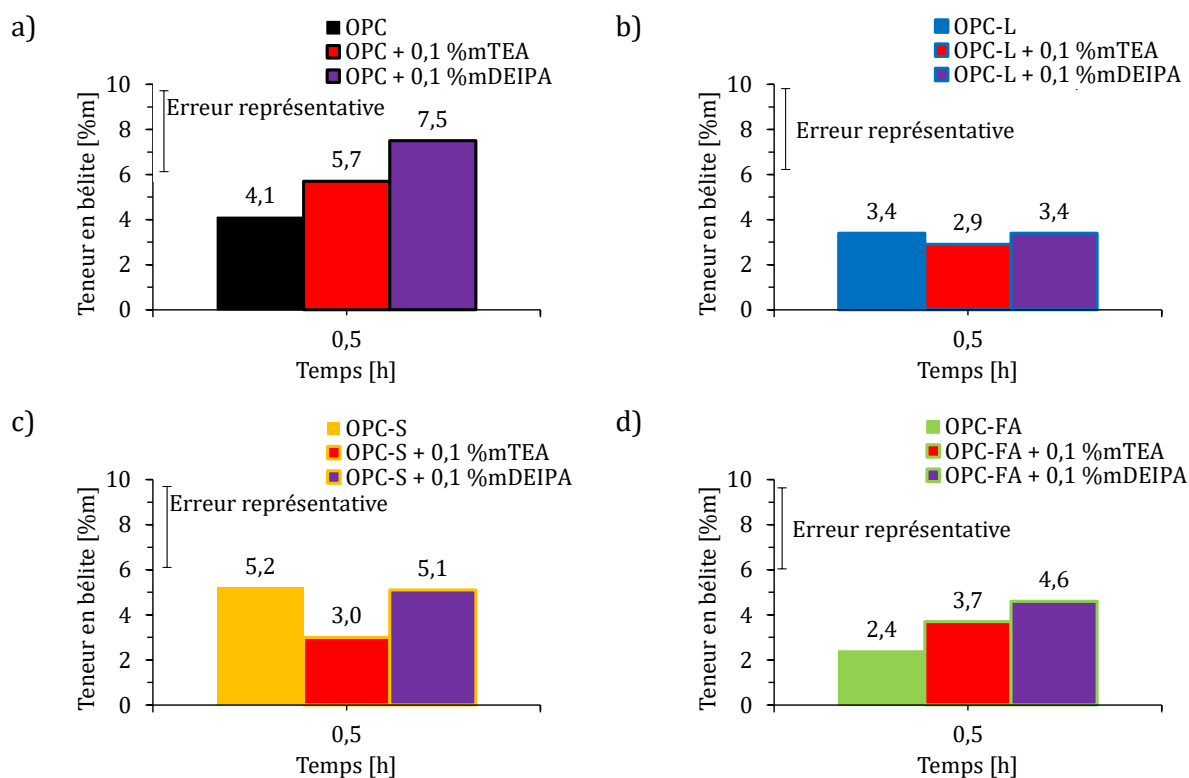


Figure 5.17 – Teneurs en bélite à 30 minutes d'hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA

Ainsi à cette échéance (30 minutes), l'impact des amines sur la quantité d'alite dissoute n'est pas visible. Toutefois, des concentrations plus élevées en silicium avaient été mesurées dans le liquide interstitiel (cf. partie II.1 page 218). Toutefois, 0,1 %m d'alite dissoute apporterait 11 mmol/L de silicium en solution ce qui est bien supérieur à la quantité mesurée dans les ciments (gain d'environ 0,5 mmol/L). Or, il n'est pas possible de suivre de si faibles écarts, s'ils existent, de dissolution de phases silicatées par DRX. Ainsi, l'impact des amines sur la dissolution des silicates de calcium à 30 minutes est très faible. Nous verrons par la suite à plus long terme l'évolution de ces tendances.

III.2. Réactivité des aluminates de calcium

La dissolution des aluminates de calcium, à très court terme (avant 4 heures d'hydratation), a été étudiée par quantification DRX du C_3A et du C_4AF à 30 minutes d'hydratation sur les quatre systèmes cimentaires (cf. Figure 5.18 et Figure 5.19). Une quantification des sulfates de calcium a également été présentée (cf. Figure 5.20 pour l'anhydrite) car ils interviennent dans l'hydratation des aluminates de calcium.

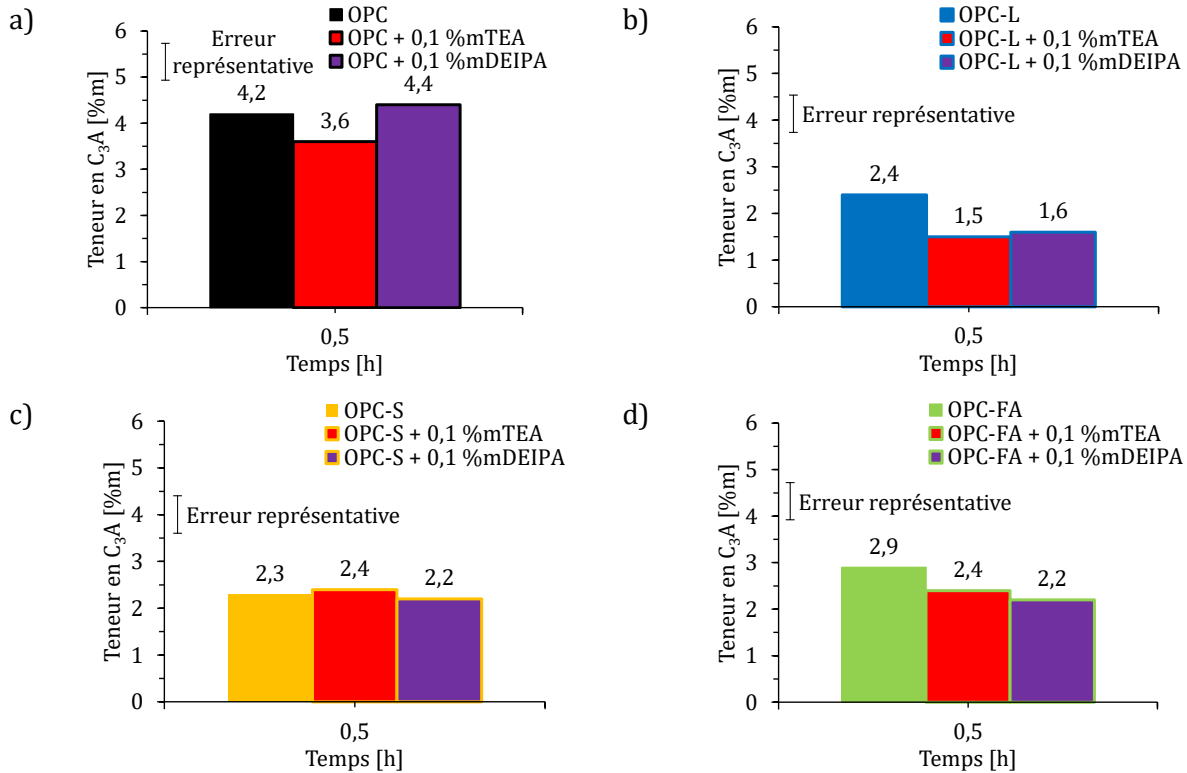


Figure 5.18 – Teneurs en C₃A à 30 minutes d'hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA

Concernant la dissolution du C₃A dans les ciments adjuvantés en TEA et DEIPA (cf. Figure 5.18), les écarts sont faibles (uniquement significatif pour l'OPC-L, de l'ordre de 1 %m). En revanche, pour la dissolution du C₄AF (cf. Figure 5.19), les écarts sont faibles mais plus marqués que pour le C₃A. Une concentration plus faible en C₄AF en présence d'amines a été identifiée sur tous les systèmes cimentaires. Il semble donc y avoir une tendance à une dissolution plus importante du C₄AF en présence de TEA et DEIPA, ce qui valide l'hypothèse émise à partir des concentrations en fer dans les solutions interstitielles des systèmes adjuvantés (cf. partie II page 218).

Très peu d'études de la littérature portent sur une échéance aussi courte (avant 24 heures), néanmoins les données sont similaires. M. Jachiet [1] a obtenu par quantification DRX à la même échéance (30 minutes d'hydratation) pour un OPC avec 0,2 %m de TEA et de DEIPA une diminution de la teneur en C₃A inférieure à 1 %m et de l'ordre de 2 %m pour le C₄AF. Z. Lu et al. [74] n'ont pas identifié, par quantification DRX en mesure in-situ, de consommation plus importante de C₃A pour un OPC avec 0,1 %m de TEA, jusqu'à 48 heures d'hydratation. Cependant, ils observent une dissolution plus importante de C₄AF, de l'ordre de 2 %m de TEA, dès les premières minutes d'hydratation et jusqu'à 30 heures, par rapport au système non adjuvanté. Ils ont également observé une consommation plus importante du C₃A (environ 2 %m) pour un dosage en TEA de 0,5 %m. Nous pouvons donc supposer que les dosages étudiés ne sont pas assez

élevés pour mesurer un impact des amines sur la dissolution du C_3A , à cette échéance et par quantification DRX. Les deux auteurs expliquent que cet effet sur la dissolution des aluminates de calcium provient de la complexation des amines avec les éléments aluminium, fer et calcium. Les complexes de la TEA avec l'aluminium et le fer sont connus de la littérature [174], [175].

M. Jachiet [1] a montré que la présence de TEA et de DEIPA augmente la concentration en calcium, probablement par un effet complexant, d'une solution sursaturée en gypse. Z. Yan-Rong et al. [121] sont arrivés à des conclusions similaires sur une solution sursaturée d'hydroxyde de calcium en présence de TEA. La dissolution du sulfate de calcium des ciments étudiés pourrait ainsi être impactée par les deux amines. En effet, aucune teneur en gypse n'a été quantifiée à 30 minutes sur les systèmes adjuvés. Le pic caractéristique du gypse visible à 30 minutes pour les systèmes OPC-L et OPC-FA non adjuvés (cf. Chapitre 4 Figure 4.6 page 166), ne l'est plus en présence d'amines. De plus, les teneurs en anhydrite (cf. Figure 5.20) sont légèrement mais systématiquement plus faibles en présence d'amines. Cela signifie que la présence des deux amines semble avoir favorisé la dissolution du sulfate de calcium dans ces systèmes.

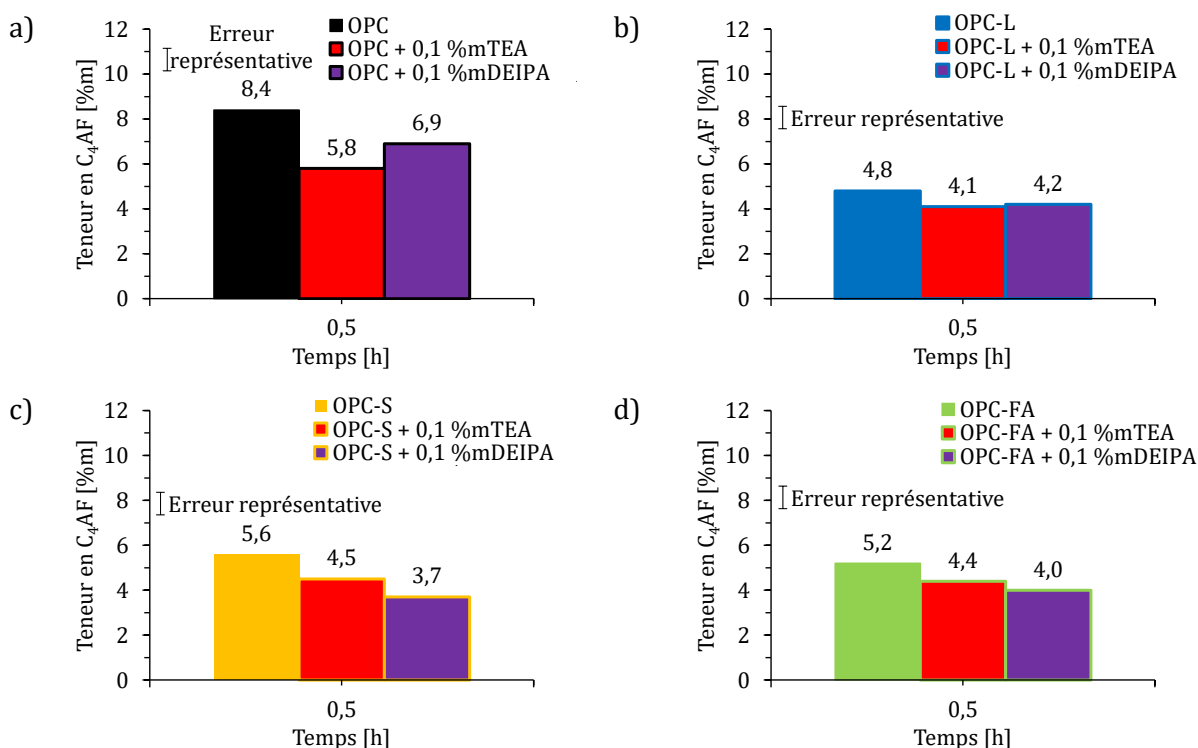


Figure 5.19 - Teneurs en C_4AF à 30 minutes d'hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA

Par ailleurs, nous pouvons noter que 0,1 %m de C_3A et de C_4AF dissouts correspondent à des concentrations respectives en aluminium de 18,5 et 10,3 mmol/L. Cela est bien supérieur à la concentration mesurée dans les liquides interstitiels des ciments étudiés, de l'ordre de 0,2

mmol/L (cf. Figure 5.9 page 221). L'aluminium dissout pourrait avoir reprécipité sous forme d'hydrates. Cette hypothèse semble particulièrement s'appliquer au système OPC-L à 0,1 %m de TEA qui présente les teneurs en phase aluminates de calcium dissoutes les plus importantes à 30 minutes alors qu'aucune concentration en aluminium n'ait pu être détectée dans le liquide interstitiel avant 2h30.

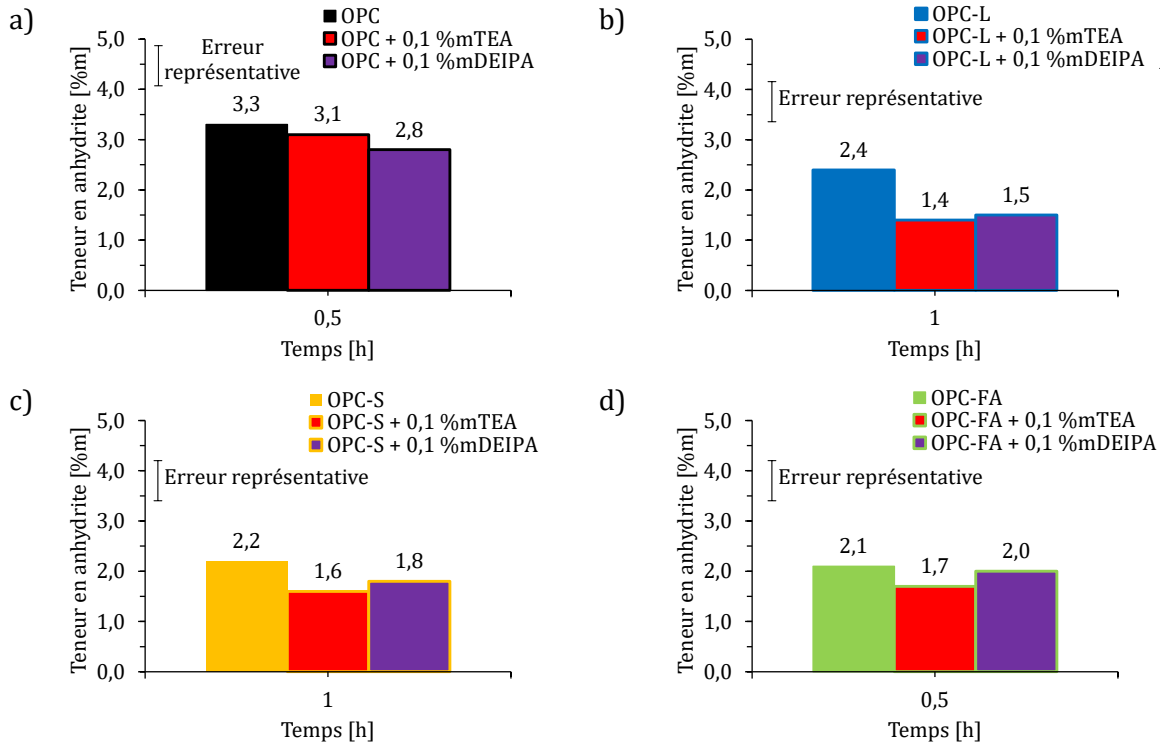


Figure 5.20 – Teneurs en anhydrite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA

Les principaux effets des amines identifiés sur la dissolution à 30 minutes d’hydratation sont schématisés dans la Figure 5.21.

Nous allons regarder maintenant les différentes phases qui peuvent précipiter durant cette première demi-heure.

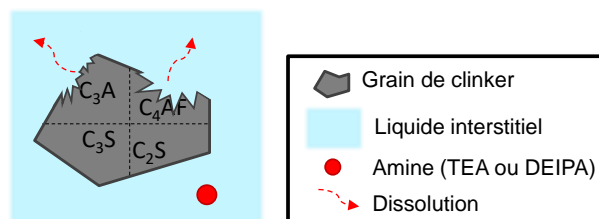


Figure 5.21 – Schéma des effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la dissolution à 30 minutes d’hydratation

IV. Influence sur la teneur en hydrates

De même que précédemment (cf. partie III page 228), la précipitation d'hydrates a été étudiée à 30 minutes d'hydratation par quantification DRX afin de comprendre l'influence de la TEA et de la DEIPA sur la réactivité des silicates et aluminates de calcium.

Les essais ont été réalisés sur les quatre systèmes cimentaires OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA à 0,1 %m d'amines. Rappelons que le système OPC-L à 0,1 %m de TEA présente une cinétique d'hydratation très différente avec un probable échange de pic (cf. partie I.1 page 209).

IV.1. Portlandite

Précédemment (cf. partie III.1 page 228), il a été montré que les amines avaient peu d'influence sur la teneur en alite à 30 minutes d'hydratation. Dans la littérature [1], [75], [78], l'effet retard de ces amines sur l'hydratation des silicates de calcium est souvent associé à une plus faible teneur en portlandite à partir d'un 1 jour [75], [78] ou bien même dès 30 minutes [1]. S. Yang et al. [78] avancent que la TEA et la DEIPA accélèrent la dissolution du C_3S et du C_2S mais que la formation de portlandite est ralentie. Ils ont obtenu, par quantification DRX pour un ciment enrichi à 30 %m en laitier à 0,03 %m d'amines, une diminution en C_3S et C_2S d'environ 2 %m et un écart en portlandite formée par rapport au système non adjuvanté inférieur à 1 %m, à 3 jours. Cependant, ces écarts paraissent faibles et sont compris dans l'erreur représentative de la quantification DRX [154].

À 30 minutes d'hydratation, nous observons de la portlandite dans les ciments étudiés (cf. Figure 5.22) par DRX, sauf dans le ciment OPC-FA, et qui n'est plus détectée pour les systèmes adjuvantés à 0,1 %m en TEA et DEIPA.

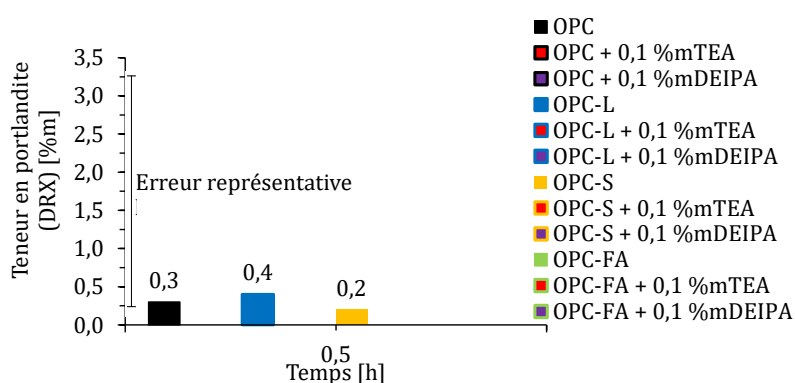


Figure 5.22 – Teneurs en portlandite à 30 minutes d'hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA (aucune teneur n'a été quantifiée pour les systèmes non représentés)

Nous avons donc également utilisé l'ATG afin de quantifier la portlandite (cf. Figure 5.23).

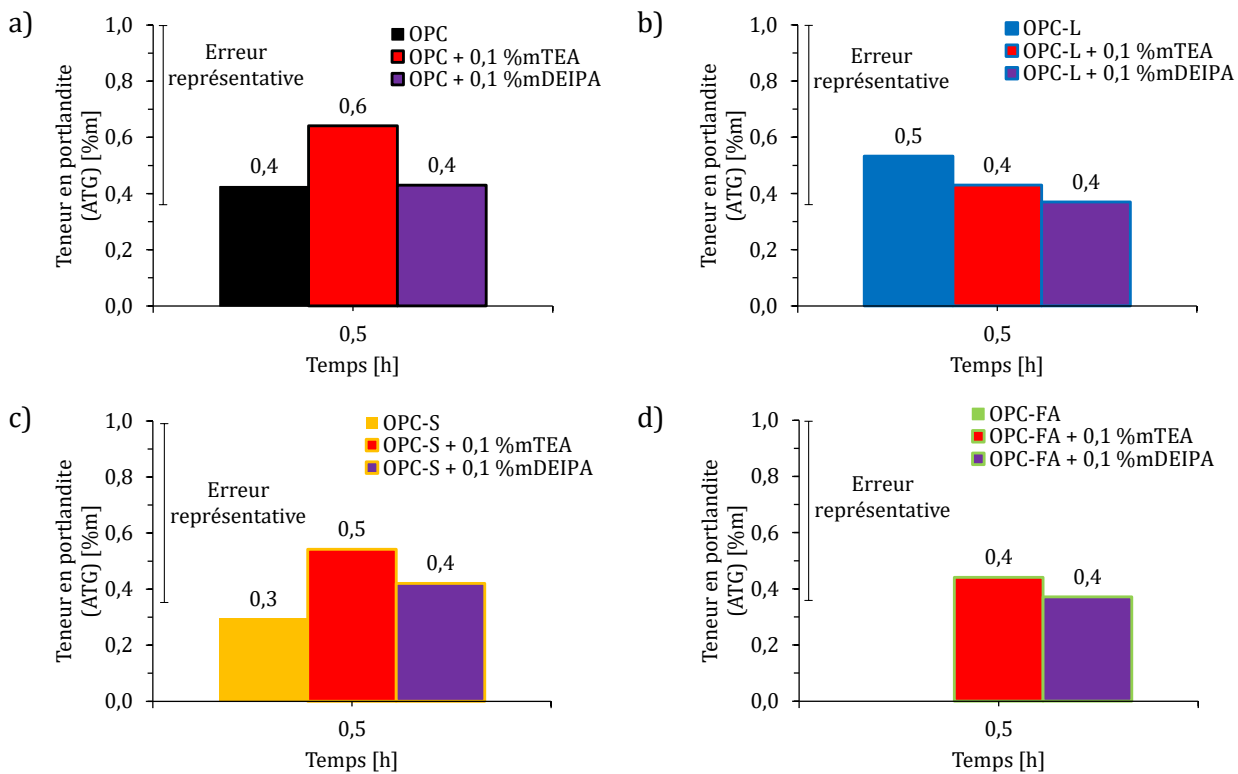


Figure 5.23 – Teneurs en portlandite à 30 minutes d'hydratation déterminées par quantification ATG dans les ciments OPC, OPC-L, OPC-S et OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA (aucune teneur n'a été quantifiée pour l'OPC-FA non adjuvanté)

D'après cette technique de caractérisation, il semble qu'il y ait davantage de portlandite pour les systèmes adjuvantés que dans la référence, à l'exception du système OPC-L. Compte tenu de l'erreur représentative, les écarts sont faibles. Néanmoins, l'OPC-FA (cf. Figure 5.23-d) illustre le gain en portlandite en présence d'amines car aucune teneur n'a été déterminée dans le système adjuvanté par DRX ou même ATG. Dans la littérature, Z. Yan-Rong et al. [152] font également des observations similaires en constatant des teneurs en portlandite plus importantes par quantification ATG que par DRX en présence de TEA. Ils en déduisent que la TEA n'affecte pas seulement la précipitation de portlandite mais également sa morphologie. En effet, la quantification par DRX de la portlandite peut s'avérer délicate car la petite taille des cristallites, surtout en début de croissance, peut élargir les pics de façon importante et empêcher leur détection. La croissance peut également avoir un rôle : le pic associé à la famille de plans cristallins (001) de la portlandite se distingue clairement et se situe à environ 18° ($\text{CuK}\alpha$, 2θ). Une croissance différente due à l'introduction d'amines peut avoir un rôle important sur l'intensité de ce pic. Pour vérifier l'influence de l'amine sur la croissance de la portlandite, nous avons étudié l'impact de la TEA sur de la portlandite synthétique (cf. Figure 5.24).

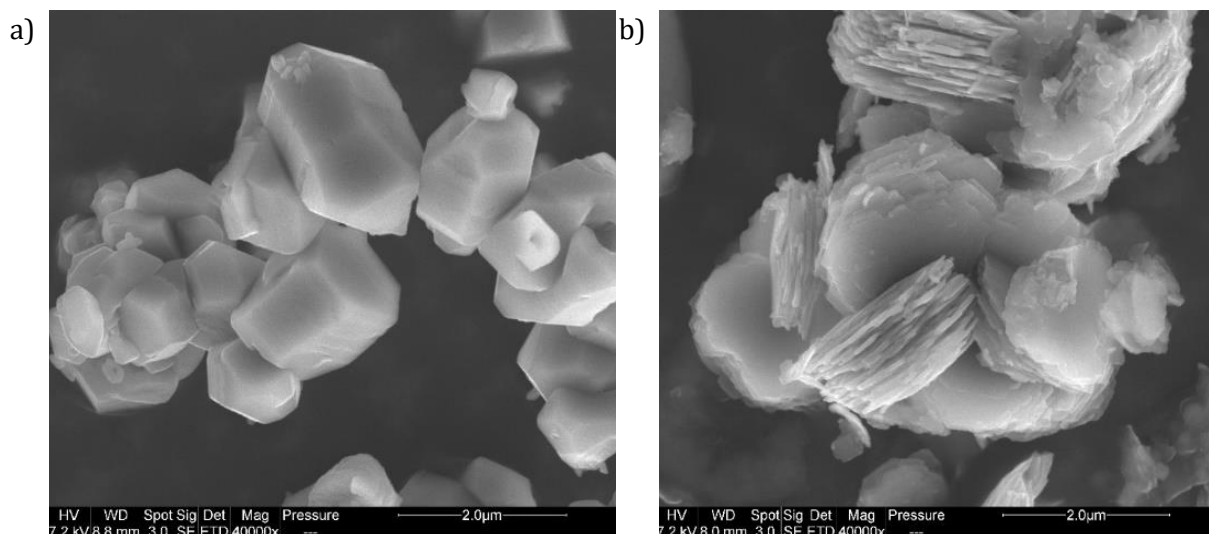


Figure 5.24 – Micrographies de portlandite synthétisée dans de l’eau ultra pure a) sans et b) avec addition de TEA (7 mmol/L) dans le milieu réactionnel (eau ultra pure)

La portlandite a été synthétisée dans de l’eau ultra pure. En présence de TEA, nous observons une morphologie en forme de plaquettes agrégées en feuillets. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Y. Zhang et al. [80] qui ont synthétisé de la portlandite en présence de TEA, à des concentrations comparables et supérieures. Ces conditions opératoires sont différentes du milieu réactionnel du ciment Portland, c’est pourquoi les cristaux obtenus ne sont pas semblables aux cristaux de portlandite sous forme de plaques hexagonales généralement observées dans les ciments [142], [176].

Ces résultats montrent un impact de la TEA sur la morphologie des cristaux de portlandite. Une analyse DRX a été réalisée sur la portlandite synthétisée avec et sans TEA. Les diffractogrammes en Figure 5.25 montrent des écarts de taille de cristallites avec des pics plus larges et de plus faibles intensités pour les cristallites formées en présence de TEA. Ainsi au sein d’un diffractogramme de ciment hydraté, nous pouvons supposer que cette portlandite formée en présence de TEA, en faible quantité à 30 minutes, sera plus difficilement identifiable au sein du diffractogramme et comprise dans le bruit de fond. Elle est alors quantifiée comme une phase amorphe, expliquant les écarts de quantification observés entre la DRX et l’ATG (Figure 5.22 et Figure 5.23). La structure de la DEIPA étant très proche de celle de la TEA, nous supposons qu’il en est de même pour cette molécule, mais une vérification expérimentale reste nécessaire. A cette échéance (30 minutes) ces teneurs en portlandite sont toutefois trop faibles (inférieures à 1 %m) pour impacter significativement la teneur en phase amorphe (cf. Figure 5.26).

Par rapport aux données de la calorimétrie isotherme, le pic associé à la précipitation de la portlandite était visible dès 30 minutes durant la période d'induction notamment dans le cas de l'OPC-FA (cf. Figure 5.1 page 210 et Figure 5.3 page 214) en présence de DEIPA. Il n'est pas trivial de relier ces données aux observations effectuées par ATG, cela peut provenir peut-être d'un effet de stoppage d'hydratation qui perturberait la quantification ou d'une interprétation différente de ce pic observé en calorimétrie (nous n'avons pas trouvé d'études explicites et détaillées concernant l'attribution de ce pic).

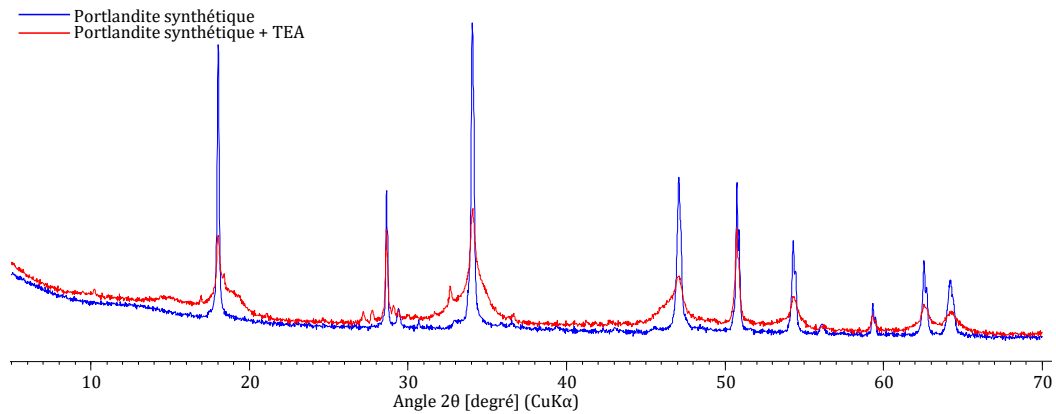


Figure 5.25 – Diffractogrammes de portlandite synthétisée dans de l'eau ultra pure sans et avec TEA

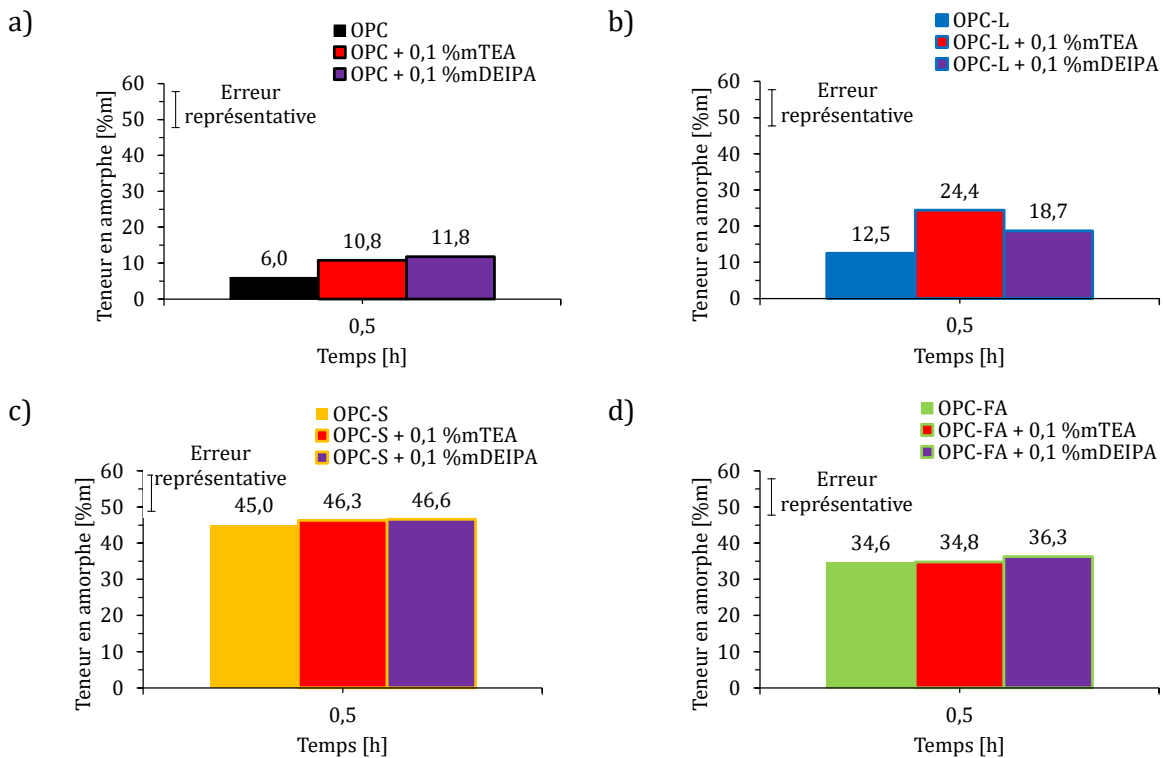


Figure 5.26 – Teneurs en amorphe à 30 minutes d'hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0 et 0,1 %m en TEA et DEIPA

Les teneurs en phase amorphe sont impactées différemment selon les ciments (cf. Figure 5.26). L'OPC-S et l'OPC-FA sont peu impactés, en tenant compte de l'erreur représentative ($\pm 5\%$ [154]). Seuls, l'OPC et l'OPC-L semblent présenter une augmentation de phase amorphe en présence de TEA et de DEIPA, uniquement significative pour l'OPC-L.

L'augmentation de l'OPC-L en phase amorphe aussi élevée est surprenante car aucun impact significatif n'a été observé sur la dissolution des silicates de calcium (cf. partie III.1 page 228). Il en est de même pour la composition du liquide interstitiel où l'impact des amines sur les concentrations en silicium est similaire jusqu'à 2h30 pour les trois ciments composés (cf. partie II page 218) malgré les écarts de durée de période d'induction (cf. partie I page 159). Il n'y a aucun résultat similaire dans la littérature où les quantifications de phase amorphe ne sont pas représentées. Toutefois, X. Lu et al. [74] émettent l'hypothèse de la formation de C-A-S-H en présence de TEA. Cette hypothèse pourrait expliquer qu'aucune concentration en aluminium n'ait pu être mesurée avant 2h30 pour l'OPC-L à 0,1 %m de TEA ainsi que son gain en phase amorphe élevé. Toutefois il paraît néanmoins surprenant qu'une telle quantité de phase amorphe formée n'ait pas causé d'impact sur la dissolution des silicates de calcium. Au contraire c'était la dissolution du C_3A et du C_4AF qui semblait très impactée par la présence d'amines pour ce système (cf. partie III.2 page 230). Cette augmentation de la teneur en amorphe pourrait également provenir de la réactivité des aluminates de calcium. L'effet des amines a donc également été étudié sur les hydrates de la réactivité des aluminates de calcium.

IV.2. Ettringite

A cette échéance (30 minutes), le seul hydrate identifié par quantification DRX provenant de la réactivité des aluminates de calcium est l'ettringite (cf. Figure 5.27). La teneur en ettringite à 30 minutes d'hydratation (cf. Figure 5.27) augmente en présence de TEA et DEIPA pour les ciments composés, notamment pour l'OPC-S et l'OPC-FA. Toutefois, les écarts sont peu significatifs par rapport à l'erreur représentative due aux faibles teneurs d'ettringite précipitées à 30 minutes d'hydratation. Les tendances observées semblent néanmoins confirmées qualitativement par ATG (cf. Figure 5.28) avec le pic correspondant à la déshydratation de l'ettringite à environ 110°C, tout le gypse étant supposé dissout (non détecté par DRX).

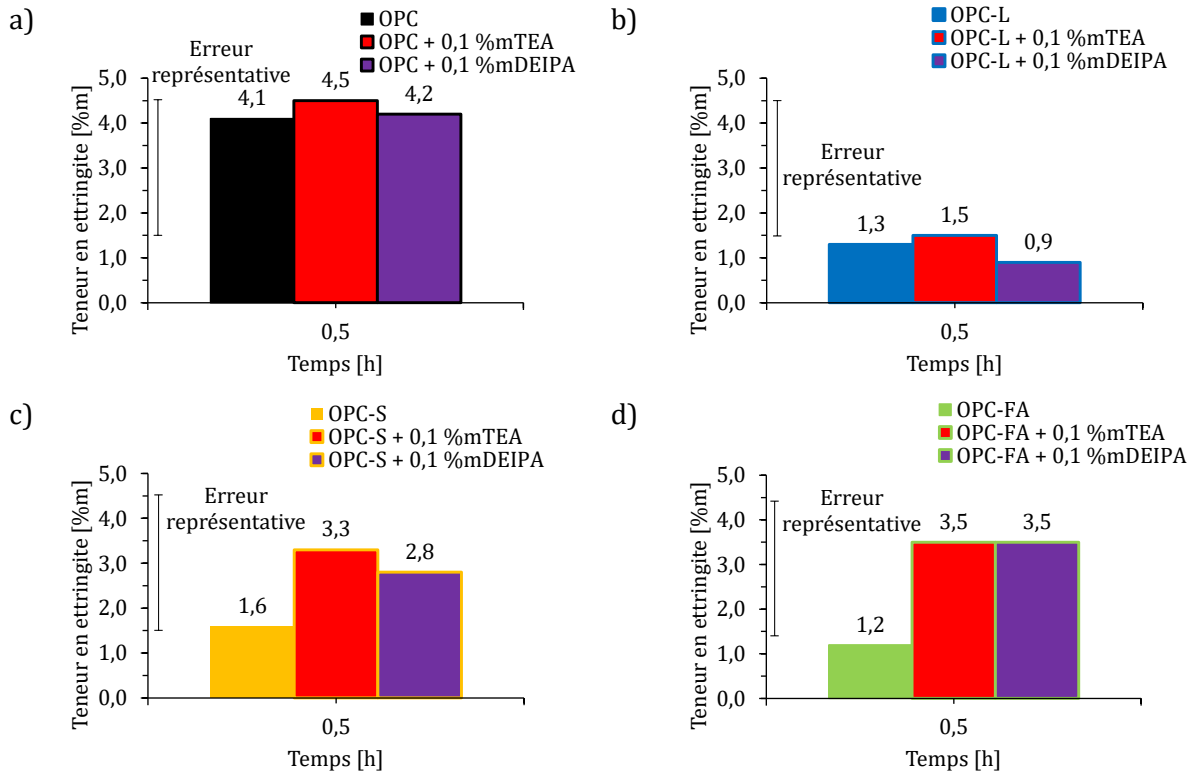


Figure 5.27 – Teneurs en ettringite à 30 minutes d’hydratation déterminées par quantification DRX dans les ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0,1 %m en TEA et DEIPA

Dans le cas de l’OPC-L, avec un dosage de 0,1 %m d’amines, l’effet des amines est également peu marqué sur la quantité d’ettringite formée alors qu’il s’agit du système le plus sensible à l’effet des amines. Pour rappel, ce système est au-delà de son seuil critique pour les deux amines et semble présenter un échange de pic en présence de TEA. M. Jachiet [1] avait constaté, après l’inversion des pics à un très haut dosage en TEA (0,8 %m) sur un OPC, une baisse d’ettringite formée. L’auteure suppose que cela pouvait être dû à la formation d’autres hydrates tels que des phases AFm difficilement observables, surtout à très jeune âge (30 minutes), par DRX. Néanmoins cela pourrait expliquer l’augmentation significative de teneur en phase amorphe observée précédemment pour ce système (cf. Figure 5.26).

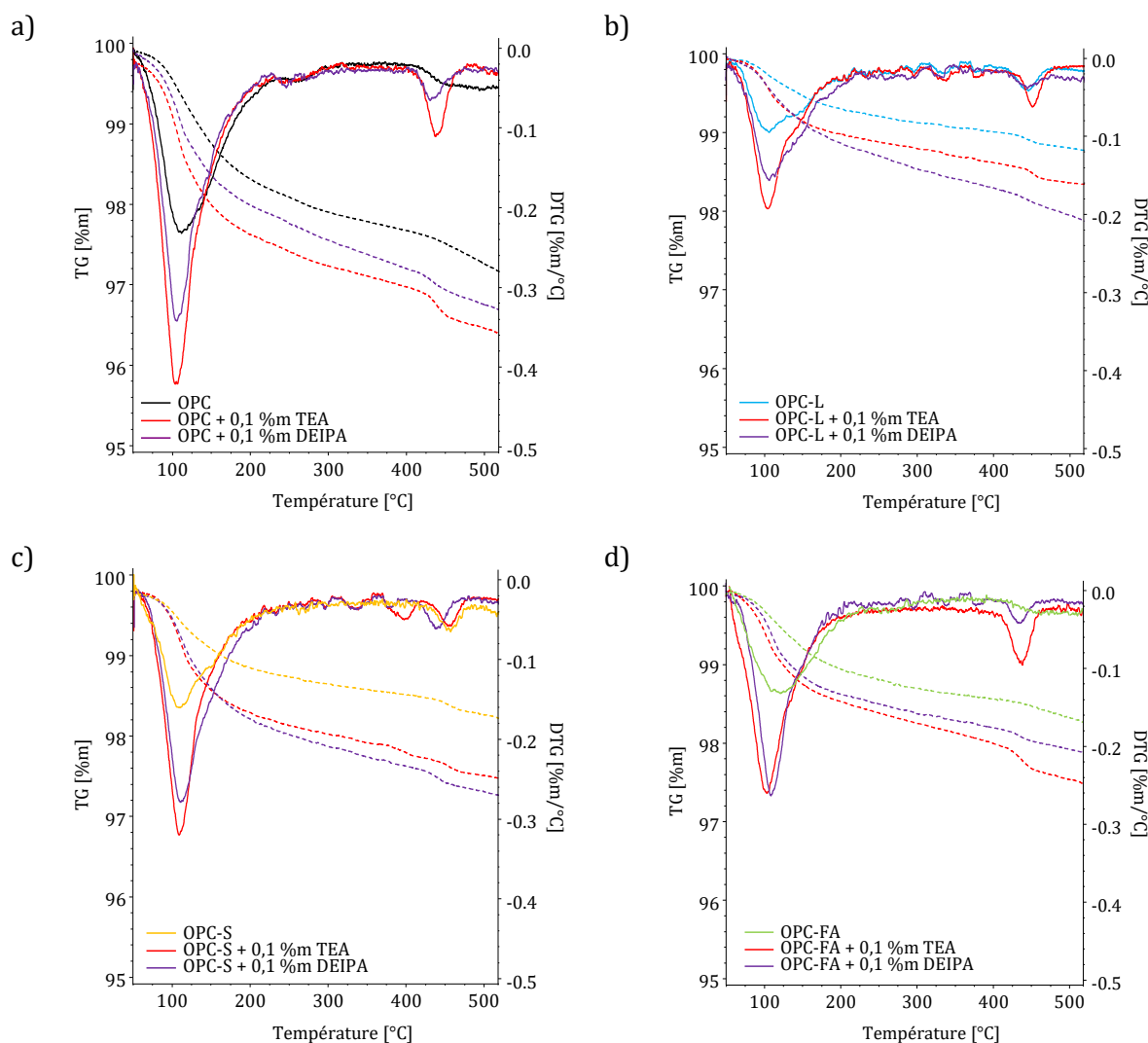


Figure 5.28 – Dégradation thermique sous argon des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA adjuvantés à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes d’hydratation

Comme précédemment pour la portlandite, nous avons observé l’influence des amines sur la morphologie de l’ettringite. Dans la littérature, il semblerait qu’aucune étude ne traite de l’impact de l’une des deux amines sur la structure cristallographique de l’ettringite. Néanmoins, Y. Yaphary et al. [72] montrent en se basant sur une simulation atomistique, que la TEA réagit avec l’ion $Al(OH)_4^-$ en solution pour former un complexe avec l’aluminium (noté $(OH)Al(OCH_2CH_2)_3N$) pour ensuite former ce que les auteurs appellent de la « TEA-ettringite ». Les auteurs expliquent que la TEA agit comme un réactif limitant :

- Lorsque la TEA est disponible en solution, la TEA-ettringite se forme.
- Lorsque la TEA est consommée, l’ettringite conventionnelle se forme.

Cela n’a pas été étudié par les auteurs mais cette TEA-ettringite pourrait avoir une influence sur le signal en DRX. Nous avons donc étudié l’impact de la TEA sur de l’ettringite synthétique.

L'ettringite synthétisée dans de l'eau ultra pure est sous forme d'aiguille (cf. Figure 5.29) comme la morphologie parfois observée dans les ciments Portland. Cette morphologie ne paraît pas modifiée en présence de TEA. En revanche, les aiguilles observées sont plus fines (longueurs similaires mais largeurs plus faibles). Le rapport longueur sur épaisseur (noté L/l) des deux types d'ettringite formés a été calculé à partir d'une moyenne sur 20 aiguilles. Il en ressort que le rapport L/l de l'ettringite synthétisée sans TEA est de $16,9 \pm 5,8$ contre $20,3 \pm 6,2$ pour l'ettringite synthétisée avec TEA. Les aiguilles ne sont pas simplement plus petites, elles sont également plus longues et plus fines qu'en l'absence de TEA, conduisant à une surface spécifique plus élevée : $5,6 \pm 0,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'ettringite sans TEA contre $7,3 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'ettringite avec TEA.

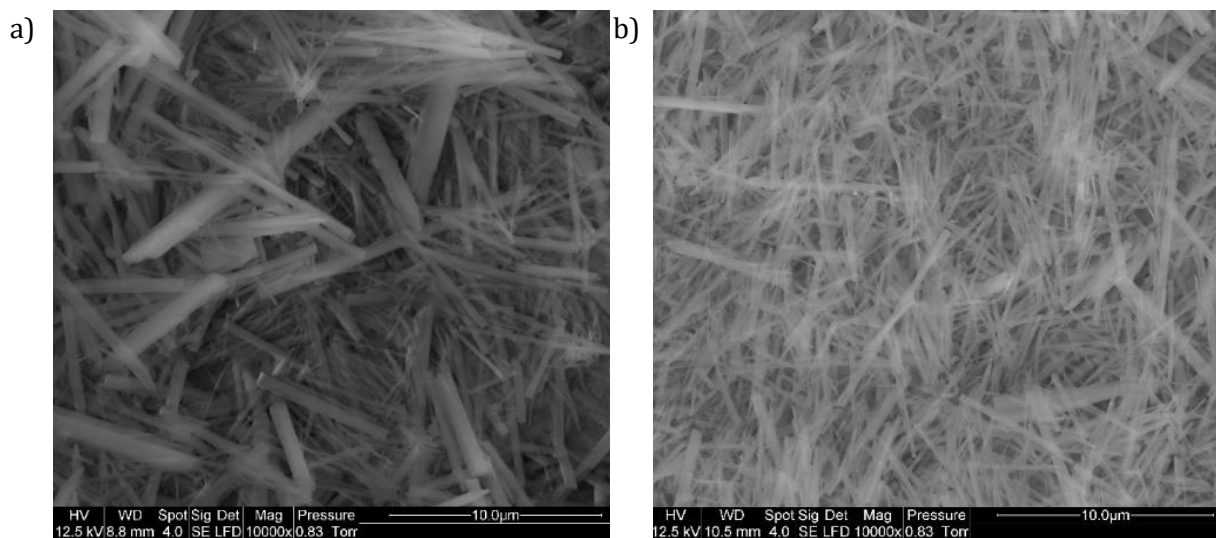


Figure 5.29 – Micrographies d'ettringite synthétisée dans de l'eau ultra pure a) sans et b) avec addition de TEA (24 mmol/L) dans le milieu réactionnel

Comme pour la portlandite précédemment, l'ettringite synthétisée en présence de TEA conduit à des tailles de cristallites plus petites causant ainsi des pics plus larges et de plus faibles intensités sur le diffractogramme (cf. Figure 5.30). Toutefois, le signal étant relativement intense, cela ne devrait pas avoir d'influence sur l'intensité mesurée.

La TEA et la DEIPA ayant des structures chimiques similaires, nous supposons que ces hypothèses seraient également valables pour la DEIPA qui présente les mêmes effets que la TEA de façon moins prononcée et sans inversion de pic visible sur le flux de chaleur. Néanmoins cela reste une perspective à vérifier expérimentalement.

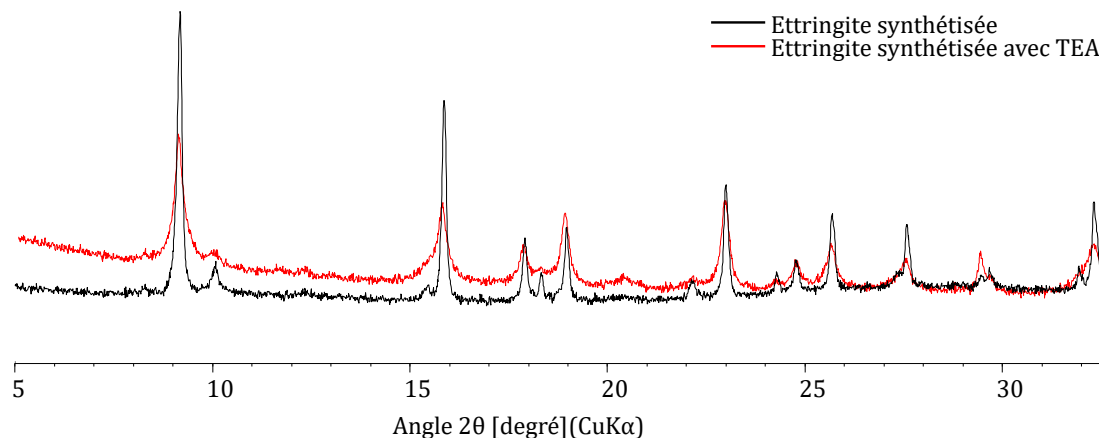


Figure 5.30 – Diffractogrammes d’ettringite synthétisée dans de l’eau ultra pure sans et avec TEA

Les deux amines semblent donc favoriser la précipitation d’ettringite, comme décrit par Y. Yaphary et al. [72] avec la TEA, ainsi que la dissolution des aluminates de calcium. Cependant, sur la base de nos expériences, nous ne pouvons pas valider l’hypothèse de la formation de phases organo-minérales telles que la TEA-ettringite proposée par les auteurs.

Dans la partie portant sur la dissolution des aluminates de calcium (cf. partie III.2 page 230), il avait été identifié une dissolution plus importante du C_4AF en présence d’amines avec également la présence de fer dans la solution interstitielle à 10 minutes d’hydratation (cf. partie II page 218), suggérant une dissolution puis une précipitation du fer. Selon E. Gartner et al. [77] « une grande partie du fer libéré par la dissolution du C_4AF reste sous forme de gel extrêmement insoluble » Ce fer est généralement présent, d’après la modélisation thermodynamique, sous forme d’hydroxyde FH_3 . Cependant, les quantités précipitées sont trop faibles pour pouvoir être visibles par DRX. En effet, 1 %m de C_4AF dissous ne peut former que 0,4 %m de FH_3 .

Les effets des deux amines observés sur la précipitation à 30 minutes ont été schématisés en Figure 5.15. Certaines observations telles que l’adsorption sur la portlandite [6] et la modification de la morphologie sur les cristaux d’ettringite et de portlandite ont uniquement été constatés pour la TEA. La structure moléculaire des deux amines étant proches et leurs effets sur l’hydratation étant similaires, nous supposons qu’il en est de même pour la DEIPA.

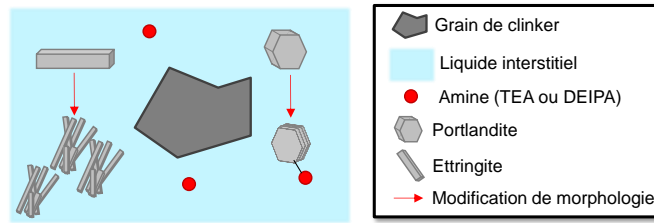


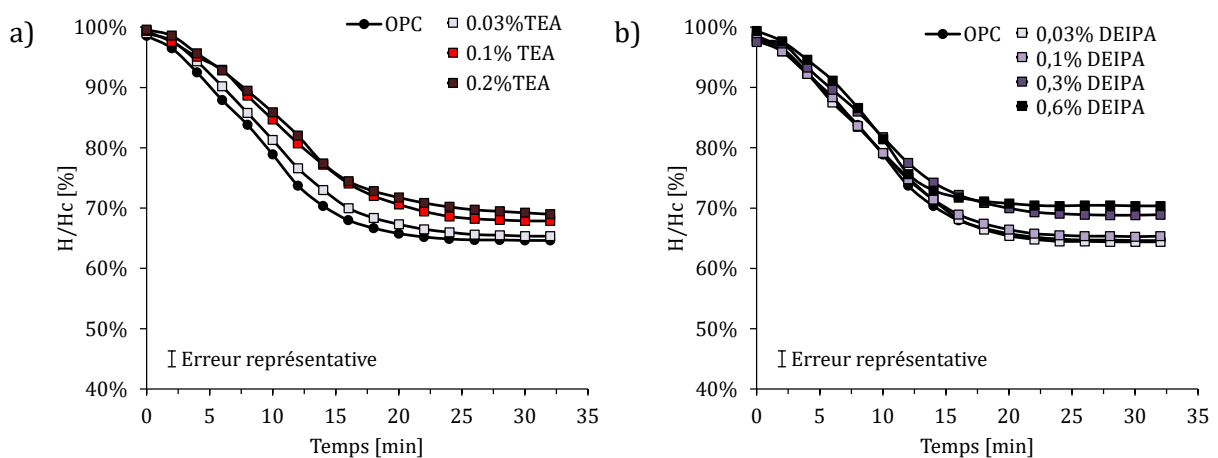
Figure 5.31 – Schéma des effets identifiés de la TEA et supposés pour la DEIPA sur la précipitation à 30 minutes d'hydratation

Dans la même logique que dans le Chapitre 4, nous avons considéré les conséquences de l'ajout d'amines sur la stabilité physicochimique des pâtes cimentaires.

IV.3. Effets sur la stabilité physicochimique

L'impact de la TEA et de la DEIPA a été évalué sur la stabilité physicochimique des pâtes cimentaires ainsi que sur celle des pâtes d'additions minérales seules (réalisées dans du liquide interstitiel synthétique, cf. Chapitre 2 partie II.2.1 page 91) légèrement diluées.

Les résultats précédemment présentés (cf. partie IV.1 et IV.2) montrent davantage d'hydrates formés en présence d'amines (davantage d'ettringite ou d'amorphe selon les systèmes). Cet apport en hydrates en présence d'amines contribue à la stabilisation du système car ce sont des fines particules et qu'elles contribuent à l'effet de prise du ciment. Cela explique l'effet stabilisant observé pour les deux molécules (cf. Figure 5.32). Néanmoins les quantifications DRX ne permettent pas de détecter des écarts entre la TEA et la DEIPA à 30 minutes d'hydratation. Les teneurs en hydrates quantifiés paraissent équivalentes alors que les chaleurs cumulées et les stabilités physicochimiques différencient l'influence des deux amines.



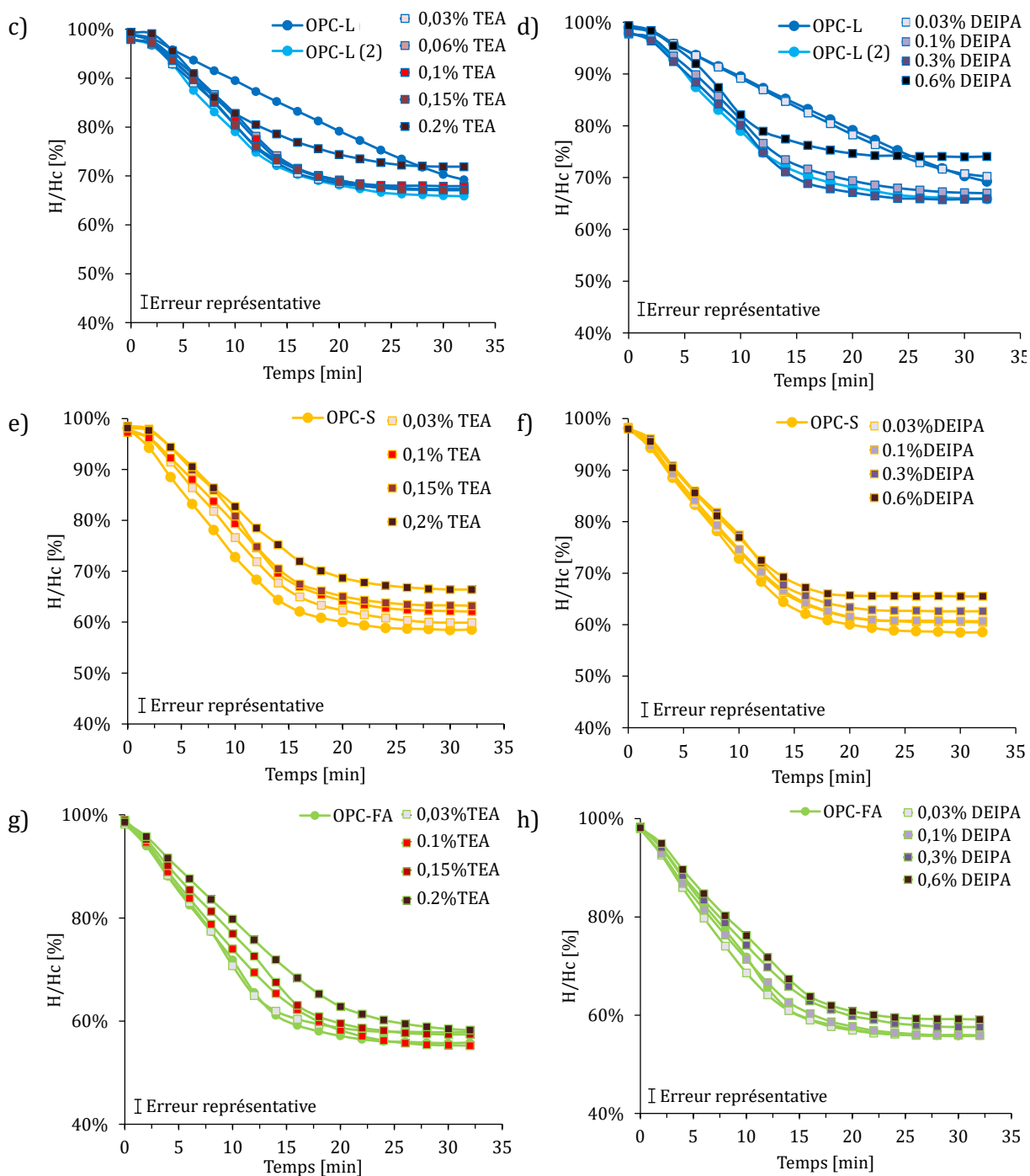


Figure 5.32 – Evolution de la hauteur des sédiments en fonction du temps sur les pâtes de ciment OPC (a et b), OPC-L (c et d), OPC-S (e et f) et OPC-FA (g et h) en présence de TEA (a, c, e et g) et DEIPA (b, d, f et h) à différents dosages

Les résultats obtenus pour les quatre ciments à différents dosages en TEA et DEIPA, en Figure 5.32, montrent que, quel que soit le système considéré, une augmentation de la stabilité est observée lorsque le dosage en amine augmente. L'effet est beaucoup plus marqué en présence de TEA où le dosage maximal étudié est de 0,2 %m, alors qu'il doit être de 0,6 %m en DEIPA pour pouvoir observer des modifications similaires.

Ces augmentations de stabilité coïncident avec l'impact des amines observé sur les flux de chaleur. Plus l'impact sur la réactivité semble élevé (allongement de période d'induction, échange de pic) plus la stabilité augmente (cf. partie I page 159). Il paraît donc y avoir un lien entre l'effet de ces molécules sur la stabilité physicochimique et celui sur la réactivité. Cette hypothèse nécessite toutefois d'être vérifiée sur tous les systèmes cimentaires par des mesures du flux de chaleur au microcalorimètre en in-situ durant les 30 premières minutes d'hydratation. En effet, il faut noter que les études de stabilité physicochimique et de quantification des teneurs en hydrates ont été réalisées à des échéances de temps comparables (jusqu'à 30 min d'hydratation) alors que celles des cinétiques d'hydratation ont été réalisées à partir d'une heure d'hydratation.

L'OPC-FA, par exemple, illustre parfaitement les similitudes obtenues par les deux techniques (évolution de la stabilité physicochimique et du flux de chaleur). En effet, il semble être le ciment composé le moins impacté sur le flux de chaleur et également le système dont la stabilité physicochimique est la moins modifiée en présence d'amines. L'effet de la TEA et de la DEIPA sur la stabilité physicochimique semble donc majoritairement provenir d'un effet indirect de leur impact sur la réactivité. Par ailleurs, M. Jachiet [1], qui avait obtenu des résultats similaires en présence de TEA et de DEIPA sur un OPC, avance l'hypothèse que cet effet stabilisant puisse provenir d'un effet dispersant en solution de la part des deux amines. Cependant, tous nos systèmes ne permettent pas de vérifier cette hypothèse, notamment les résultats obtenus sur les additions minérales seules, peu ou non réactives. La Figure 5.33 montre que la TEA et la DEIPA ont globalement peu d'impact sur la stabilité physicochimique des pâtes d'additions minérales seules. Si un effet dispersant existe, il ne s'observe donc que sur des systèmes réactifs contenant de l'OPC.

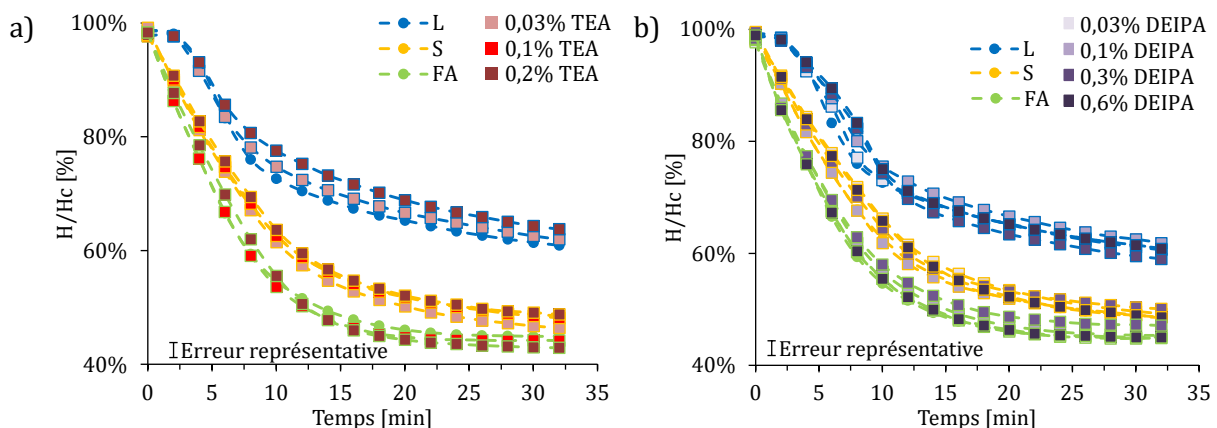


Figure 5.33 – Evolution de la hauteur des sédiments en fonction du temps sur les pâtes constituées uniquement d'additions minérales L (calcaire), S (laitier) et FA (cendre volante) dans un liquide interstitiel synthétique en présence de a) TEA et b) DEIPA à différents dosages

Pour l'OPC-L (cf. Figure 5.32-c et d) les résultats sont légèrement différents des autres ciments. En considérant les deux comportements possibles de ce système (cf. Chapitre 4 partie IV.2 page 170 et Annexe I), notés OPC-L et OPC-L (2), les amines permettent d'augmenter la stabilité aux hauts dosages (à 0,2 %m de TEA et 0,6 %m de DEIPA). La stabilité est également très impactée par le fort taux de fines présent dans le calcaire, paramètre qui semble être prépondérant sur les effets des molécules à bas dosages, où les stabilités ne paraissent pas modifiées.

Globalement, la stabilité semble donc majoritairement liée à la réactivité des ciments, provenant d'une précipitation d'hydrates plus importante qui crée de fines particules et qui contribue à la stabilité.

Cela pose encore une fois la question de savoir si les molécules agissent en surface (adsorption) ou en solution, point abordé dans la partie suivante.

V. Consommation des amines au cours de l'hydratation

Dans la suite, la teneur en amine de la solution interstitielle a été mesurée afin de connaître la quantité consommée par adsorption ou formation de phases organo-minérales.

La consommation des amines a été déterminée à partir de la différence entre la concentration en amine initiale dans l'eau de gâchage, avant mélange avec la poudre, et la concentration en amine présente dans le liquide interstitiel extrait de la pâte cimentaire.

La Figure 5.34 représente les quantités d'amines adsorbées, normalisées par rapport à la surface BET de chaque poudre de ciment hydraté, ainsi que les quantités d'amines mesurées en solution. Toutefois, l'erreur représentative obtenue (écart-type sur quatre reproductibilités du système OPC non adjuvanté) pour les mesures de surface spécifique BET (cf. en Annexe M) est assez importante. C'est pourquoi la représentation de l'adsorption en fonction de la surface a une erreur représentative plus élevée que la concentration en molécule dans le liquide interstitiel, limitant l'observation de certaines tendances en lien avec le dosage en amines.

La consommation d'amines a tout d'abord été observée à très court terme (10 min) afin d'être comparée aux teneurs en hydrates précipités sur la première demi-heure. Puis elle a été étudiée à 1 h et 2h30.

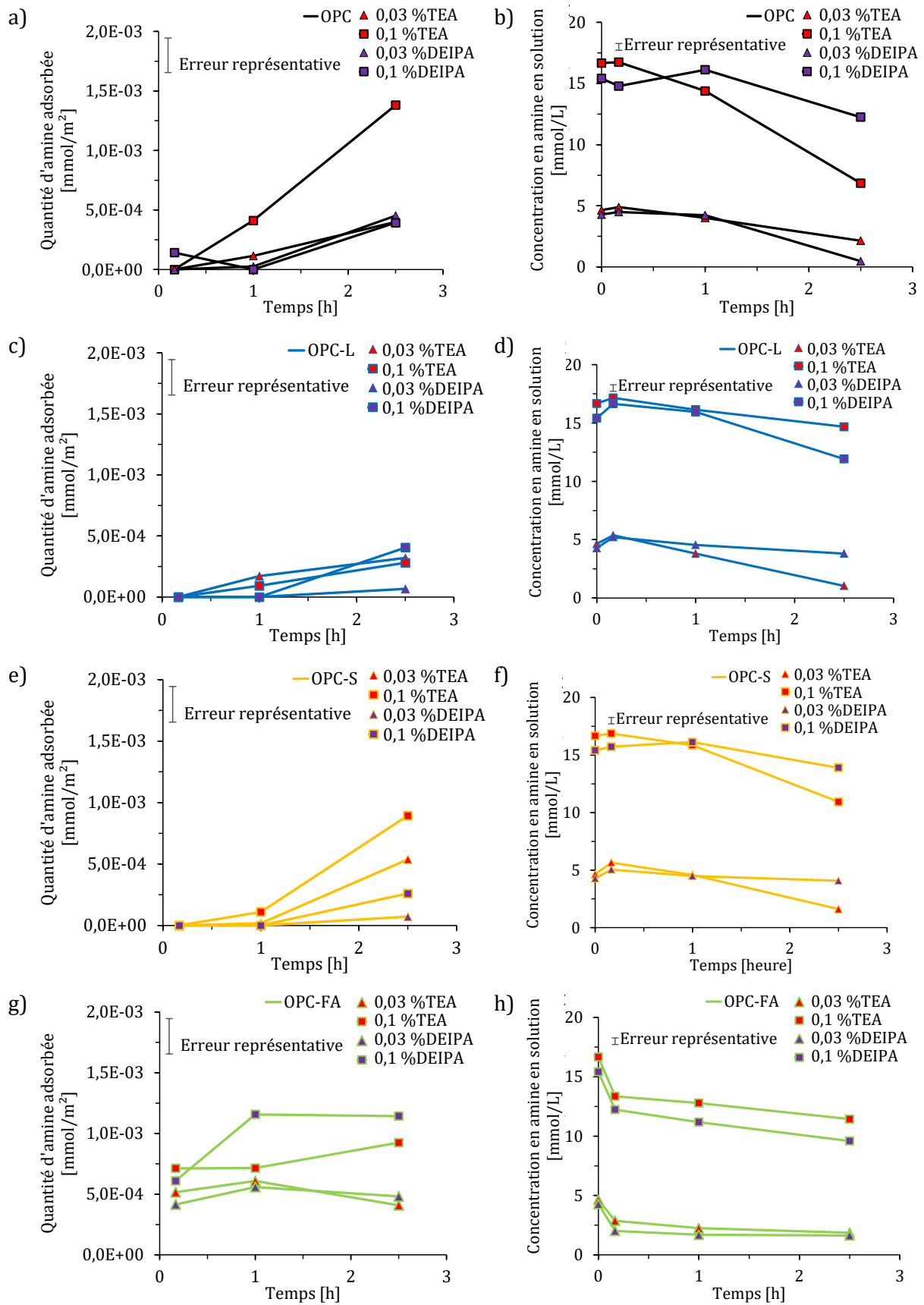


Figure 5.34 – Comparaison des quantités adsorbées (a, c, e et g) de TEA et de DEIPA à 0,03 et 0,1 %m dans les ciments OPC (a et b), OPC-L (c et d), OPC-S (e et f) et OPC-FA (g et h) par rapport aux concentrations présentes dans le liquide interstitiel extrait (b, d, f et h)

V.1. Consommation à 10 minutes

Sur la première demi-heure, nous n'observons pas de variations importantes dans les quantités d'amines consommées hormis pour le système OPC-FA. Les amines vont donc agir principalement en solution durant cette période avec la formation de complexes.

Dans le cas de l'OPC-FA, une certaine quantité semble être consommée dès les premières minutes par la cendre volante. L'étude de l'adsorption de la TEA et de la DEIPA au sein de pâtes d'additions minérales seules dans un liquide interstitiel synthétique confirme cette hypothèse (cf. Figure 5.35). Il y a bien une affinité des deux amines pour la cendre volante. Aucune adsorption n'est mesurée sur le calcaire et le laitier.

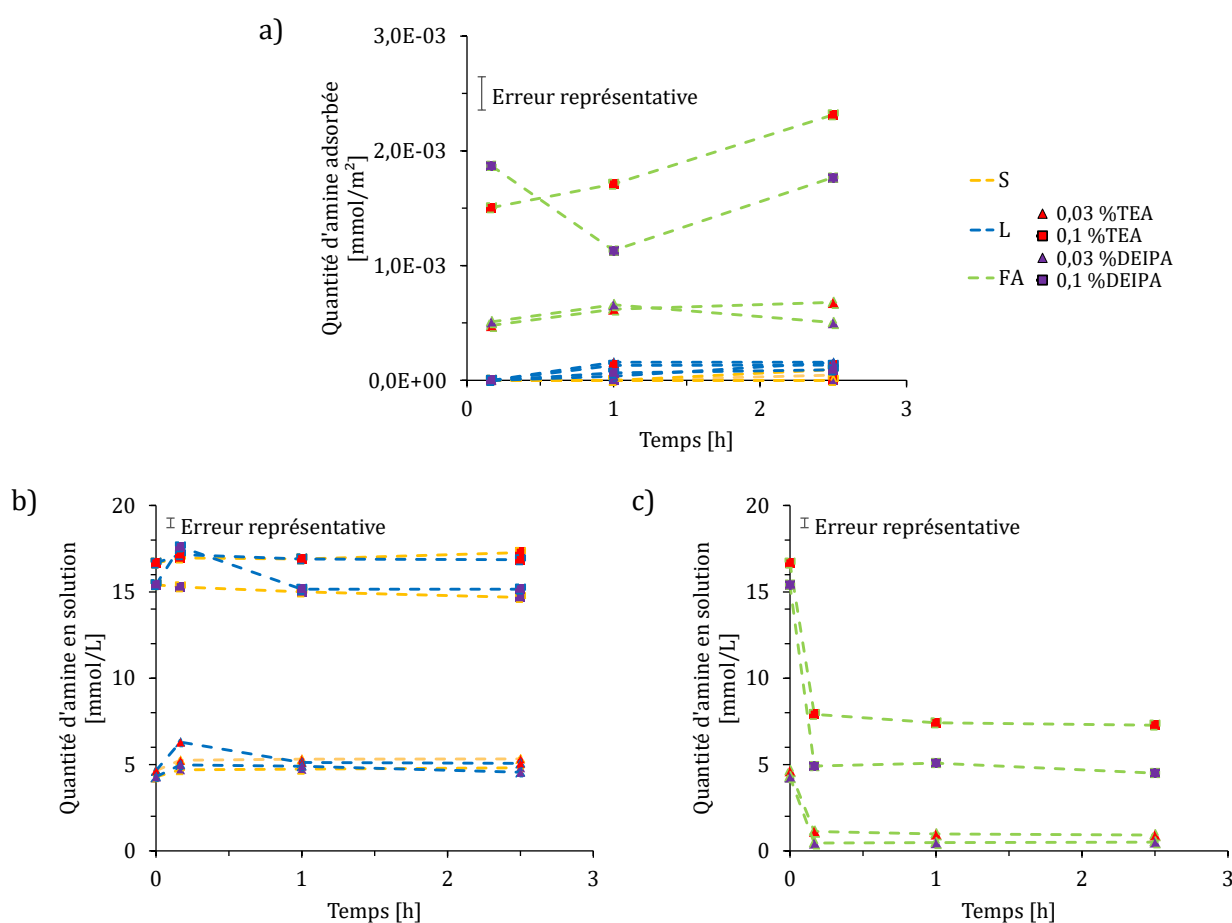


Figure 5.35 – Comparaison des quantités adsorbées (a) de TEA et de DEIPA à 0,03 et 0,1 %m dans les pâtes d'additions minérales seules de calcaire (L), laitier (S) et cendre volante (FA) par rapport aux concentrations présentes dans le liquide interstitiel (b et c)

Cette adsorption sur la cendre volante pourrait provenir de la cendre volante elle-même ou provenir de sa contribution hydraulique. En effet, il a été identifié précédemment (cf. Chapitre 4) que la cendre volante étudiée a une réactivité hydraulique à très court terme due à sa faible teneur en chaux. L'analyse de la composition du liquide interstitiel synthétique de la pâte de

endre volante montrait par ailleurs une concentration en calcium d'environ 21 mmol/L (cf. Annexe M) ce qui laissait fortement suggérer une saturation en portlandite. C'est ce même hydrate qui semble également être responsable de l'adsorption des deux molécules dans les ciments, d'après les résultats de J.P. Perez [6]. Cette consommation de la TEA et de la DEIPA pourrait expliquer la sensibilité moins importante du système OPC-FA par rapport à l'introduction d'amines sur les données de flux de chaleur (cf. partie I page 159) et de stabilité physicochimique (cf. partie IV.3 page 243).

Dans la littérature, J.P. Perez [6] a également étudié l'adsorption de la TEA sur de l'ettringite synthétique mais a constaté une adsorption uniquement sur la portlandite. Nous avons pu vérifier ce point dans le cas de l'ettringite synthétique (cf. Tableau 5.2). Il n'y a pas eu de consommation en TEA lors de la synthèse d'ettringite. La TEA ne semble donc pas s'adsorber sur cet hydrate ni être incluse dans la structure d'un potentiel organo-minéral avec cet hydrate.

Tableau 5.2 – Concentration en TEA avant et après synthèse d'ettringite synthétique

Concentration initiale en TEA calculée [ppm]	Concentration en TEA mesurée après synthèse d'ettringite [ppm]
3580	3700 ± 31

Il a été vu précédemment que les deux amines augmentaient à 30 minutes les teneurs en ettringite (cf. partie IV.2 page 238). Si la TEA et la DEIPA ne sont effectivement pas consommées par cet hydrate lors de l'hydratation du ciment, les deux amines favoriseraient alors sa précipitation en augmentant la dissolution des aluminates de calcium par la formation de complexes. Ces derniers se dissocieraient lors de la précipitation d'ettringite permettant aux amines de ne pas être consommées. Gartner et al. [177] parlent notamment d'un effet de « diffusion facilitators » pour la TEA et la TIPA. L'effet des amines sur la réactivité des aluminates de calcium semble donc être effectif lorsque celles-ci sont en solution.

V.2. Consommation à 1h et 2h30

Les quatre ciments étudiés présentent une consommation en amines qui augmente au cours du temps d'hydratation (cf. Figure 5.34). Cette consommation semble donc liée à la réactivité des systèmes.

Il apparaît que la TEA s'adsorbe de façon comparable à la DEIPA jusqu'à 1 heure d'hydratation puis de façon plus importante à 2h30, dans les cas de l'OPC, l'OPC-L à 0,03 %m d'amines et l'OPC-S. Cela pourrait provenir de :

- Une meilleure affinité de la TEA vis-à-vis de ces surfaces d'hydrates,
- Une meilleure stabilité de la DEIPA en solution notamment par des phénomènes de complexation,
- Une teneur en hydrates plus importantes en présence de TEA.

Les différences de structure moléculaire des deux amines pourraient expliquer ces comportements différents. La DEIPA possède un groupement méthyle supplémentaire (cf. Figure 5.36) ayant un effet inductif donneur. Cet effet augmente la densité électronique sur l'oxygène le plus proche, pouvant renforcer la chélation lors de la complexation. La présence de ce groupement pourrait également diminuer la cinétique de complexation [178]. Cet écart de cinétique serait d'autant plus important dans les systèmes cimentaires où la réactivité est plus exothermique en présence de TEA que de DEIPA (cf. partie I page 159). Cependant, dans les liquides interstitiels de ciments, la DEIPA semble former plus de complexes en solution que la TEA à 10 minutes (concentrations en silicium, aluminium et fer plus élevées en présence de DEIPA, cf. partie II page 218). L'hypothèse d'une cinétique de complexation plus lente pour la DEIPA ne paraît donc pas vérifiée. Toutefois, cela pourrait provenir d'une cinétique de précipitation plus lente en présence de DEIPA. Les teneurs en hydrates précipités quantifiées à 30 minutes sont trop faibles du point de vue de l'erreur représentative pour pouvoir distinguer des tendances. Toutefois, les résultats qualitatifs et quantitatifs obtenus par ATG pour les teneurs respectives en ettringite et en portlandite présentent systématiquement des teneurs en hydrates équivalentes pour les deux amines ou supérieures en présence de TEA (cf. partie IV page 234).

Les pKa très proches des deux amines (7,5 pour la TEA et 7,7 pour la DEIPA, déterminés expérimentalement par titrage pH-métrique) ainsi que le peu d'éléments présents dans la littérature ne nous permettent pas d'apporter des explications plus avancées. Les hypothèses énoncées (cinétiques de complexation et de précipitation) sont des perspectives qu'il serait intéressant d'étudier afin d'apporter des éléments de réponse.

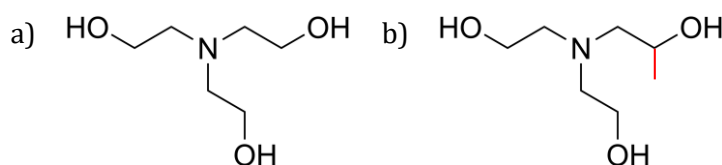


Figure 5.36 – Représentation de a) la TEA et de b) la DEIPA avec le groupement méthyle de la DEIPA en rouge

Par ailleurs, l'OPC-FA et l'OPC-L à 0,1 % d'amines, ne présentent pas de consommation supérieure en TEA à 2h30. Pour l'OPC-FA la consommation des deux molécules est similaire jusqu'à 2h30. Cela pourrait être expliqué par la période d'induction de ce système qui est

fortement rallongée par l'effet de la cendre volante (cf. Chapitre 4 partie I page 159). L'hydratation n'est pas assez avancée contrairement aux autres systèmes pour voir un écart entre les effets des amines. Ce résultat montre encore le lien entre la réactivité et la consommation d'amines. Cette hypothèse est également observée pour le second cas particulier, l'OPC-L à 0,1 %m d'amines. Pour l'OPC-L à 0,1 %m d'amines la consommation en DEIPA est plus importante qu'en TEA à 2h30. A ce dosage, l'OPC-L a passé son dosage critique en TEA. La réactivité de ce système est très différente et présente une inversion de pic avec un fort rallongement de la période d'induction. Nous pouvons supposer que la consommation des amines serait liée à la réactivité des silicates de calcium, avec notamment l'adsorption sur la portlandite de la TEA identifiée par J.P. Perez [6].

C'est dans le système où elle est le moins consommée que la TEA a le plus d'effet sur l'hydratation. Encore une fois, l'effet des molécules sur l'hydratation semble lié à leur concentration disponible en solution.

Ainsi, une consommation des amines a été observée lors de l'hydratation (clairement visible à partir d'une heure d'hydratation, cf. Figure 5.37). Cela est dû à une adsorption sur certaines phases anhydres ou hydratées. Sur de la portlandite synthétique, J. P. Perez [6] observe un équilibre d'adsorption de la TEA à partir d'environ 3 heures. Z. Lu et al. [74] et V. Ramachandran [179] supposent qu'un cation complexé avec la TEA (le complexe TEA-Ca²⁺, d'après Z. Lu et al. [74]) se positionnerait à la surface des silicates de calcium bloquant ainsi leur hydratation. Ainsi, la TEA pourrait peut-être se retrouver également adsorbée sur les phases anhydres des silicates de calcium. Cependant, cela n'a pas été démontré expérimentalement par les auteurs.

En perspective, il serait intéressant de pouvoir compléter nos résultats par des mesures d'adsorption sur d'autres hydrates synthétiques (C-S-H, AFm, C-A-S-H) afin d'identifier lesquels contribuent à la consommation des deux amines ainsi que sur de l'alite ou de la bélite seule afin de vérifier l'hypothèse de Z. Lu et al. [74].

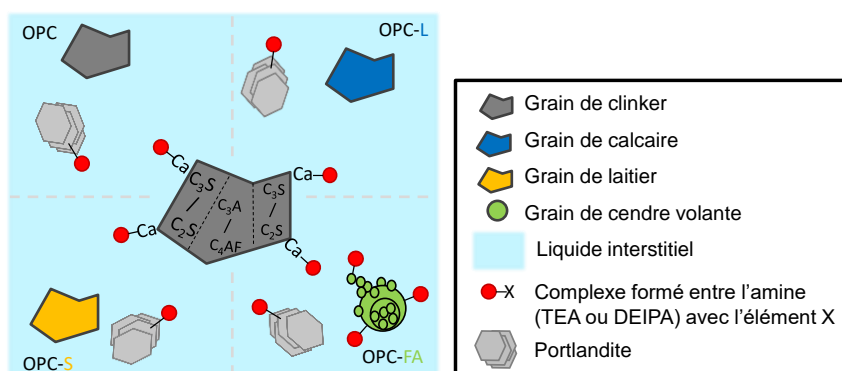


Figure 5.37 - Schéma récapitulatif des résultats d'adsorption obtenus et complétés par les résultats de J. Perez [6] et l'hypothèse de Z. Lu et al. [74].

Dans la partie suivante, nous nous sommes intéressés aux conséquences de la présence de ces amines à plus long terme.

VI. Conséquences à plus long terme

Pour suivre les conséquences des deux molécules à plus long terme, la cinétique d'hydratation a été étudiée par l'étude du flux de chaleur et l'évolution des teneurs en hydrates et en anhydres quantifiés par DRX. Les conséquences ont ensuite été évaluées sur les performances mécaniques.

VI.1. Modifications de la cinétique d'hydratation jusqu'à 40 heures

VI.1.1. Effets de la TEA

La cinétique d'hydratation a été étudiée à différents dosages de 0,01 à 0,3 %m en TEA. Les flux de chaleur obtenus ainsi que les chaleurs cumulées sont présentés en Figure 5.38.

Pour tous les ciments avec un dosage en TEA en dessous du seuil critique (jusqu'à 0,06 %m pour l'OPC-L et 0,1 %m pour les autres ciments), une augmentation de l'intensité du pic principal est observée. Cette augmentation d'intensité correspond à l'avancement du pic des aluminates de calcium qui se superpose alors à celui des silicates de calcium, induisant une augmentation de l'intensité du pic principal. Cela est clairement visible sur le système OPC-FA où le pic caractéristique des aluminates de calcium se distingue plus facilement de celui des silicates de calcium.

Au-delà du seuil critique, la période d'induction est fortement rallongée causant un retard important sur l'hydratation des silicates de calcium. Le pic caractéristique des aluminates de calcium ne semble pas apparaître sur le flux de chaleur. Comme observé sur l'OPC -L à 0,1 %m de TEA (cf. Figure 5.2 page 212), le pic des aluminates de calcium est très avancé et apparaît juste après le pic de dissolution, à environ 15 minutes d'hydratation. Nous supposons qu'il en est de même pour les autres ciments au-delà du seuil critique.

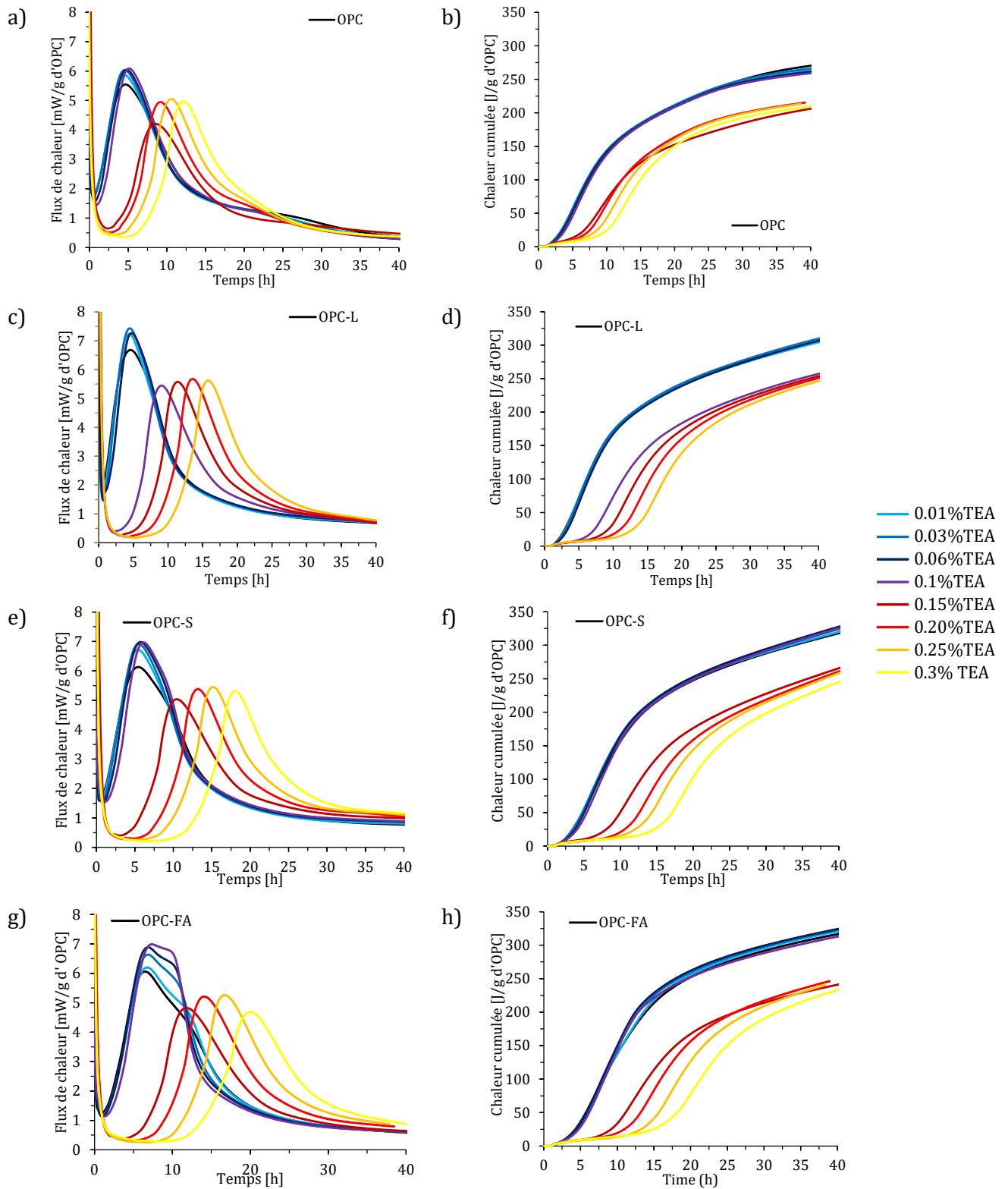


Figure 5.38 – Suivi de la cinétique d'hydratation de l'OPC (a et b), de l'OPC-L (c et d), de l'OPC-S (e et f) et de l'OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) à différents dosages en TEA jusqu'à 40 heures

La TEA conduisant à une précipitation d'ettringite plus élevée à très jeune âge, nous supposons que cette précipitation plus importante d'ettringite conduirait plus rapidement à une déplétion en sulfate et donc un à un avancement du pic caractéristique des aluminates de calcium.

Selon M. Jachiet [1], la dissolution des sulfates de calcium serait favorisée cinétiquement, en présence de TEA et de DEIPA, et la réactivité du système cimentaire deviendrait similaire à celle d'un système sous-sulfaté. E. Gartner et al. [177] ainsi que Z. Lu et al. [74] constatent effectivement une diminution de la teneur en ions sulfate en solution avec la TEA, à environ 6 heures d'hydratation pour Z. Lu et al., ce qui correspond au pic caractéristique des aluminates de calcium, et à partir d'un jour pour E. Gartner et al. [177] qui ont étudié des pâtes cimentaires avec un rapport eau sur ciment (E/C) de 6. Cependant, comme M. Jachiet [1], nous n'avons observé aucune modification de la concentration en ions sulfate dans les liquides interstitiels de nos ciments, notamment pour l'OPC-L à 0,1 %m de TEA qui a passé son dosage critique (cf. Annexe L). M. Jachiet [1] a étudié la concentration en ions sulfate mesurée dans les liquides interstitiels d'un OPC à des dosages très élevés en TEA et DEIPA (jusqu'à 0,8 %m) sans voir aucune variation à 30 minutes d'hydratation malgré un net avancement du pic des aluminates de calcium, supposé avant la première heure d'hydratation à partir de 0,6 %m de TEA.

Concernant le retard observé sur l'hydratation des silicates de calcium, différentes hypothèses existent dans la littérature.

Selon Y. Yaphary et al. [72], l'ettringite (TEA-ettringite comprise) formée en quantité plus importante à cause de la présence de TEA recouvrirait les grains de silicates de calcium ralentissant ainsi leur hydratation. Cependant, K. Scrivener et P.L. Pratt [14] soulignent le fait que la morphologie de l'ettringite, en aiguilles hexagonales, est peu susceptible de générer une barrière suffisamment imperméable au transport des ions du liquide interstitiel jusqu'aux grains de clinker.

Selon Z. Lu et al. [74], le retard d'hydratation des silicates de calcium est à la fois dû à l'accélération de l'hydratation des aluminates de calcium par la TEA ainsi qu'un effet retard provenant directement de la TEA sur les silicates de calcium. En effet, les auteurs montrent un rallongement de la période d'induction sur l'hydratation d'alite seule en présence de TEA avec un allongement d'environ 10 heures à 0,5 %m TEA. Au même dosage en TEA (0,5 %m) pour un OPC, le pic caractéristique des silicates de calcium est retardé de 50 heures.

L'augmentation de la réactivité des phases aluminates de calcium n'est donc pas le seul facteur responsable du retard d'hydratation des silicates de calcium. Leur hydratation est retardée majoritairement par l'effet accélérateur de la TEA sur les aluminates de calcium mais également par l'effet retard direct de la TEA sur les silicates de calcium.

VI.1.2. Effets de la DEIPA

Les résultats de la cinétique d'hydratation de la DEIPA sur les quatre ciments étudiés sont regroupés en Figure 5.39.

Pour tous les ciments une augmentation de l'intensité du pic principal d'hydratation est observée en présence de DEIPA sans modification visible de la période d'induction. Pour les ciments composés, cette augmentation d'intensité provient à la fois d'un avancement du pic caractéristique des aluminates de calcium qui se superpose à celui des silicates de calcium et également d'un gain en intensité du pic des aluminates de calcium. Nous pouvons observer une inversion de pic à partir de 0,1 %m de DEIPA pour tous les ciments composés.

S. Ma et al. [20] constatent également pour un OPC à des dosages en DEIPA, allant de 0,01 et 0,1 %m, un faible rallongement de la période d'induction suivi d'une activation des aluminates de calcium avec un pic plus intense et plus précoce, avec l'augmentation du dosage en DEIPA. Ainsi la transformation de l'ettringite en AFm serait favorisée en présence de DEIPA, même sans inversion de pic. Cet effet sur l'évolution des phases AFm a été vérifié par une étude de l'assemblage de phases obtenu par quantification DRX (cf. partie VI.2 page 258).

Pour l'OPC, ces effets ne sont pas clairement visibles. Cela peut être dû au fait que les dosages en DEIPA sont trop faibles par rapport à la quantité de clinker. En effet, M. Jachiet [1] a constaté une inversion de pic sur un système OPC à partir d'un dosage à 0,4 %m alors que S. Yang et al. l'ont observée sur un ciment enrichi à 30 %m en laitier dès 0,1 %m de DEIPA.

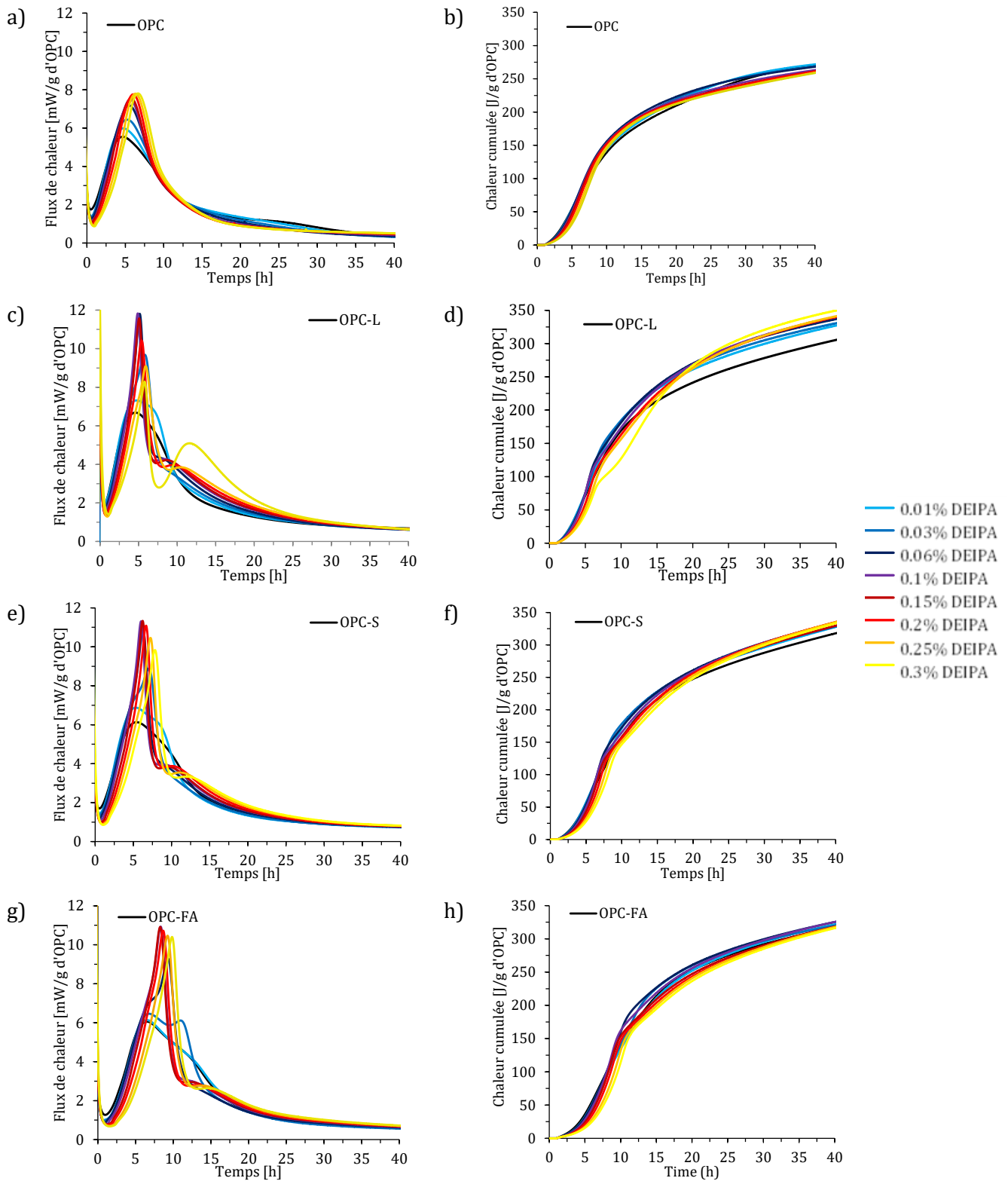


Figure 5.39 – Suivi de la cinétique d'hydratation de l'OPC (a et b), de l'OPC-L (c et d), de l'OPC-S (e et f) et de l'OPC-FA (g et h) avec le flux de chaleur (a, c, e et g) et la chaleur cumulée (b, d, f et h) à différents dosages en TEA

VI.1.3. Effets comparés des deux molécules

La comparaison des deux amines à iso-dosage (0,1 %m) en Figure 5.40 montre que la TEA et la DEIPA conduisent à des flux de chaleur très différents malgré la similitude de leur effet à court terme et de leur structure moléculaire.

La TEA conduit à un avancement important du pic des aluminates de calcium avec un retard des silicates de calcium, allongeant fortement la période d'induction après inversion des deux pics caractéristiques. La DEIPA conduit également à un avancement du pic des aluminates de calcium qui s'accompagne d'un gain en intensité avec également une inversion de pic. En revanche, l'allongement de période d'induction n'est pas clairement visible car le pic des aluminates de calcium est moins avancé qu'en présence de TEA. Cependant, le pic des silicates de calcium a une intensité plus faible en présence de DEIPA. Ces principaux résultats sont regroupés dans le Tableau 5.3.

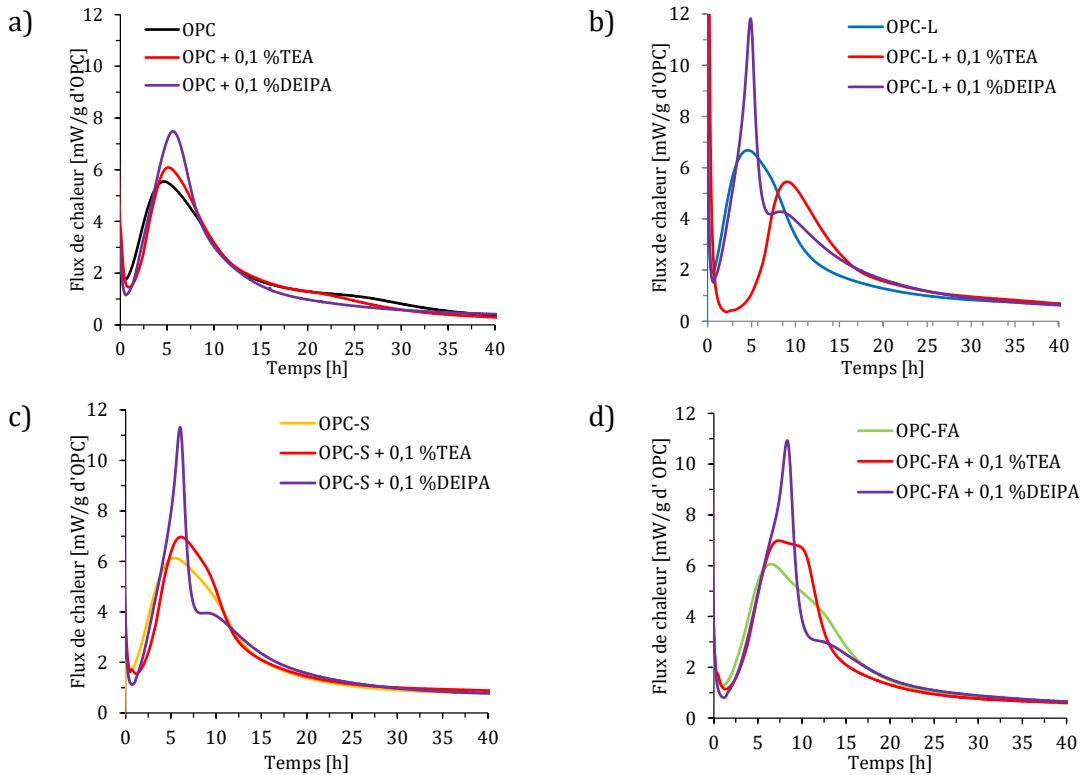


Figure 5.40 – Comparaison de l'effet de la TEA et de la DEIPA à iso-dosage (0,1 %m) sur le flux de chaleur des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA

Tableau 5.3 – Effets identifiés de la TEA et de la DEIPA sur la cinétique d’hydratation jusqu’à 40 heures d’hydratation

	TEA	DEIPA
Dissolution	Ralentissement de la cinétique de dissolution	
Induction	Allongement de la période d’induction	
Pic associé au CH	Dans la période d’induction	En fin de période d’induction
Seuil critique* <small>*Dans la gamme de dosages étudiés</small>	Oui (0,1 – 0,15 %m)	Oui (0,06 – 0,1 %m)
Pic des aluminates de calcium	Augmentation de l’intensité	
	Fortement avancé	Faiblement avancé
Pic des silicates de calcium	Fortement retardé	Faiblement retardé et diminution de l’intensité

VI.2. Impacts sur les teneurs en anhydres et en hydrates jusqu’à 90 jours

Les effets de la TEA et la DEIPA à 0,1 %m sur l’évolution des teneurs en hydrates et en anhydres des différents systèmes cimentaires ont été étudiés par quantification DRX à 30 min, 5 h, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours.

Les résultats présentés sont ceux où des effets ont pu être observés en présence de TEA ou de DEIPA. Les quantifications des phases pour lesquelles aucun impact n’a été observé sont regroupées en Annexe O.

VI.2.1. Réactivité des silicates de calcium

Les teneurs en alite et bélite ne paraissent pas impactées significativement par les deux amines aux dosages étudiés (cf. Annexe O). En revanche, il semble que les teneurs en portlandite (cf. Figure 5.41) sont plus faibles en présence de DEIPA alors que la TEA semble avoir peu d’impact. Cela semble lié à la baisse d’intensité du pic des silicates de calcium identifié en présence de DEIPA précédemment (cf. Figure 5.40).

Dans la littérature, peu d’études ont étudié l’impact des amines sur l’évolution des phases anhydres et hydratés a des échéances aussi longues. Néanmoins, M. Jachiet [1] observe, pour un OPC à 1 jour d’hydratation avec 0,2 %m de TEA et de DEIPA (avant l’inversion de pic), de plus faibles valeurs en portlandite en présence des deux amines avec un effet plus prononcé pour la DEIPA (écart par rapport à l’OPC non adjuvanté d’environ 1 %m pour la TEA et d’environ 2,5 %m pour la DEIPA). Cet effet est aussi observé sur des ciments composés, notamment par S. Yang et al. [78]. Les auteurs ont suivi la teneur en portlandite d’un ciment enrichi à 30 %m en laitier

jusqu'à 28 jours et observent une baisse d'environ 1 %m à cette échéance en présence de 0,03 %m de TEA et de DEIPA.

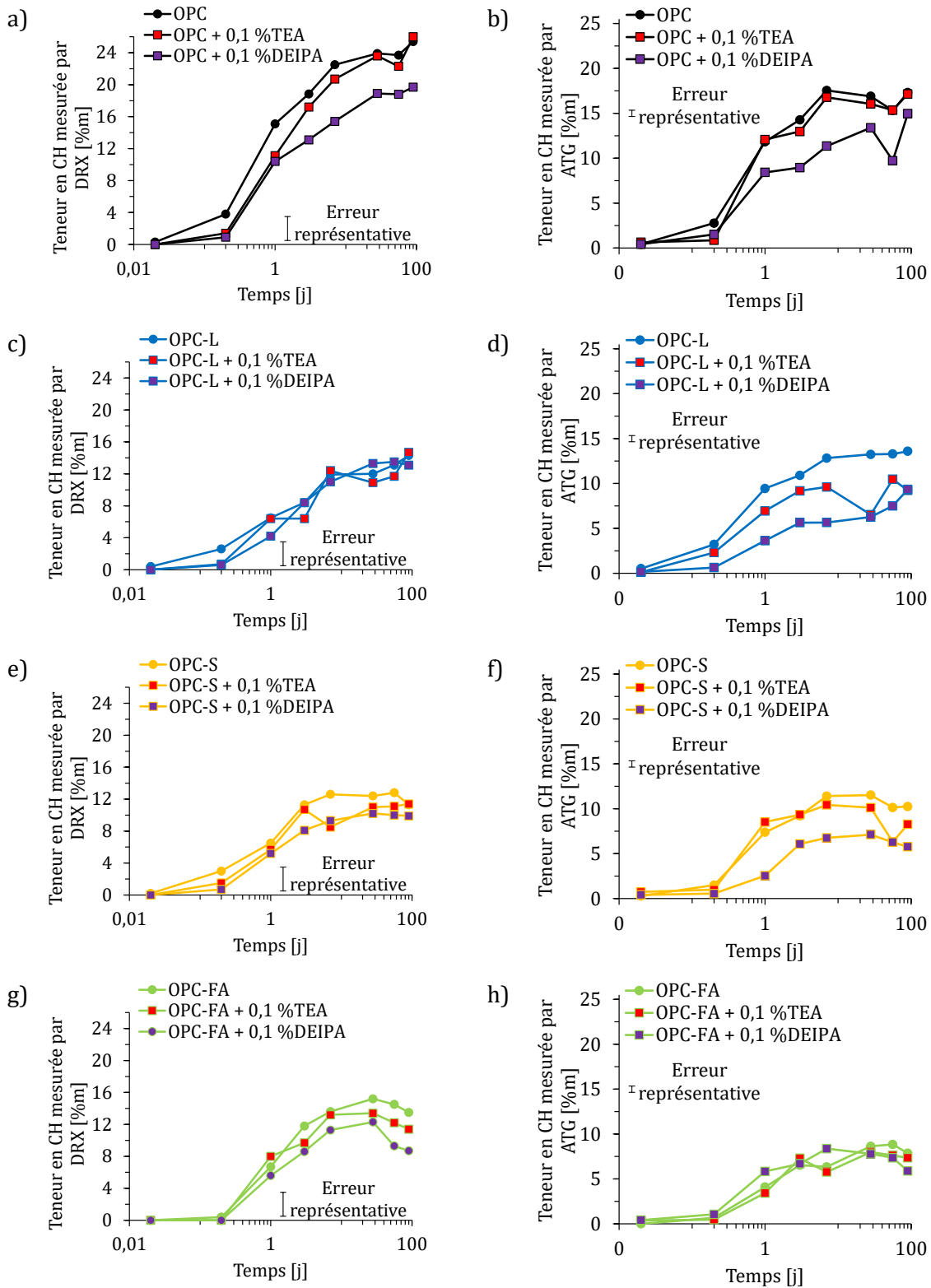


Figure 5.41 - Teneur en portlandite déterminée par quantification DRX (a, c, e et g) et ATG (b, d, f et h) des systèmes OPC (a et b), OPC-L (c et d), OPC-S (e et f) et OPC-FA (g et h) à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours

A plus long terme (à partir de 28 jours), nous pouvons observer sur les systèmes OPC-S et OPC-FA que la teneur en portlandite cesse d'augmenter, et tend même à diminuer. Cela est lié à la réactivité du laitier et de la cendre volante (cf. Chapitre 4 partie VII.2.2 page 199). En présence d'amines, cette consommation de portlandite semble accentuée uniquement pour l'OPC-S. La TEA et la DEIPA pourraient avoir un impact sur la réactivité du laitier.

Par ailleurs, aucune variation n'est visible sur les teneurs en phases amorphes à l'exception de celle de l'OPC-FA (cf. Figure 5.42). Une faible augmentation de cette teneur est visible à partir d'un jour mais semble significative à partir de 90 jours. Malheureusement, nous n'avons pas, à ces échéances, d'élément de comparaison dans la littérature sur l'étude de la teneur en phases amorphes d'un tel système en présence d'amines.

Ainsi, nous supposons qu'il s'agisse soit d'un effet lié à la réactivité pouzzolanique de la cendre volante, qui pourrait être impactée par son adsorption initiale en amines (sur la portlandite ou sur la cendre volante elle-même), soit de phases AFm mal cristallisées. La réactivité des aluminates de calcium a plus long terme a été étudiée dans la partie suivante.

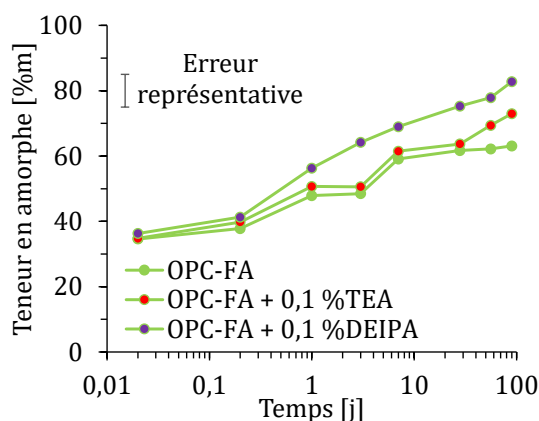


Figure 5.42 – Teneur en phases amorphes déterminée par quantification DRX de l'OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours

VI.2.2. Réactivité des aluminates de calcium

Les impacts de la TEA et de la DEIPA sur la dissolution du C_3A et du C_4AF sont visibles jusqu'à 1 jour sur le système OPC. Pour les ciments composés les écarts sont trop faibles pour être significatifs mais les tendances sont similaires (cf. Annexe 0). Après cette échéance, les teneurs sont similaires à celles du système non adjuvanté (cf. Figure 5.43). L'effet des amines sur ces deux phases anhydres n'est visible qu'à court terme (jusqu'à 1 jour). Ces résultats sont similaires à ceux de Z. Lu et al. [74] qui ont observé, sur un OPC avec 0,1 %m de TEA, un écart de dissolution du C_4AF visible jusqu'à 30 heures d'hydratation et aucun écart significatif pour le C_3A .

visible même qualitativement. Nous supposons que les phases AFm sont particulièrement mal cristallisées dans ce système et pourraient être quantifiées comme une phase amorphe. Cela paraît cohérent avec les augmentations de teneurs en phases amorphes observées en Figure 5.42 sur l'OPC-FA.

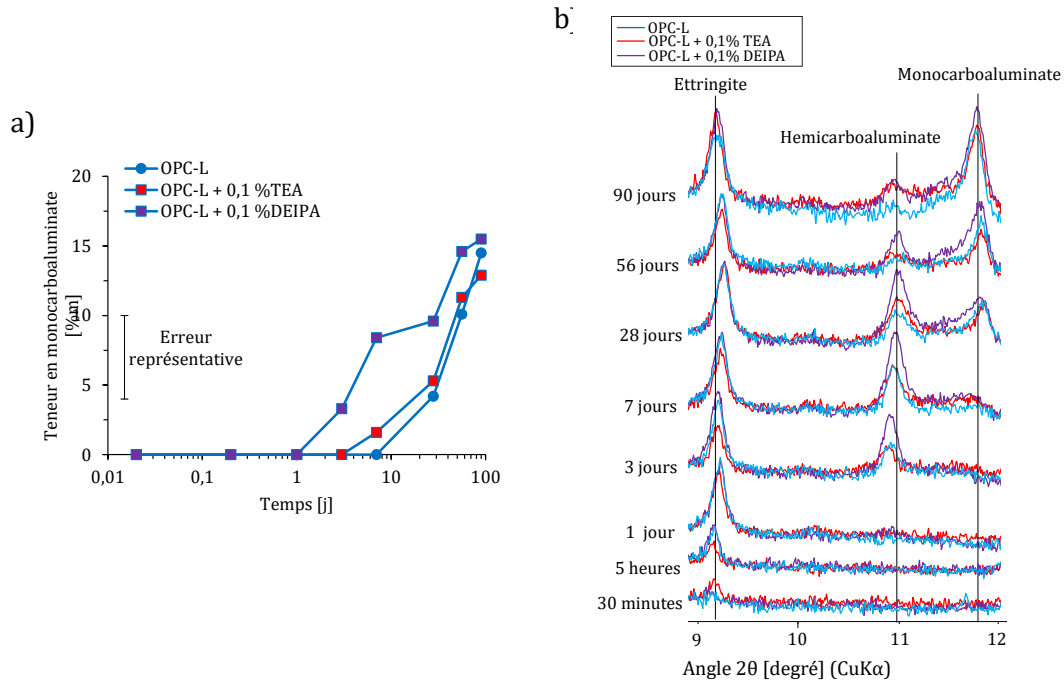


Figure 5.45 – Evolution a) quantitative en monocarboaluminate et b) qualitative de l'OPC-FA avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours

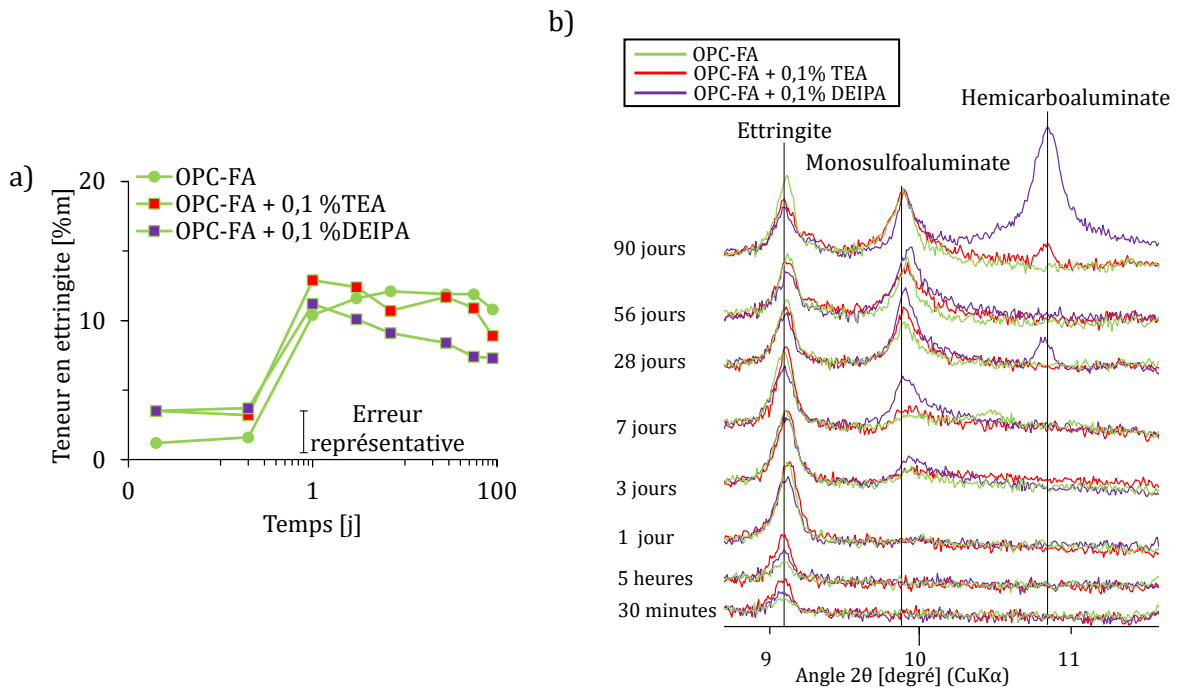


Figure 5.46 – Evolution a) quantitative de l'ettringite et b) qualitative de l'OPC-FA avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours

Comme S. Ma et al. [20], pour un OPC, nous observons une conversion de l'ettringite en phase AFm plus importante en présence de DEIPA, pour les ciments composés étudiés. Cependant cela n'est pas visible pour l'OPC-S. Nous n'avons pas les éléments nous permettant d'expliquer ce résultat. Nous supposons que cela pourrait être en lien avec l'hydratation du laitier. La DEIPA pourrait participer à l'hydratation du laitier ou être influencée par sa réactivité. Par exemple, la DEIPA pourrait être adsorbée sur des produits d'hydratation du laitier.

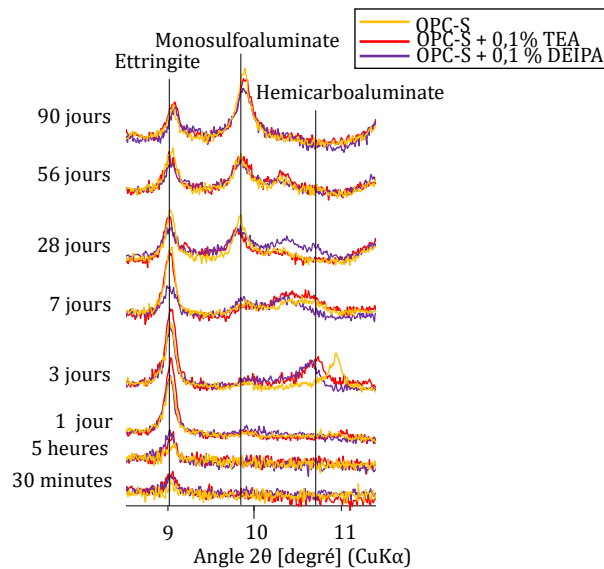


Figure 5.47 – Evolution qualitative de l'ettringite des phases AFm de l'OPC-S avec 0,1 %m de TEA et de DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours

Comme pour la réactivité des silicates de calcium, ces résultats semblent montrer un effet à court terme de la TEA (jusqu'à 1 jour) et un effet à court et plus long terme de la DEIPA (cf. Figure 5.48).

Précédemment (cf. partie V.2 partie 249) il avait été supposé que l'effet des amines sur la réactivité, et plus précisément leur effet accélérateur sur l'hydratation des aluminates de calcium, semblait lié à leur présence en solution. Aux échéances étudiées (jusqu'à 2h30), la DEIPA semblait moins consommée que la TEA ce qui pourrait peut-être expliquer son effet à plus long terme (au-delà de 24 heures). Cependant, une analyse des solutions interstitielles à plus long terme est nécessaire pour vérifier cette hypothèse.

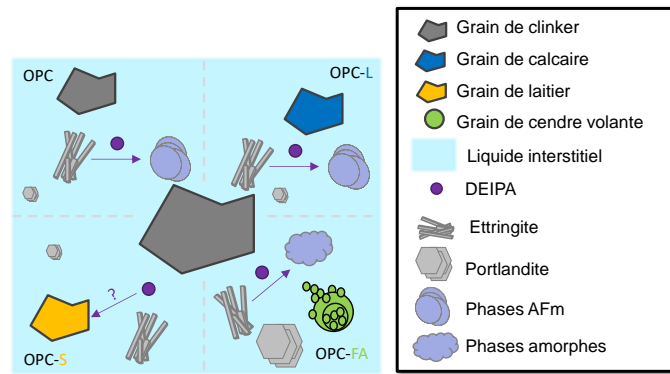


Figure 5.48 – Schéma récapitulatif des effets observés au-delà de 1 jour sur l'assemblage de phase en présence de DEIPA

La partie suivante étudie les conséquences des amines sur les propriétés mécaniques.

VI.3. Conséquences sur les performances mécaniques jusqu'à 90 jours

Les résistances mécaniques en compression ont été étudiées à l'échelle mortier à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours sur les quatre systèmes cimentaires à 0,03 et 0,1 %m d'amines (cf. Figure 5.49).

Globalement, les deux amines ont peu d'impact sur les performances mécaniques en compression de l'OPC. Elles semblent même conduire à une perte en résistance à 90 jours. Une faible augmentation est néanmoins observée à 1 jour. Les effets sont similaires sur le système OPC-L car il s'agit d'un simple effet de dilution de l'OPC (cf. Chapitre 4 partie VII.2.3 page 202). Il en est de même pour l'OPC-S et l'OPC-FA jusqu'à respectivement 28 et 56 jours.

Ces résultats sont similaires à la littérature où plusieurs auteurs observent une faible augmentation (jusqu'à 6 MPa) des résistances mécaniques en compression à jeune âge (jusqu' 3 ou 7 jours) en présence de TEA (jusqu'à 0,2 %m) pour des OPC [1], [73], [80] ou des ciments composés [78], [180] à des dosages allant jusqu'à 0,2 %m. K. Riding et al. [21] ont étudié la DEIPA à 0,02 %m sur deux ciments mélangés respectivement à 30 %m en laitier et en cendre volante et ne voient aucun écart significatif sur les résistances en compression jusqu'à 28 jours.

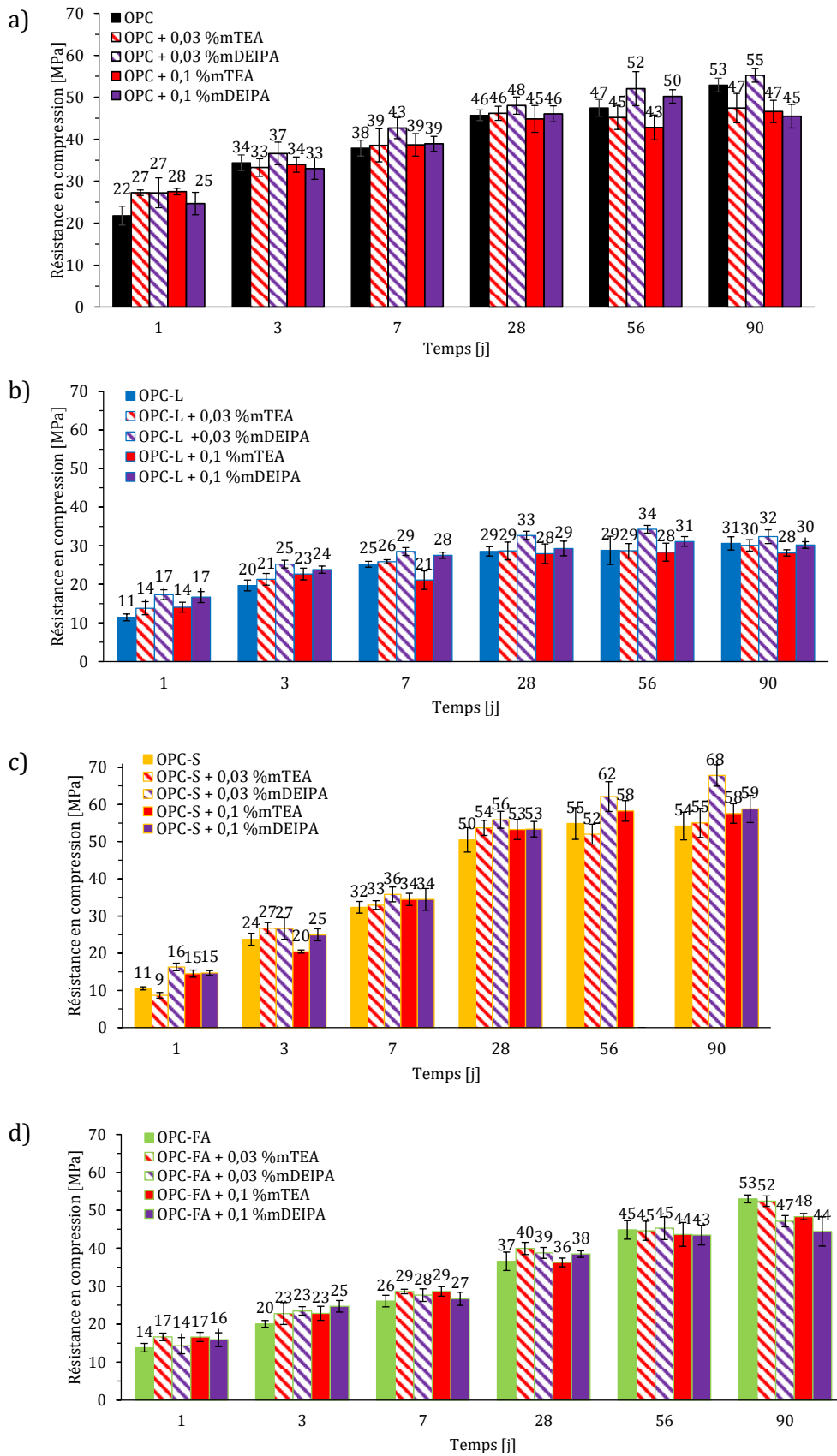


Figure 5.49 – Résistances mécaniques en compression à l'échelle mortier des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à des dosages en TEA et DEIPA de 0,03 %m et 0,1 %m à 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours d'hydratation

Toutefois, il semble qu'à plus long terme, les amines aient un effet sur les résistances en compression de l'OPC-S et de l'OPC-FA.

Pour l'OPC-S un gain significatif de résistances mécaniques en compression est visible à 0,03 %m de DEIPA (7 MPa à 56 jours et 14 MPa à 90 jours). L'effet n'étant pas visible pour l'OPC-L (ciment de référence avec une addition minérale non réactive), il peut être supposé que la molécule a également un effet sur l'hydratation du laitier. Il a notamment été vu précédemment que la DEIPA augmentait la teneur en phase AFm de tous les ciments hormis celui de l'OPC-S. Ces résultats semblent donc confirmer l'effet de la DEIPA sur la réactivité du laitier. Pour la TEA il ne semble pas y avoir d'effet dans le ciment OPC-S compte tenu des écarts-types associés aux résistances mécaniques.

Pour l'OPC-FA, une perte de résistances mécaniques est visible pour tous les systèmes adjuvantés en amines à 90 jours. L'effet est plus marqué en présence de DEIPA avec une perte de 9 MPa avec 0,1 %m d'amines contre 5 MPa avec la TEA au même dosage. Les amines paraissent impacter négativement la réactivité pouzzolanique de la cendre volante. Nous n'avons pas observé dans la littérature d'essais à aussi long terme (56 ou 90 jours) sur ce type de systèmes (OPC-FA avec TEA ou DEIPA). Nous supposons que cette perte en résistance mécanique provient d'un assemblage de phases différent (moins d'ettringite et davantage de phases amorphes) avec une cinétique et une morphologie de cristallisation différentes pouvant conduire à des écarts de porosité.

Les amines sont généralement utilisées à un dosage compris entre 0,01 et 0,05 %m par rapport au liant. Il paraît donc cohérent de voir que le dosage optimal qui se distingue à 0,03 %m de DEIPA se situe dans cet intervalle.

VII. Modes d'action identifiés de la TEA et de la DEIPA

Cette partie reprend sous forme de schéma récapitulatif (cf. Figure 5.50), les principaux modes d'action de la TEA et de la DEIPA qui ont pu être identifiés à partir des résultats obtenus dans les parties précédentes de cette étude, complétés par ceux de la littérature.

Il semble qu'en solution les amines tendent à accélérer la réactivité des aluminates de calcium et du laitier. En revanche, elles ont un effet négatif sur la réactivité des silicates de calcium, de par leur présence en surface sur les silicates de calcium [74] et l'adsorption sur la portlandite [6]. L'adsorption identifiée sur la cendre volante pourrait également influencer sa réactivité pouzzolanique et expliquer les pertes en résistances mécaniques plus importantes pour ce système à 90 jours. Cependant, nos résultats de quantification en portlandite à cette échéance (cf.

Figure 5.41 page 259) ne nous ont pas permis de distinguer d'influence significative des amines sur cette réactivité. Il serait nécessaire de compléter ces travaux avec une étude de l'assemblage de phase et de la porosité à plus long terme.

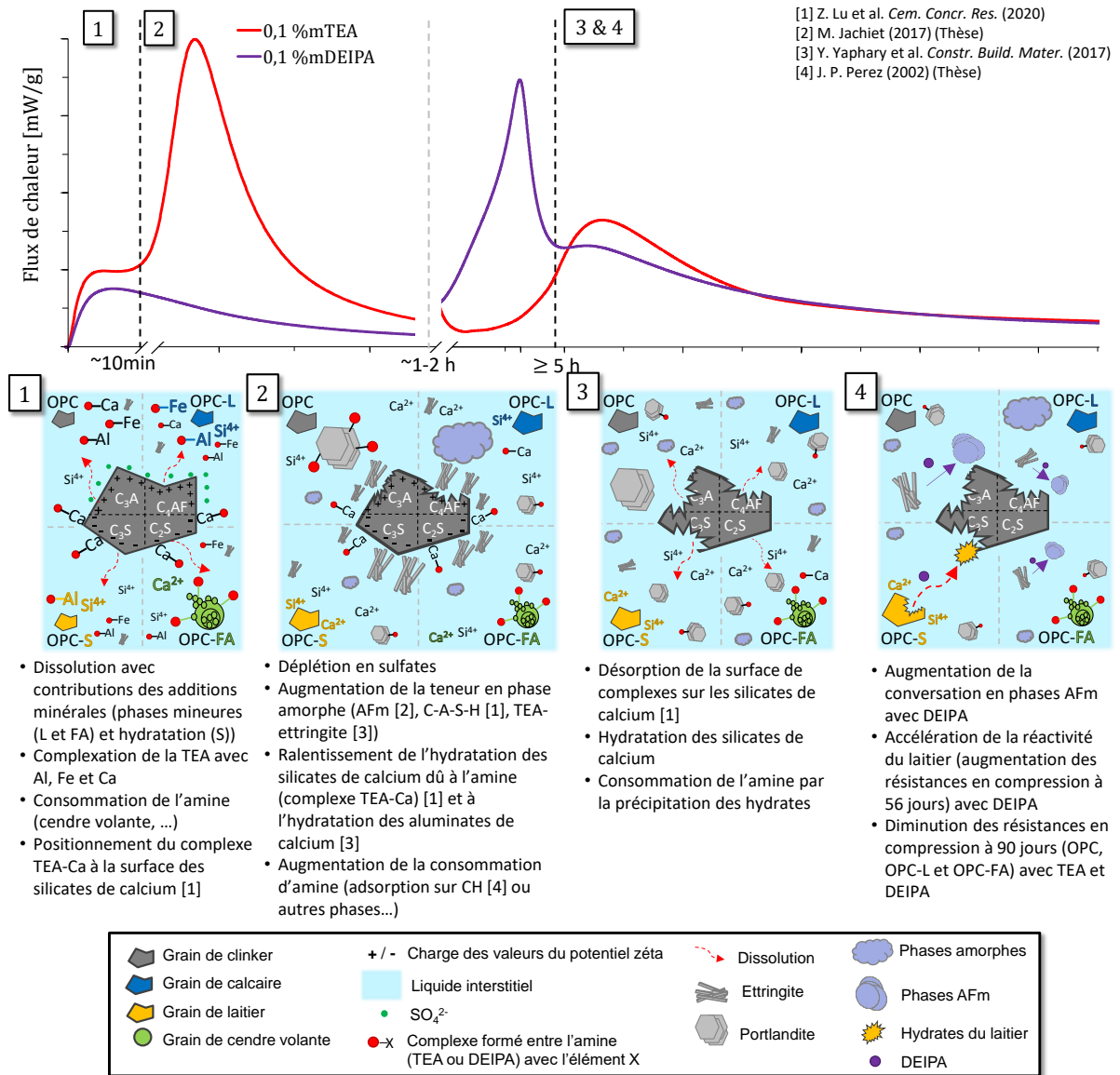


Figure 5.50 – Schéma des modes d'action de la TEA et de la DEIPA identifiés et complétés des résultats de la littérature

Conclusion

Dans ce chapitre, les effets de la triéthanolamine (TEA) et de la diéthanolisopropanolamine (DEIPA) ont été évalués sur les propriétés réactionnelles, la stabilité physicochimique des pâtes cimentaires ainsi que les propriétés mécaniques de mortier de ciment Portland et des ciments composés enrichis en calcaire, laitier et cendre volante.

Une étude à très court terme (jusqu'à 4 heures d'hydratation) a pu montrer que les deux amines avaient des impacts similaires sur le flux de chaleur, souvent plus marqués pour la TEA, avec un allongement de la période d'induction, l'avancement du pic caractéristique des aluminates de calcium et une inversion de pic à haut dosage en amines (de 0,06 ou 0,15 %m selon les systèmes cimentaires et l'amine). Dans les solutions interstitielles, l'augmentation de la concentration de plusieurs éléments, notamment en silicium, aluminium et fer, a été observée ce qui pourrait être dû à la formation de complexes solubles entre les amines et les éléments aluminium, fer et calcium [1], [121], [174], [175]. Toutefois ces faibles augmentations, de l'ordre de la millimole par litre, s'accompagnent de trop faibles différences de dissolution de phases anhydres, non quantifiables par DRX. Néanmoins des augmentations de teneurs en ettringite ainsi qu'en phases amorphes (jusqu'à 12 %m) ont pu être observées à 30 minutes d'hydratation. Une étude plus poussée sur l'action des amines en solution a notamment permis de mettre en évidence qu'elles s'adsorbent sur la cendre volante ainsi que sur des hydrates et notamment sur la portlandite d'après J.P. Perez [6]. Une étude sur de la portlandite et de l'ettringite synthétiques a également montré que la morphologie de ces deux hydrates était modifiée en présence de TEA, conduisant à des tailles de cristallites beaucoup plus petites et pouvant être confondues avec une phase amorphe par DRX.

Ces différents résultats ont permis de voir que le mode d'action des deux amines repose sur un effet en solution. Il semblerait par ailleurs que ce soit cet écart de stabilité en solution entre les deux amines qui puisse être à l'origine des différences d'effets observés sur l'hydratation. En effet la DEIPA paraît être la molécule la moins adsorbée au cours du temps (jusqu'à 2h30 d'hydratation) et elle est la seule amine à avoir des effets au-delà de 5 heures d'hydratation. Au-delà de 1 jour, la présence de la molécule augmente la conversion d'ettringite en AFm. Au contraire la TEA a un effet à très court terme similaire à la DEIPA, mais beaucoup plus prononcé.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, les amines conduisent à de faibles gains en résistance en compression (inférieurs à 6 MPa jusqu'à 28 jours). Néanmoins elles semblent avoir une influence sur l'hydratation du laitier et de la cendre volante, conduisant à des gains en résistance en compression pour l'OPC-S (jusqu'à 14 MPa à 90 jours à 0,1 %m d'amines) et des pertes pour l'OPC-FA (jusqu'à 9 MPa à 90 jours à 0,1 %m d'amines).

De nombreuses perspectives pourraient être envisagées pour cette étude, portant sur la compréhension des mécanismes d'action des amines et notamment leur état chimique en solution (complexé ou non) ainsi que leur adsorption sur les phases hydratées, afin de valider ou non les modes d'action proposés dans cette thèse :

- Essayer d'identifier les complexes qui se forment au sein du liquide interstitiel avec leur constante de formation et de dissociation,
- Etudier la composition du liquide interstitiel et la consommation en amines à plus long terme (après 2h30),
- Etudier l'impact des amines sur des hydrates synthétiques (morphologie, adsorption...),
- Etudier les phases amorphes et leur composition par EDX au MEB,
- Etudier l'impact des amines sur la réactivité du laitier et de la cendre volante.

Conclusion générale

Le travail de thèse rapporté dans ce manuscrit a porté sur la compréhension de deux molécules accélératrices, la triéthanolamine (TEA) et la diéthanolisopropanolamine (DEIPA), sur les propriétés de ciments composés enrichis en calcaire, laitier ou cendre volante. Ces deux molécules ont permis d'accélérer certaines réactions du mécanisme d'hydratation des ciments pouvant jouer sur leurs propriétés mécaniques à plus ou moins long terme.

La synthèse bibliographique du premier chapitre a fait un rappel des mécanismes d'hydratation de l'OPC, en particulier sur l'optimisation du sulfatage. Ensuite, d'après la littérature, les effets des trois additions minérales étudiées ont été identifiés. Le calcaire, considéré comme une addition minérale inerte, semble toutefois favoriser la germination de C-S-H et sa présence dans le système cimentaire permet de stabiliser l'ettringite et les phases AFm hémicarboaluminate et monocarboaluminate. Le laitier quant à lui est un liant hydraulique latent. Sa réactivité est similaire à l'OPC mais les réactions d'hydratation ne sont pas clairement établies. Sa contribution est souvent visible à partir de 7 jours, permettant une augmentation des résistances mécaniques à la compression. Enfin la cendre volante a une réactivité pouzzolanique. Elle nécessite la présence de portlandite pour pouvoir réagir et a souvent un effet visible à plus long terme (à partir de 28 jours) apportant également des gains en résistance à la compression. Enfin, l'étude de la TEA et de la DEIPA, deux amines tertiaires de structures moléculaires très proches, a mis en évidence leurs effets similaires sur la réactivité des ciments, avec une accélération de la réactivité des aluminates de calcium et un retard de celle des silicates de calcium. Elles semblent également avoir toutes les deux un effet dispersif augmentant la stabilité des pâtes cimentaires. Elles conduisent à de faibles augmentations de la résistance mécanique en compression à court terme et à une diminution de la porosité. Les effets à court terme (jusqu'à 3 jours) entre les deux molécules semblent toujours similaires et davantage marqués pour la TEA. En revanche, à plus long terme il semble que ce soit la DEIPA qui ait le plus d'impact, sur l'assemblage de phase, avec une plus grande conversion de phases AFm.

La plupart des résultats de la littérature portent sur le ciment Portland. L'objectif de cette thèse a donc été d'identifier, sur trois ciments composés (enrichis à 40 %m d'additions minérales avec un rapport E/L de 0,4) respectivement enrichis en calcaire, laitier et cendre volante, l'impact de ces deux amines. Pour cela, l'approche expérimentale utilisée a été détaillée dans le deuxième chapitre. Il s'agit d'une approche multi-échelle étudiant les interactions à l'échelle de la particule (interactions particule-particule et particule-molécule), puis les propriétés réactionnelles et la

stabilité physicochimique de la pâte de ciment, et enfin, une étude des résistances mécaniques en compression des matériaux cimentaires à l'échelle du mortier.

Les caractérisations granulaires et chimiques ont été étudiées dans le troisième chapitre. Dans un premier temps, les matériaux de référence anhydres choisis (poudres de clinker, de gypse, de calcaire, de laitier et de cendre volante) présentent des caractéristiques granulaires proches (mode principal vers 10 μm , un d_{min} de 0,06 à 0,2 μm et un d_{max} de 100 μm). Cependant, la proportion de particules submicroniques et microniques (inférieures à 5 μm) varie fortement entre les trois additions minérales présentant la classification croissante suivante : cendre volante, laitier et calcaire. En ce qui concerne les caractérisations chimiques, le clinker présente une importante teneur en alite ($69,1 \pm 3,0 \text{ \%m}$) alors qu'elle est plutôt faible en bélite ($7,8 \pm 2,0 \text{ \%m}$), suggérant une réactivité élevée des silicates de calcium à court terme. La source de sulfate de calcium utilisée contient une faible teneur en gypse ($10,0 \pm 3,2 \text{ \%m}$) contre une importante teneur en anhydrite ($76,9 \pm 2,0 \text{ \%m}$). Le calcaire contient une faible teneur en impuretés de type argileuses non quantifiable par DRX car présentes en trop faibles quantités. Le laitier est principalement amorphe ($98,6 \pm 1,4 \text{ \%m}$). Enfin, la cendre volante contient de faibles teneurs de chaux libre ($0,4 \pm 0,2 \text{ \%m}$) pouvant participer à l'hydratation du ciment Portland.

Dans un second temps, la pâte du ciment de référence seule (OPC), sans adjuvant ni addition minérale, a été étudiée. La cinétique d'hydratation a pu être suivie par l'étude du flux de chaleur jusqu'à 40 heures ainsi que l'étude des concentrations du liquide interstitiel extrait jusqu'à 2h30. L'hydratation, et plus particulièrement la précipitation d'hydrates, a ensuite été indirectement évaluée par l'étude de la stabilité physicochimique, en mesurant les hauteurs de sédiments de pâtes cimentaires légèrement diluées (E/L de 1,78 pour l'OPC pour travailler à une fraction volumique constante de 15 \%v). Puis, l'hydratation a été suivie par l'évolution de l'assemblage de phases, mesuré à différentes échéances (30 min, 5 h, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours). Les résultats ont été comparés aux résistances mécaniques en compression obtenues à l'échelle du mortier aux mêmes échéances (1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours). Nous avons pu constater que plus la teneur en phases amorphes augmente, plus les résistances en compression sont élevées.

L'influence des trois additions minérales étudiées, sur les propriétés de la pâte d'OPC, a été observée dans le quatrième chapitre, par l'étude de pâtes de ciments composés.

A très court terme (avant 4 heures d'hydratation), les trois additions minérales modifient la cinétique d'hydratation. Nous avons observé un effet accélérateur pour le calcaire et le laitier, avec une augmentation de l'intensité du pic de dissolution (de 5 mW/g d'OPC) et un

raccourcissement d'au moins 30 minutes de la période d'induction, sur le flux de chaleur des ciments composés. Inversement, la cendre volante a un effet retard induisant un pic de dissolution moins intense et un allongement de la période d'induction. Les dissolutions et précipitations, évaluées à 30 minutes d'hydratation, confirment ces résultats avec davantage d'alite dissoute (environ 4 %m supplémentaire dissout), dans les ciments enrichis en calcaire et laitier. Inversement, le ciment enrichi en cendre volante présente davantage d'alite à 30 minutes (teneur plus élevée d'environ 3,5 %m) et aucune teneur en portlandite visible ni par DRX ni par ATG. Cependant, l'analyse de la composition du liquide interstitiel des ciments jusqu'à 2h30, n'a pas apporté d'éléments de réponse pour ces effets. La surface spécifique des additions minérales peut apporter un effet accélérateur sur la cinétique d'hydratation, souvent appelé « effet filler » dans la littérature, et pourrait expliquer l'effet accélérateur identifié pour le calcaire et le laitier. En revanche, pour la cendre volante, cela signifie que son effet retard sur l'hydratation l'emporte sur l'effet accélérateur provenant de son effet filler.

L'analyse de la composition du liquide interstitiel de pâtes d'additions minérales, réalisées dans un liquide interstitiel synthétique, a permis de mettre en lumière qu'elles pouvaient avoir des contributions chimiques dès le très court terme (10 minutes). Nous avons constaté un apport en ions sulfate, sodium et calcium par la cendre volante (concentration en calcium tamponnée à 22 mmol/L correspondant à la concentration de saturation de la portlandite). Cet apport en calcium pourrait être à l'origine de l'effet retard de la cendre volante en rapprochant la composition ionique de la solution interstitielle de l'équilibre de solubilité des phases cimentaires selon la théorie de dissolution avancée par K. Scrivener et al. [161] et P. Juilland et al [37]. Cela pourrait également être dû à de potentielles traces de métaux lourds solubles contenu dans la cendre volante (non mesuré au cours de ces travaux). Inversement, le calcaire et le laitier consomment une partie du calcaire présent dans le liquide interstitiel synthétique. C'est notamment cette consommation du calcium qui pourrait permettre, au sein des ciments composés, de dissoudre davantage de phases anhydres, en éloignant la solution interstitielle de leur équilibre de solubilité.

Ces résultats ont également permis de souligner l'importance des phases mineures présentes dans la composition des additions minérales. En effet, le calcaire a un apport en aluminium soluble en solution qui provient de ses phases mineures (illite et chlorite). Il en est de même pour la cendre volante qui contient de la chaux libre.

A 24 heures d'hydratation, l'effet retard de la cendre volante n'est plus visible avec notamment avec une réactivité plus importante des aluminates de calcium et une plus grande quantité d'ettringite formée. Cela peut provenir de l'apport en ions sulfate solubles de la cendre volante, retardant ainsi la déplétion en ions sulfate et permettant de former davantage d'ettringite à 24 heures (au moins 2 %m de plus que les autres ciments composés). Cependant, ces différents

effets observés à court terme semblent peu impacter les résistances mécaniques en compression à 1 jour.

Au-delà de 24 heures, les additions minérales influent sur l'assemblage de phases minéralogiques en favorisant la formation de phases AFm cristallines. A plus long terme, le laitier et la cendre volante permettent, grâce à leur réactivité, d'augmenter les propriétés mécaniques en compression respectivement à partir de 7 et 28 jours.

Les effets de la TEA et de la DEIPA sur les différents systèmes cimentaires étudiés ont été comparés dans le cinquième chapitre. Les deux molécules ont des effets similaires à court terme (jusqu'à 24 heures) avec une accélération de la réactivité des aluminates de calcium et un effet retard sur celle des silicates de calcium. Aux hauts dosages (à partir de 0,1 %m sur nos systèmes), nous avons pu observer une inversion de pic sur le flux de chaleur (avancement du pic caractéristique des aluminates de calcium à 15 minutes d'hydratation et retard d'environ 10 heures de celui des silicates de calcium). Cette influence semble provenir de la possible complexation des amines avec l'aluminium, le calcium et le fer augmentant la concentration de ces éléments au sein du liquide interstitiel. Les deux amines favorisent ainsi la dissolution des aluminates de calcium à 30 minutes d'hydratation, particulièrement celle du C₄AF. De même, la précipitation d'ettringite est augmentée à la même échéance. Aucun écart significatif à 30 minutes n'a été observé sur la dissolution de l'alite et la précipitation de portlandite. Toutefois, il a pu être identifié que la TEA avait un impact sur la croissance cristalline de la portlandite et de l'ettringite, avec des aiguilles d'ettringite synthétique plus fines et plus petites et des cristaux de portlandite synthétique sous forme de plaquettes agrégées. L'évaluation de la consommation des amines au cours du temps d'hydratation a permis d'identifier que leur effet est plutôt lié à leur concentration en solution. En effet, c'est dans le système OPC-FA, que les effets des deux amines sur le flux de chaleur et la stabilité physicochimique sont les moins prononcés. Cet écart avec les autres systèmes pourrait provenir de la contribution initiale de la cendre volante sur la consommation d'amines (consommation visible dès 10 minutes) conduisant à des concentrations en solution en amines plus faibles. Les conséquences sur les performances mécaniques à court terme (1 jour) sont faibles (gain d'environ 5 MPa), mais du même ordre de grandeur que ce qui est observé dans la littérature.

A plus long terme (après 24 heures), seule la DEIPA a un effet sur l'assemblage de phases, avec une plus faible quantité de portlandite précipitée dans les systèmes OPC, OPC-L et OPC-S et une augmentation de la formation de phases AFm cristallines pour l'OPC et l'OPC-L. Pour l'OPC-FA il pourrait s'agir de phases AFm mal cristallisées. Une augmentation de la teneur en phases amorphes, accompagnée d'une consommation de l'ettringite, a été identifiée sur ce système. Pour

l'OPC-S, aucune modification significative de l'assemblage de phases n'a été observée. Toutefois, la DEIPA semble avoir un impact sur ce système à long terme (à 56 et 90 jours) où une augmentation significative des résistances mécaniques à la compression a pu être observée (respectivement un gain de 7 et 14 MPa), probablement due à un effet sur la réactivité du laitier. Pour les autres systèmes, la présence d'amines semble conduire à une diminution des performances mécaniques en compression à partir de 90 jours. Ce résultat est probablement lié à des effets de porosité dus à des modifications d'assemblage de phases et de cinétiques de cristallisation.

Ces travaux ont ainsi permis de mettre en lumière différents effets de la TEA et de la DEIPA sur l'hydratation et les propriétés physicochimiques des ciments composés. Des propositions de modes d'action ont pu être avancées, mais le matériau cimentaire étant un système très complexe, des travaux complémentaires restent nécessaires pour approfondir cette étude et préciser certains résultats. De nombreuses perspectives ont ainsi pu être soulignées. En effet, une étude approfondie sur les phases mineures des additions minérales, avec différentes teneurs, permettrait d'évaluer la sensibilité de leurs effets sur l'hydratation. Une identification des complexes (cinétique et constante de formation) qui se forment avec les amines au sein du liquide interstitiel pourrait également permettre de comprendre les différences d'effets constatées entre la TEA et la DEIPA. Une étude de l'impact des amines sur différents hydrates synthétiques (morphologie, adsorption, consommation...) pourrait permettre de comprendre et d'interpréter les teneurs en amines en solution. Enfin, une étude de la porosité à l'échelle mortier pourrait permettre de corréler l'organisation mésostructurale et l'assemblage de phases aux performances mécaniques.

Pour conclure, l'approche scientifique adoptée dans ce travail de thèse, étudiant à la fois la réactivité chimique et l'organisation mésostructurale à l'échelle de la pâte cimentaire, a permis d'apporter des éléments de compréhension au sujet des modes d'action de la triéthanolamine et la diéthanol-isopropanolamine sur les ciments composés. L'apport de ces connaissances pourra ainsi contribuer à élargir le champ d'application des formulations maîtrisées et ciblées sur les ciments composés et mettre en lumière différentes perspectives afin de mieux identifier et préciser leurs mécanismes d'action.

ANNEXES

Annexe A Référencement de différents dosages en sulfate dans la littérature

Source	Dosage du sulfatage (%m de SO ₃)	Teneur en C ₃ A (%m)	Système étudié	Addition minérale	Teneur (%m)	Teneur en SO ₃ de l'addition minérale (%m)	Teneur en SO ₃ totale calculée (mol/kg)	Teneur en C ₃ A calculée (mol/kg)
[1]	3,12 %	6,00 %	Clinker X	-	-	-	0,400	0,220
	2,88 %	6,00 %	Clinker X2	-	-	-	0,369	0,220
	3,55 %	6,40 %	Clinker LT	-	-	-	0,455	0,235
[20]	2,69 %	7,24 %	Clinker (0.41 %m SO ₃) avec 5 %m de gypse (45,93 % de SO ₃)	-	-	-	0,345	0,266
[21]	2,98 %	4,20 %	Ciment HA (96,5 % clinker, 4,5 % gypse)	-	-	-	0,382	0,154
	1,29 %	7,20 %	Ciment LA (commercial)	-	-	-	0,165	0,264
	2,39 %	2,94 %	Ciment HA (96,5 % clinker, 4,5 % gypse)	Laitier	0,3	0,01	0,434	0,108
	2,29 %	2,94 %	Ciment HA (96,5 % clinker, 4,5 % gypse)	Cendre volante	0,3	0,0068	0,380	0,108
	1,20 %	5,04 %	Ciment LA (commercial)	Laitier	0,3	0,01	0,282	0,185
	1,11 %	5,04 %	Ciment LA (commercial)	Cendre volante	0,3	0,0068	0,229	0,185
[22]	2,91 %	3,90 %	CEM I 42.5	-	-	-	0,373	0,143
[23]	1,82 %	3,60 %	Ciment A	-	-	-	0,233	0,132
	2,78 %	4,20 %	Ciment B	-	-	-	0,356	0,154
	1,34 %	2,16 %	Ciment A	Laitier 1	0,4	0,0063	0,253	0,079
	1,89 %	2,16 %	Ciment A	laitier 8	0,4	0,0199	0,497	0,079
	2,46 %	2,52 %	Ciment B	Laitier 1	0,4	0,0199	0,571	0,093
	1,73 %	2,52 %	Ciment B	Laitier 8	0,4	0,0063	0,302	0,093
	1,92 %	3,36 %	Ciment C	Laitier 1	0,4	0,0063	0,327	0,123
	2,46 %	3,36 %	Ciment C	Laitier 8	0,4	0,0199	0,571	0,123
	2,78 %	5,60 %	Ciment C	-	-	-	0,356	0,206
[24]	3,40 %	10,61 %	Ciment T-H1	-	-	-	0,436	0,390
	2,57 %	5,44 %	Ciment T-D1	-	-	-	0,329	0,200
	2,76 %	8,49 %	Ciment T-H1	Cendre volante	0,2	0,002	0,379	0,312
	2,71 %	3,81 %	Ciment T-D1	Laitier	0,3	0,0303	0,735	0,140
[25]	5,54 %	3,90 %	Ciment Portland (CEM I 52,5)	-	-	-	0,710	0,143
	3,32 %	2,34 %	Ciment Portland (CEM I 52,5)	Calcaire / quartz	0,4	0	0,426	0,086
	3,88 %	2,34 %	Ciment Portland (CEM I 52,5)	Laitier S1	0,4	0,0138	0,673	0,086
	3,62 %	2,34 %	Ciment Portland (CEM I 52,5)	Laitier S8	0,4	0,0075	0,560	0,086
	3,61 %	2,34 %	Ciment Portland (CEM I 52,5)	Cendre volante T	0,4	0,0071	0,553	0,086
[26]	3,10 %	5,10 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	-	-	-	0,397	0,187
	2,79 %	4,59 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Calcaire	0,1	0	0,357	0,169
	2,48 %	4,08 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Calcaire	0,2	0	0,318	0,150
	2,17 %	3,57 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Calcaire	0,3	0	0,278	0,131
	2,94 %	4,59 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Laitier	0,1	0,0154	0,575	0,169
	2,79 %	4,08 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Laitier	0,2	0,0154	0,554	0,150
	2,63 %	3,57 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Laitier	0,3	0,0154	0,534	0,131
	2,83 %	4,59 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Pouzzolane	0,1	0,004	0,414	0,169
	2,56 %	4,08 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Pouzzolane	0,2	0,004	0,379	0,150
	2,29 %	3,57 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Pouzzolane	0,3	0,004	0,345	0,131
	2,82 %	4,59 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Fumée de silice	0,1	0,003	0,400	0,168
	2,54 %	4,08 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Fumée de silice	0,2	0,003	0,364	0,150
	2,26 %	3,57 %	Ciment Portland (CEM I 52,5R)	Fumée de silice	0,3	0,003	0,328	0,131
[27]	3,05 %	4,10 %	CEM I 42.5 R	-	-	-	0,391	0,151
	2,50 %	3,08 %	CEM I 42.5 R	Cendre volante 1	0,25	0,0084	0,428	0,113
	2,43 %	3,08 %	CEM I 42.5 R	Cendre volante 2	0,25	0,0056	0,383	0,113

Annexe A.1 – Tableau de différents dosages en sulfates de calcium dans différents ciments de la littérature

Annexe B Classification et composition des ciments courants

Type de ciment	Nombre de ciments de ce type	Clinker K %	Autres constituants principaux %	Constituants secondaires %
CEM I	1	95 à 100	0	0 à 5
CEM II	19	65 à 94	S/D/P/Q/V/W/T/L/LL : 6 à 35	0 à 5
CEM III	3	5 à 64	S : 36 à 95	0 à 5
CEM IV	2	45 à 89	D/P/Q/V/W : 11 à 55	0 à 5
CEM V	2	20 à 64	S/P/Q/V/W : 36 à 80	0 à 5

Avec :

K : Clinker

S : Laitier de haut-fourneau

D : Fumée de silice

P : Pouzzolanes naturelles

Q : Pouzzolanes naturelles calcinées

V : Cendres volantes siliceuses

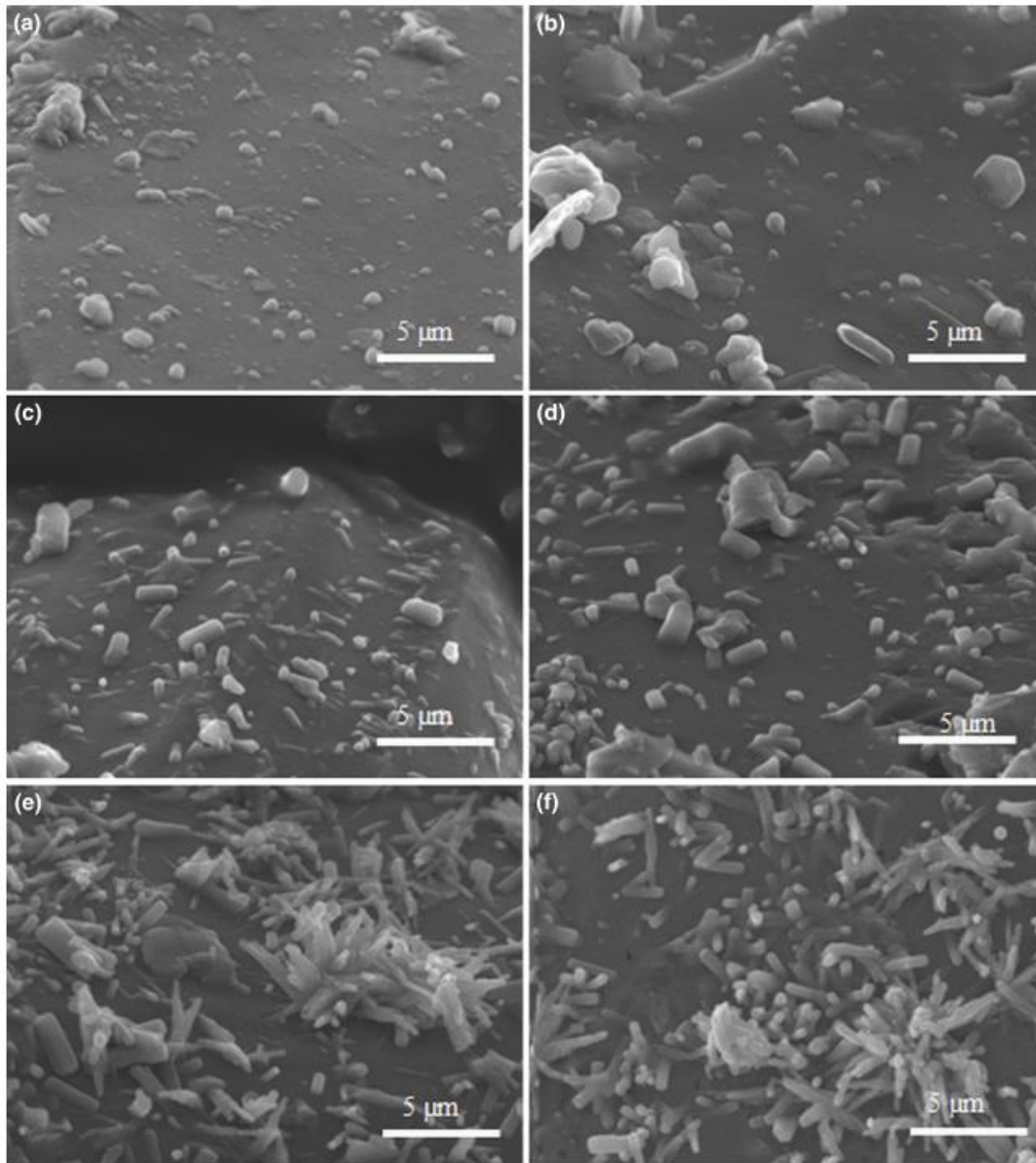
W : Cendres volantes calciques

T : Schiste calciné

L et LL : Calcaire

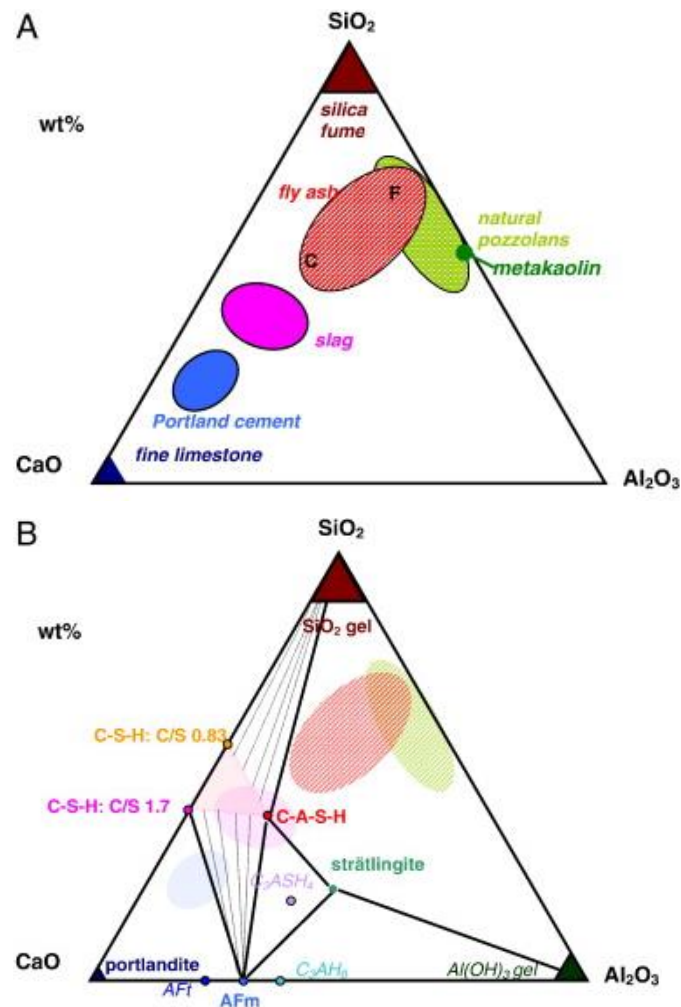
Annexe B.1 – Classification et composition des ciments courants [34]

Annexe C Influence de la surface du quartz sur la nucléation d'hydrates



Annexe C.1 – Micrographie d'un grain de quartz à a) 5 min, c) 2 h et e) 5h et d'un grain de clinker à b) 5 min, d) 2 h et f) 5h d'hydratation au sein d'un ciment OPC enrichi à 40 %m en quartz [39]

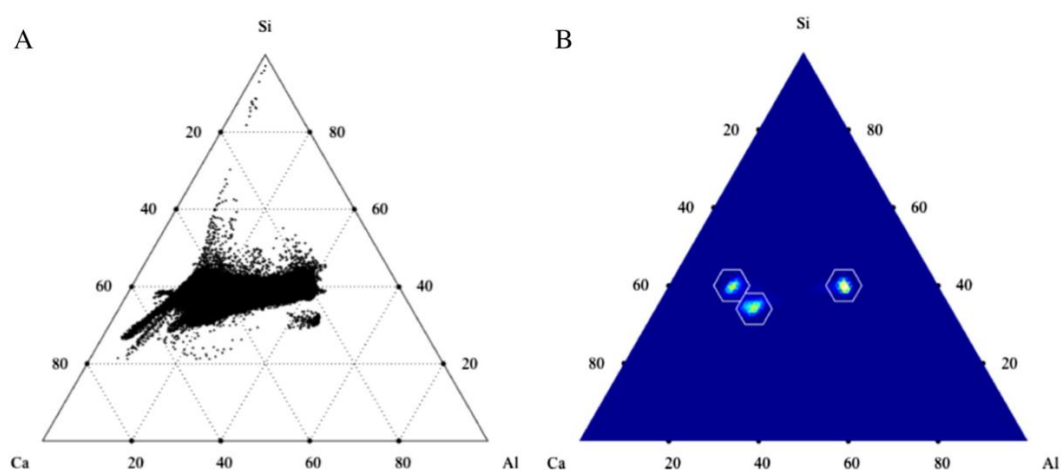
Annexe D Compositions chimiques en $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ de différents SCMs comparées à celle du ciment Portland et à celles des différents hydrates



Annexe D.1 – Diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (en % massique) situant A) les compositions chimiques des différents SCMs comparées à celle du ciment Portland et B) celles des différents hydrates [36]

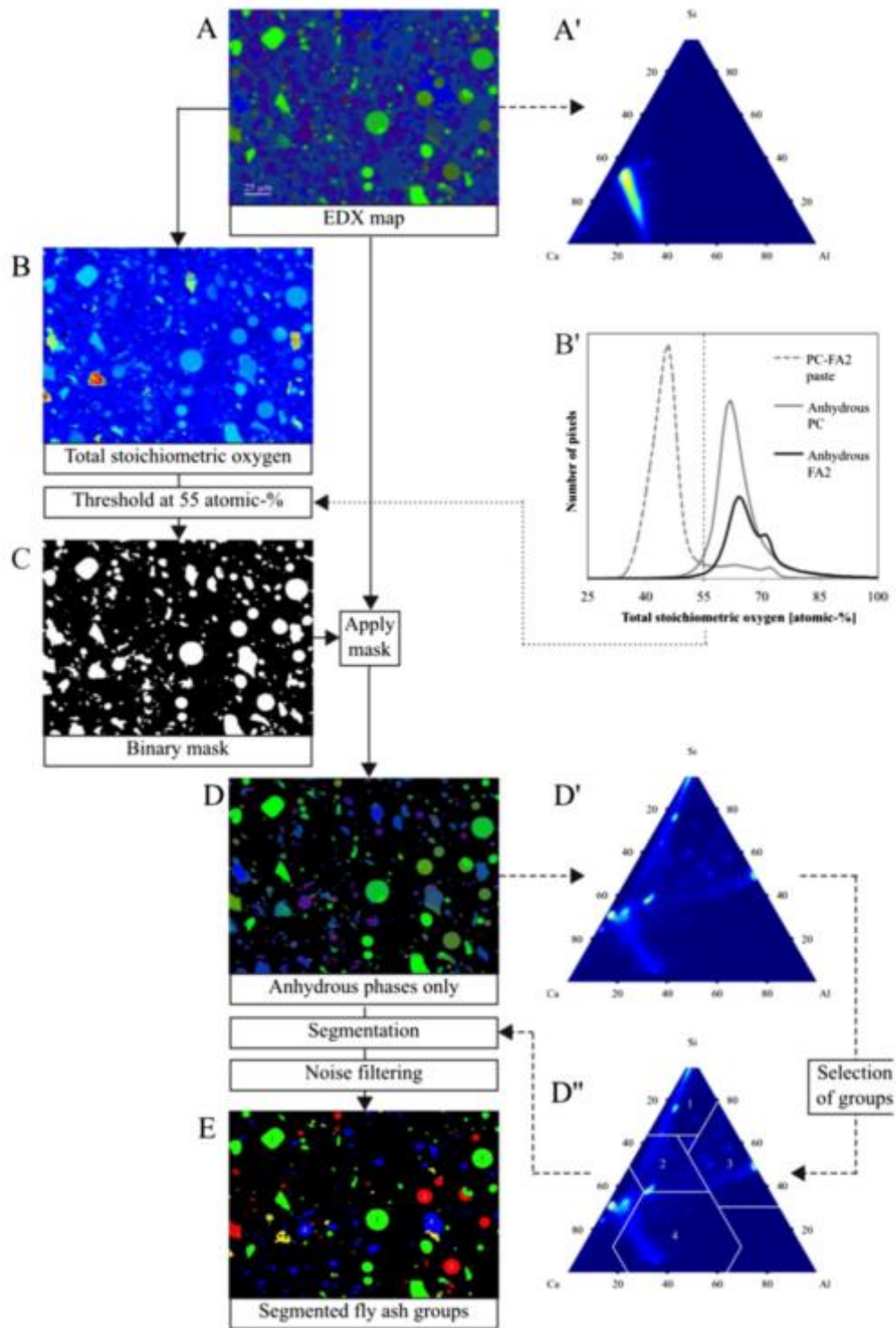
Annexe E Méthodologie d'étude du degré d'hydratation des cendres volantes par analyse d'image [63]

Pour la cendre volante, P. Durdziński et al. [63] ont développé une nouvelle méthode permettant la détermination du degré d'hydratation par analyse d'image. Celle-ci consiste à réaliser une cartographie EDX des éléments Al, Si, Ca, Na, K, Mg, Fe, Ti et P. Les données numériques sont ensuite tracées en diagramme ternaire grâce à un logiciel customisé. Pour chaque pixel, les valeurs en pourcentage atomique d'Al, Si et Ca sont normalisées à 100 % et transformées en coordonnées barycentriques pour tracer le diagramme ternaire correspondant. Pour plus de visibilité, le diagramme est décomposé en 10 000 cases, chaque axe étant divisé en 100 unités (1 % atomique). Le nombre de points qui tombe dans ces cases crée ainsi un vecteur de hauteur représenté par une échelle de couleur (cf. Annexe E.1).



Annexe E.1 - Transformation du diagramme ternaire brut [63]

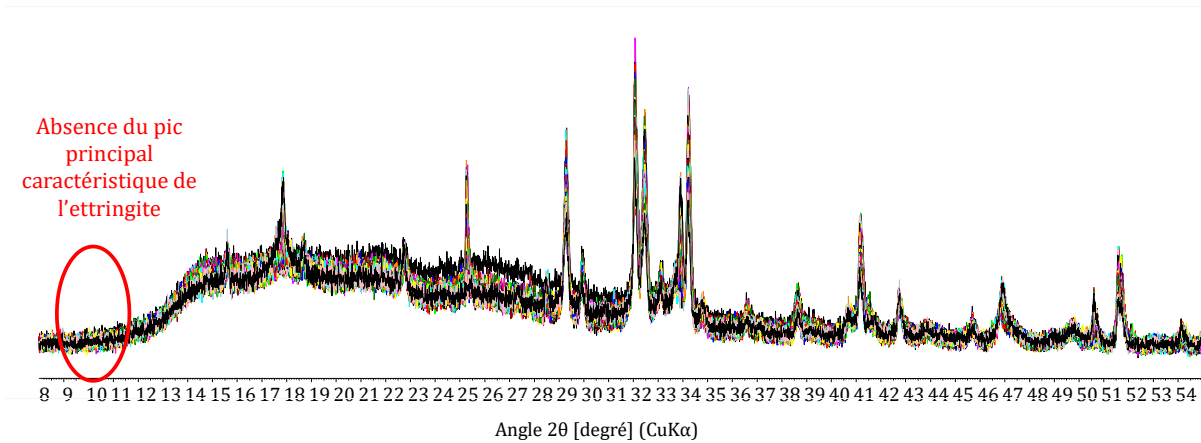
Le diagramme ternaire représente ainsi une image EDX regroupant à la fois des phases hydratées et des phases anhydres. Supposant que chaque élément existe sous sa forme d'oxyde, la proportion en oxygène de chaque pixel est calculée par stœchiométrie. Ensuite, un filtre est appliqué retirant tous les pixels avec moins de 55 % atomique en oxygène, étant considérés comme des hydrates. Cette valeur a été définie arbitrairement car déterminée comme convenable expérimentalement. Toutefois, P. Durdziński explique dans sa thèse que ce terme a déjà été corrigé très probablement dû à de légères variations d'étalonnage du microscope. Ensuite les pixels ont été associés dans quatre zones du diagramme défini comme caractéristiques des cendres volantes pour filtrer les autres phases anhydres du ciment. Le nombre de pixels de chacun des groupes a été rapporté au nombre de pixels de l'image afin d'obtenir un ratio surfacique et déterminer le degré d'hydratation de la cendre volante comme précédemment expliqué pour le laitier. La totalité de la méthode est illustrée en Annexe E.2.



Annexe E.2 – Détermination du degré d'hydratation de cendres volante par analyse d'image EDX [63]

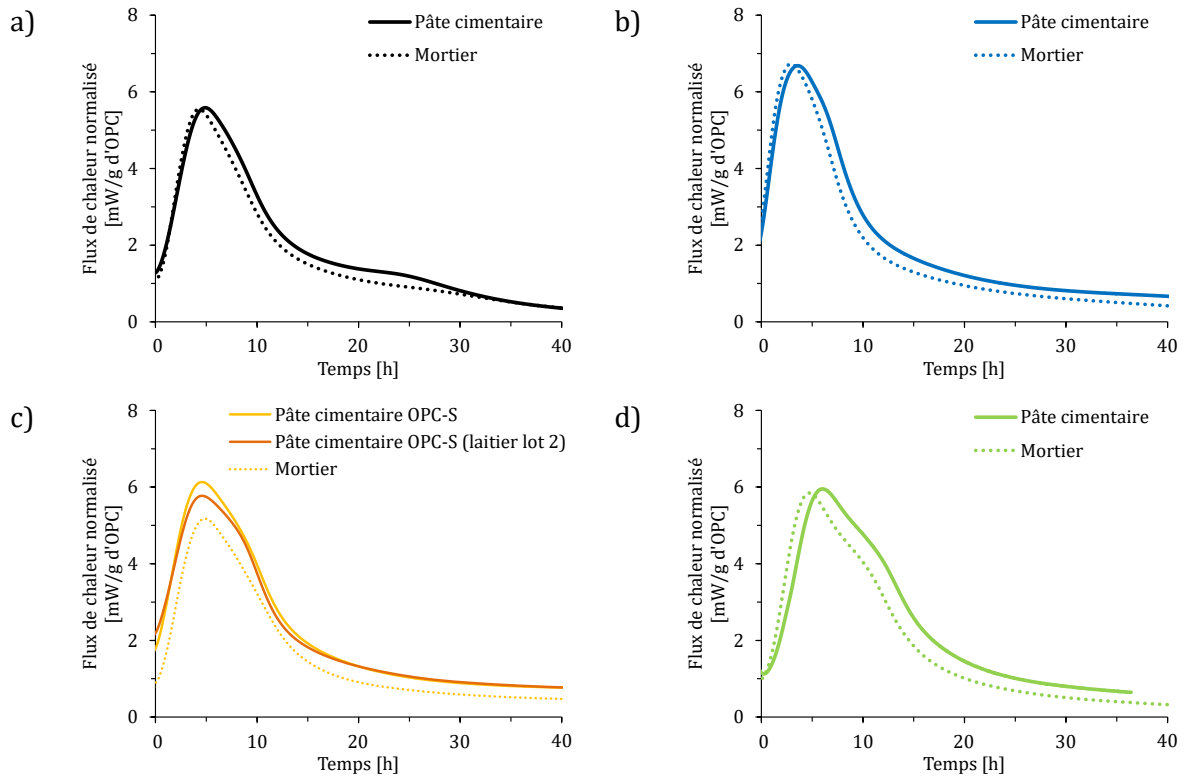
Annexe F Influence de la mesure par DRX in-situ sur l'ettringite

Selon la mise en place de l'échantillon et les conditions d'analyse (DRX in-situ, cf. Chapitre 2 partie II.3.5 page 102), il a pu être constaté des difficultés pour identifier et quantifier l'ettringite au sein de la pâte de ciment hydraté.



Annexe F.1 – Diffractogrammes de l'OPC avec 0,1% m de TEA mesuré par DRX in-situ jusqu'à 14 heures d'hydratation et mise en évidence de l'absence du pic principal caractéristique de l'ettringite au cours de la mesure

Annexe G Comparaison des cinétiques d'hydratation à l'échelle de pâte cimentaire et de mortier



Annexe G.1 – Comparaison des flux de chaleur dégagés à l'échelle de pâte cimentaire (mesurés au microcalorimètre TAM-Air) et de mortier (mesurés au CALMETRIX) sur les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA

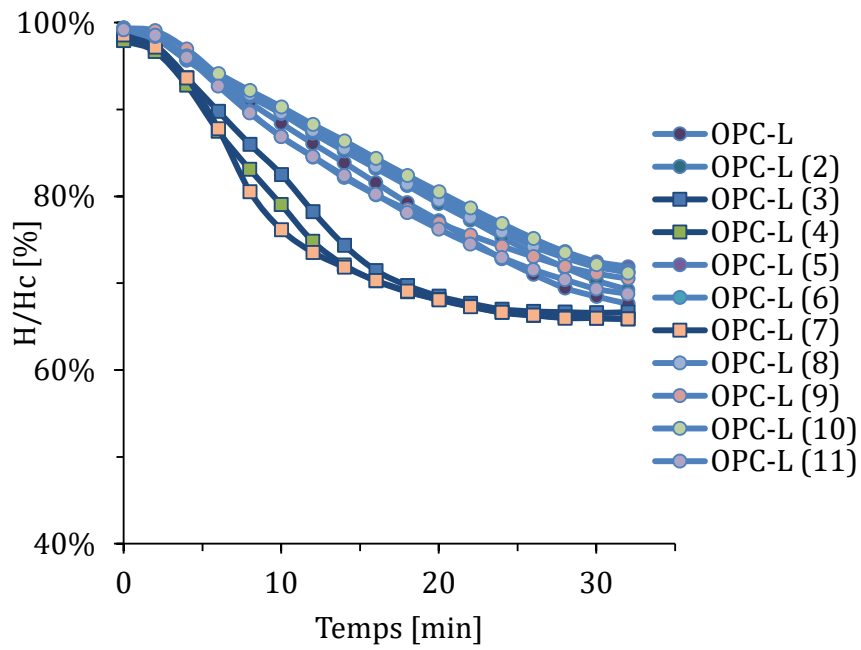
Annexe H Calcul de la pente d'accélération

Les calculs de pente d'accélération des systèmes cimentaires ont été déterminés selon les points suivants placés arbitrairement par quatre opérateurs différents sur la pente d'accélération avec un écart d'une heure entre les deux points.

Annexe H.1 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération des différents ciments composés

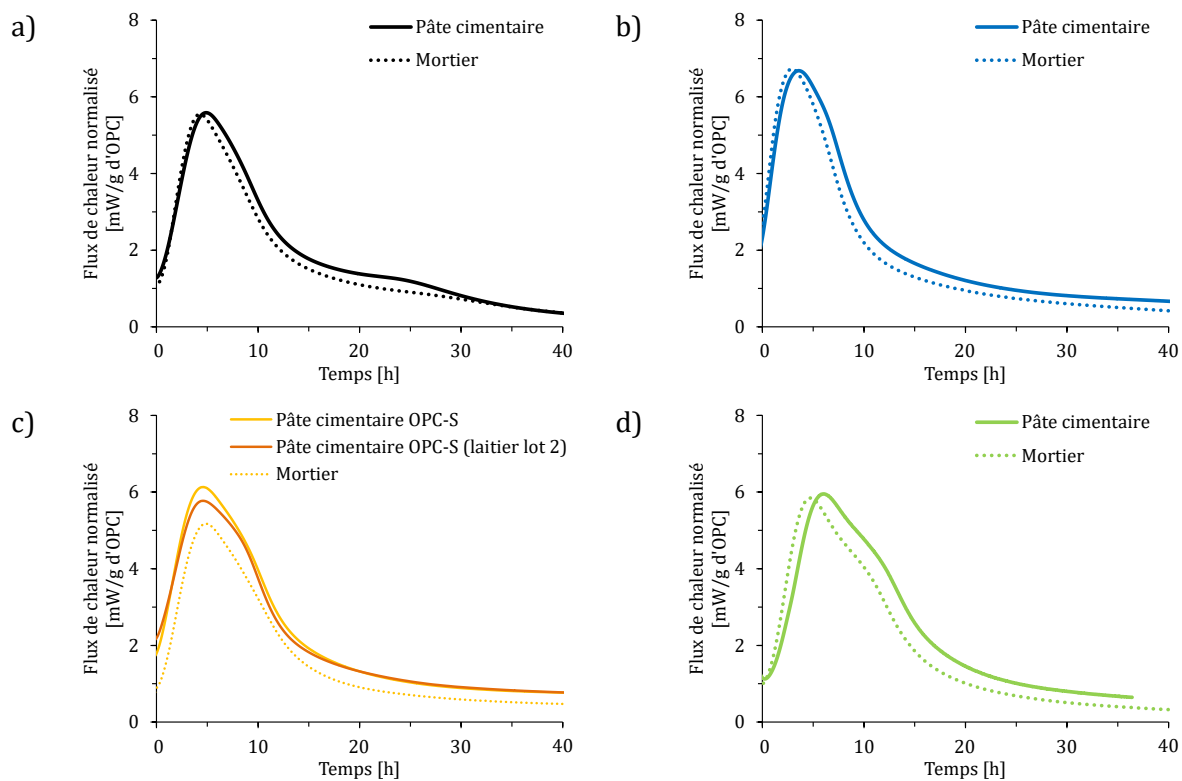
Système	Point A		Point B		Pente [(mW/g d'OPC)/h]	Moyenne [(mW/g d'OPC)/h]	Ecart-type [(mW/g d'OPC)/h]
	[h]	[mW/g d'OPC]	[h]	[mW/g d'OPC]			
OPC	2,43	2,09	3,43	3,36	1,27	1,28	0,03
OPC (2)	3,44	3,38	4,45	4,63	1,24		
OPC (3)	2,42	2,07	3,42	3,35	1,28		
OPC (4)	2,87	2,62	3,87	3,94	1,32		
OPC-L	1,48	2,63	2,49	4,60	1,95	1,94	0,01
OPC-L (2)	1,60	2,85	2,60	4,80	1,95		
OPC-L (3)	1,52	2,70	2,52	4,65	1,95		
OPC-L (4)	1,47	2,61	2,47	4,54	1,93		
OPC-S	2,13	2,62	3,13	4,02	1,40	1,32	0,09
OPC-S (2)	1,69	2,11	2,69	3,39	1,28		
OPC-S (3)	2,07	2,54	3,07	3,94	1,40		
OPC-S (4)	1,59	2,01	2,59	3,23	1,22		
OPC-FA	3,47	2,39	4,47	3,59	1,20	1,19	0,01
OPC-FA (2)	3,48	2,40	4,48	3,6	1,20		
OPC-FA (3)	3,40	2,31	4,40	3,49	1,18		
OPC-FA (4)	3,42	2,33	4,42	3,52	1,19		

Annexe I Cinétique de sédimentation du système OPC-L



Annexe I.1 - Evolution de la hauteur des sédiments en fonction du temps de l'OPC-L sur 11 reproductibilités

Annexe J Comparaison des cinétiques d'hydratation à l'échelle de pâte cimentaire et de mortier



Annexe J.1 – Comparaison des flux de chaleur dégagé à l'échelle de pâte cimentaire (mesurés au microcalorimètre TAM-Air) et de mortier (mesurés au CALMETRIX) sur les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA

Annexe K Calcul de la pente d'accélération

Les calculs de pente d'accélération des systèmes cimentaires ont été déterminés selon les points suivants placés arbitrairement par quatre opérateurs différents sur la pente d'accélération.

Annexe K.1 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC à différents dosages en TEA et DEIPA

Système	Point A		Point B		Pente [(mW/g d'OPC)/h]	Pente moyenne [(mW/g d'OPC)/h]	Ecart-type [(mW/g d'OPC)/h]
	[h]	[mW/g d'OPC]	[h]	[mW/g d'OPC]			
OPC 1	2,43	2,09	3,43	3,36	1,27		
OPC 2	3,44	3,38	4,45	4,63	1,24		
OPC 3	2,42	2,07	3,42	3,35	1,28	1,28	0,03
OPC 4	2,87	2,62	3,87	3,94	1,32		
OPC + 0,01%TEA	1,62	2,16	2,62	3,46	1,30		
OPC + 0,01%TEA	1,94	2,52	2,94	3,94	1,42		
OPC + 0,01%TEA	2,06	2,67	3,10	4,05	1,33	1,38	0,08
OPC + 0,01%TEA	2,41	3,15	3,42	4,63	1,47		
OPC + 0,03%TEA	1,82	2,36	2,82	3,78	1,42		
OPC + 0,03%TEA	2,05	2,63	3,04	4,13	1,52		
OPC + 0,03%TEA	2,28	2,96	3,27	4,48	1,54	1,49	0,05
OPC + 0,03%TEA	2,57	3,40	3,56	4,89	1,51		
OPC + 0,06%TEA	1,94	2,02	2,94	3,56	1,54		
OPC + 0,06%TEA	2,15	2,26	3,12	3,86	1,65		
OPC + 0,06%TEA	2,42	2,68	3,41	4,31	1,65	1,61	0,05
OPC + 0,06%TEA	2,46	2,76	3,46	4,38	1,62		
OPC + 0,01%DEIPA	1,82	2,00	2,81	3,62	1,64		
OPC + 0,01%DEIPA	2,07	2,37	3,05	4,04	1,70		
OPC + 0,01%DEIPA	2,19	2,56	3,24	4,36	1,71	1,68	0,03
OPC + 0,01%DEIPA	2,49	3,06	3,47	4,71	1,68		
OPC + 0,03%DEIPA	1,88	2,12	2,86	3,64	1,55		
OPC + 0,03%DEIPA	2,12	2,46	3,12	4,07	1,61		
OPC + 0,03%DEIPA	2,49	3,05	3,49	4,62	1,57	1,56	0,04
OPC + 0,03%DEIPA	2,73	3,43	3,76	5,00	1,52		
OPC + 0,06%DEIPA	1,78	1,82	2,74	3,28	1,52		
OPC + 0,06%DEIPA	2,24	2,48	3,23	4,09	1,63		
OPC + 0,06%DEIPA	2,48	2,86	3,47	4,49	1,65	1,61	0,06
OPC + 0,06%DEIPA	2,66	3,14	3,65	4,76	1,64		

Annexe K.2 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC-L à différents dosages en TEA et DEIPA

Système	Point A		Point B		Pente [(mW/g d'OPC)/h]	Pente moyenne [(mW/g d'OPC)/h]	Ecart-type [(mW/g d'OPC)/h]
	[h]	[mW/g d'OPC]	[h]	[mW/g d'OPC]			
OPC-L 1	1,48	2,63	2,49	4,60	1,95	1,94	0,01
OPC-L 2	1,60	2,85	2,60	4,80	1,95		
OPC-L 3	1,52	2,70	2,52	4,65	1,95		
OPC-L 4	1,47	2,61	2,47	4,54	1,93		
OPC-L + 0,01%TEA	1,60	2,57	2,58	4,58	2,05	2,06	0,04
OPC-L + 0,01%TEA	1,77	2,89	2,78	5,00	2,09		
OPC-L + 0,01%TEA	1,95	3,25	2,94	5,32	2,09		
OPC-L + 0,01%TEA	2,29	3,96	3,30	5,99	2,01		
OPC-L + 0,03%TEA	1,86	2,75	2,88	5,09	2,29	2,27	0,04
OPC-L + 0,03%TEA	2,06	3,19	3,02	5,39	2,29		
OPC-L + 0,03%TEA	2,19	3,48	3,18	5,73	2,27		
OPC-L + 0,03%TEA	2,25	3,62	3,28	5,90	2,21		
OPC-L + 0,06%TEA	2,23	2,77	3,24	4,97	2,18	2,20	0,10
OPC-L + 0,06%TEA	2,79	3,87	3,80	6,14	2,25		
OPC-L + 0,06%TEA	2,64	3,54	3,62	5,80	2,31		
OPC-L + 0,06%TEA	2,13	2,62	3,13	4,70	2,08		
OPC-L + 0,01%DEIPA	1,49	2,57	2,48	4,60	2,05	2,07	0,04
OPC-L + 0,01%DEIPA	1,82	3,17	2,82	5,30	2,13		
OPC-L + 0,01%DEIPA	2,05	3,65	3,08	5,79	2,08		
OPC-L + 0,01%DEIPA	2,17	3,91	3,16	5,93	2,04		

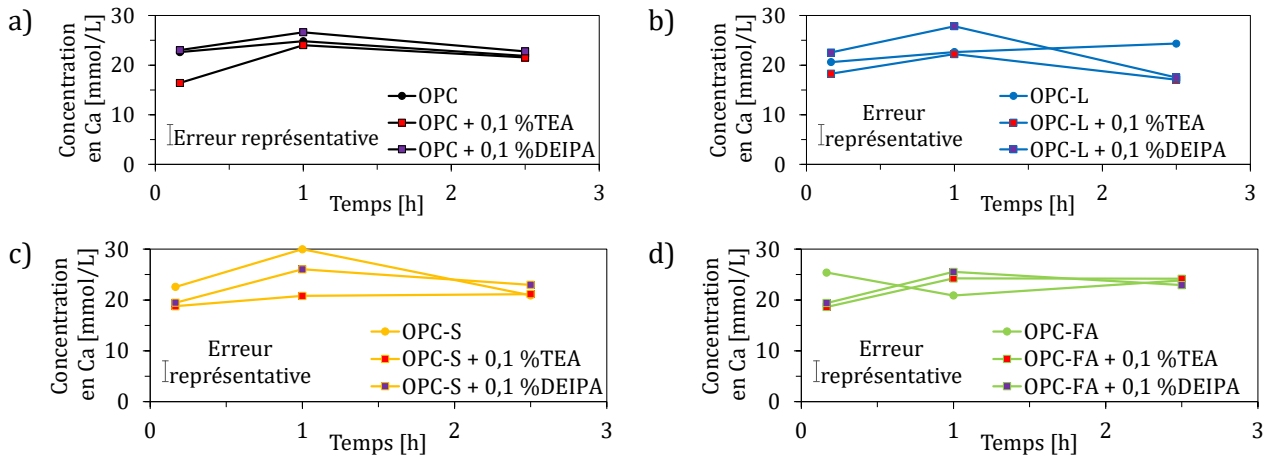
Annexe K.3 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC-S à différents dosages en TEA et DEIPA

Système	Point A		Point B		Pente [(mW/g d'OPC)/h]	Pente moyenne [(mW/g d'OPC)/h]	Ecart-type [(mW/g d'OPC)/h]
	[h]	[mW/g d'OPC]	[h]	[mW/g d'OPC]			
OPC-S 1	2,13	2,62	3,13	4,02	1,40	1,32	0,09
OPC-S 2	1,69	2,11	2,69	3,39	1,28		
OPC-S 3	2,07	2,54	3,07	3,94	1,40		
OPC-S 4	1,59	2,01	2,59	3,23	1,22		
OPC-S + 0,01%TEA	2,01	2,39	3,04	3,85	1,42	1,47	0,04
OPC-S + 0,01%TEA	2,11	2,51	3,26	4,18	1,45		
OPC-S + 0,01%TEA	2,50	3,04	3,55	4,62	1,50		
OPC-S + 0,01%TEA	2,87	3,59	3,89	5,13	1,51		
OPC-S + 0,03%TEA	2,11	2,32	3,14	3,88	1,51	1,56	0,04
OPC-S + 0,03%TEA	2,28	2,56	3,32	4,17	1,55		
OPC-S + 0,03%TEA	2,75	3,26	3,76	4,88	1,60		
OPC-S + 0,03%TEA	2,96	3,59	3,95	5,16	1,59		
OPC-S + 0,06%TEA	2,39	2,30	3,39	3,81	1,51	1,70	0,14
OPC-S + 0,06%TEA	3,00	3,10	4,01	4,94	1,82		
OPC-S + 0,06%TEA	3,16	3,40	4,15	5,16	1,78		
OPC-S + 0,06%TEA	3,39	3,81	4,43	5,58	1,70		
OPC-S + 0,01%DEIPA	2,02	2,30	3,04	4,06	1,73	1,76	0,02
OPC-S + 0,01%DEIPA	2,30	2,74	3,27	4,47	1,78		
OPC-S + 0,01%DEIPA	2,69	3,41	3,70	5,19	1,76		
OPC-S + 0,01%DEIPA	2,76	3,53	3,77	5,30	1,75		
OPC-S + 0,03%DEIPA	1,89	2,07	2,88	3,64	1,59	1,67	0,07
OPC-S + 0,03%DEIPA	2,03	2,27	3,08	4,00	1,65		
OPC-S + 0,03%DEIPA	2,29	2,64	3,25	4,29	1,72		
OPC-S + 0,03%DEIPA	2,56	3,09	3,55	4,81	1,74		

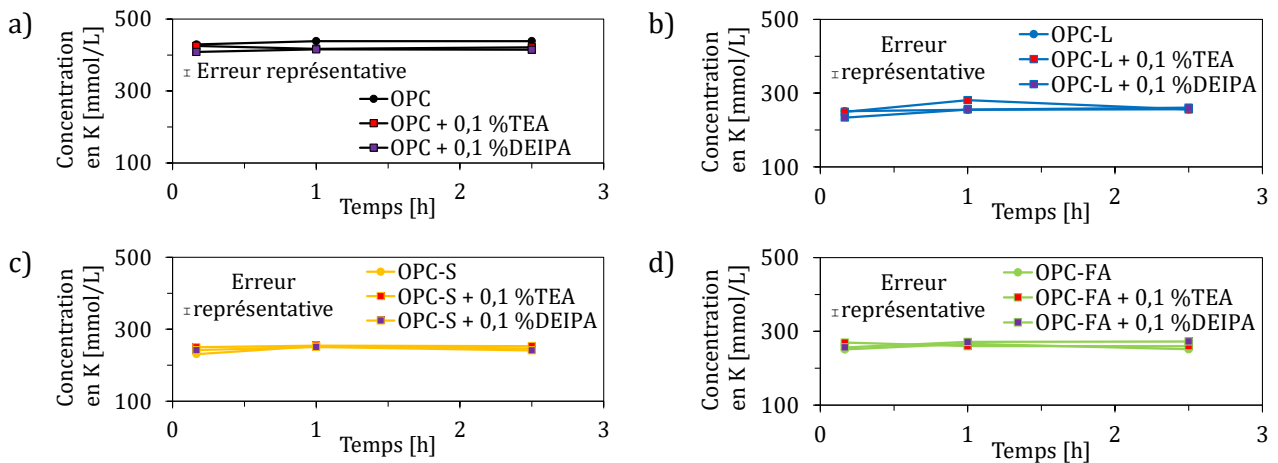
Annexe K.4 – Points utilisés pour calculer les pentes d'accélération de l'OPC-FA à différents dosages en TEA et DEIPA

Système	Point A		Point B		Pente [(mW/g d'OPC)/h]	Pente moyenne [(mW/g d'OPC)/h]	Ecart-type [(mW/g d'OPC)/h]
	[h]	[mW/g d'OPC]	[h]	[mW/g d'OPC]			
OPC-FA	3,47	2,39	4,47	3,59	1,20		
OPC-FA 2	3,48	2,40	4,48	3,60	1,20		
OPC-FA 3	3,40	2,31	4,40	3,49	1,18	1,19	0,01
OPC-FA 4	3,42	2,33	4,42	3,52	1,19		
OPC-FA + + 0,01%TEA	2,48	1,61	3,45	2,53	0,95		
OPC-FA + + 0,01%TEA	3,17	2,23	4,22	3,47	1,18	1,19	0,18
OPC-FA + + 0,01%TEA	3,53	2,61	4,48	3,85	1,31		
OPC-FA + + 0,01%TEA	3,66	2,77	4,69	4,15	1,34		
OPC-FA + + 0,03%TEA	2,95	2,02	3,98	3,22	1,17		
OPC-FA + 0,03%TEA	3,40	2,48	4,40	3,81	1,33	1,34	0,13
OPC-FA + 0,03%TEA	3,64	2,76	4,68	4,23	1,41		
OPC-FA + 0,03%TEA	3,98	3,22	5,04	4,77	1,46		
OPC-FA + 0,06%TEA	3,40	2,44	4,39	3,84	1,41		
OPC-FA + 0,06%TEA	3,52	2,58	4,56	4,13	1,49	1,47	0,08
OPC-FA + 0,06%TEA	3,87	3,05	4,91	4,68	1,57		
OPC-FA + 0,06%TEA	3,29	2,30	4,35	3,78	1,40		
OPC-FA + 0,01%DEIPA	3,50	2,54	4,54	3,98	1,38		
OPC-FA + 0,01%DEIPA	2,54	1,49	3,60	2,66	1,10	1,32	0,16
OPC-FA + 0,01%DEIPA	4,02	3,22	4,87	4,47	1,47		
OPC-FA + 0,01%DEIPA	3,28	2,27	4,23	3,52	1,32		
OPC-FA + 0,03%DEIPA	3,07	2,02	4,02	3,24	1,28		
OPC-FA + 0,03%DEIPA	3,39	2,39	4,33	3,70	1,39	1,43	0,12
OPC-FA + 0,03%DEIPA	3,70	2,79	4,65	4,18	1,46		
OPC-FA + 0,03%DEIPA	3,92	3,02	4,97	4,66	1,56		
OPC-FA + 0,06%DEIPA	2,77	1,66	3,81	2,85	1,14		
OPC-FA + 0,06%DEIPA	3,07	1,95	4,12	3,29	1,28	1,30	0,12
OPC-FA + 0,06%DEIPA	3,28	2,18	4,33	3,59	1,34		
OPC-FA + 0,06%DEIPA	3,60	2,57	4,65	4,06	1,42		

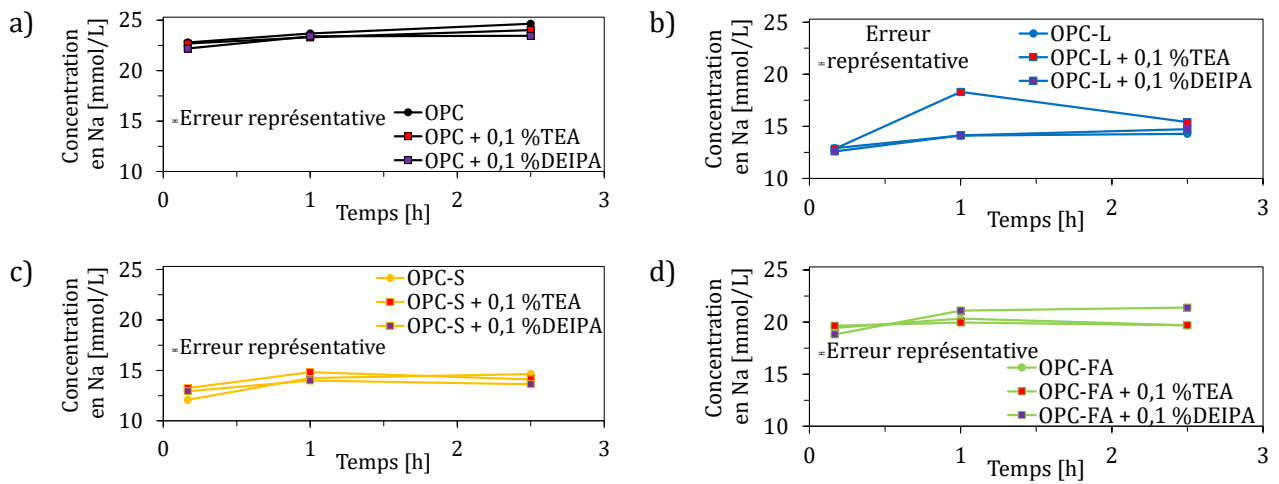
Annexe L Effets de la TEA et de la DEIPA sur les concentrations en Ca, K, Na, SO_4^{2-} et les valeurs de pH et de conductivité des solutions interstitielles des ciments



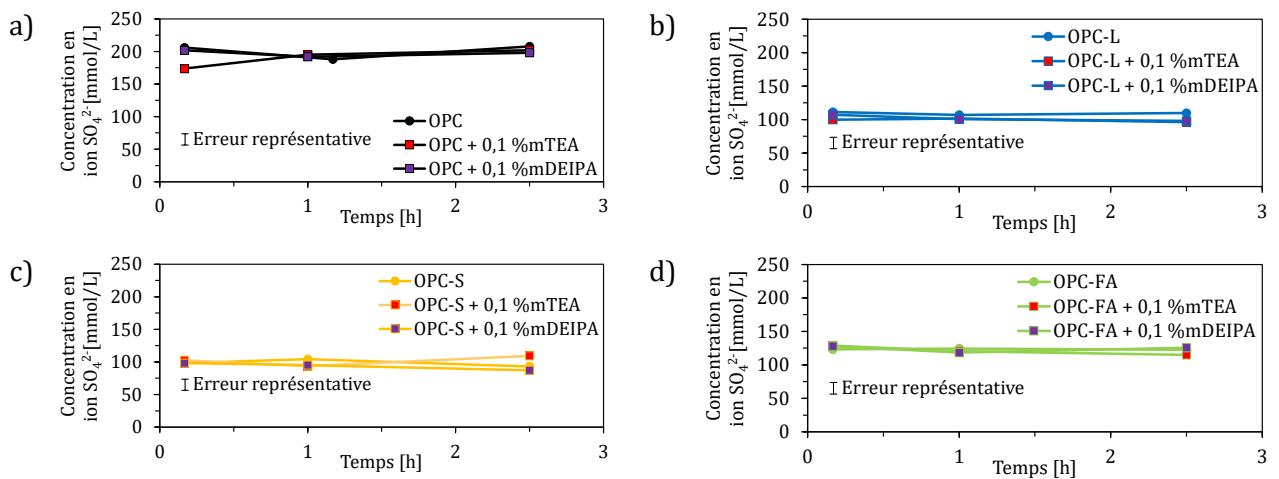
Annexe L.1 - Comparaison des concentrations en calcium en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.



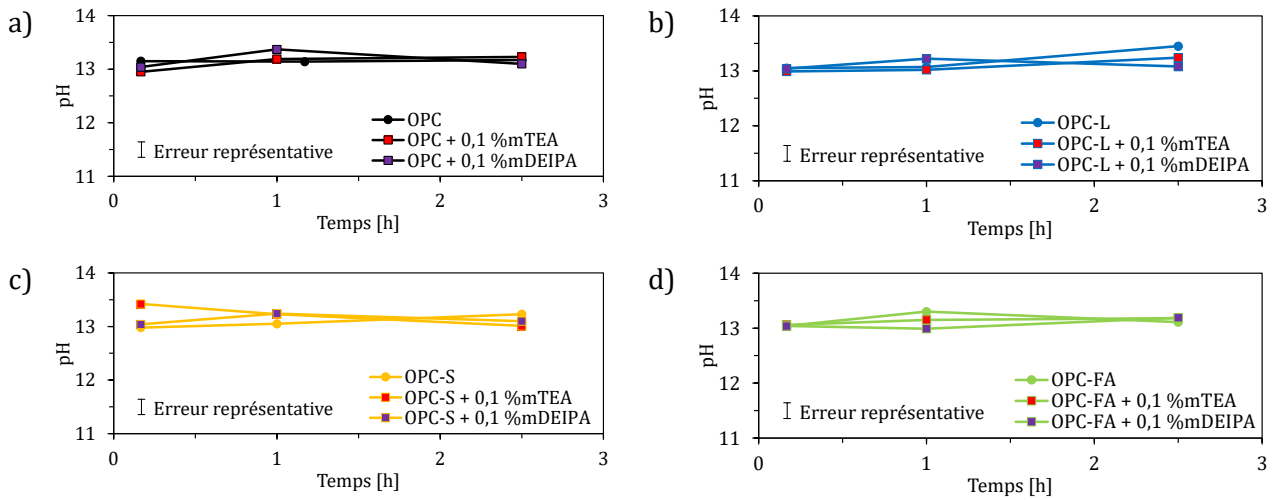
Annexe L.2 - Comparaison des concentrations en potassium en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.



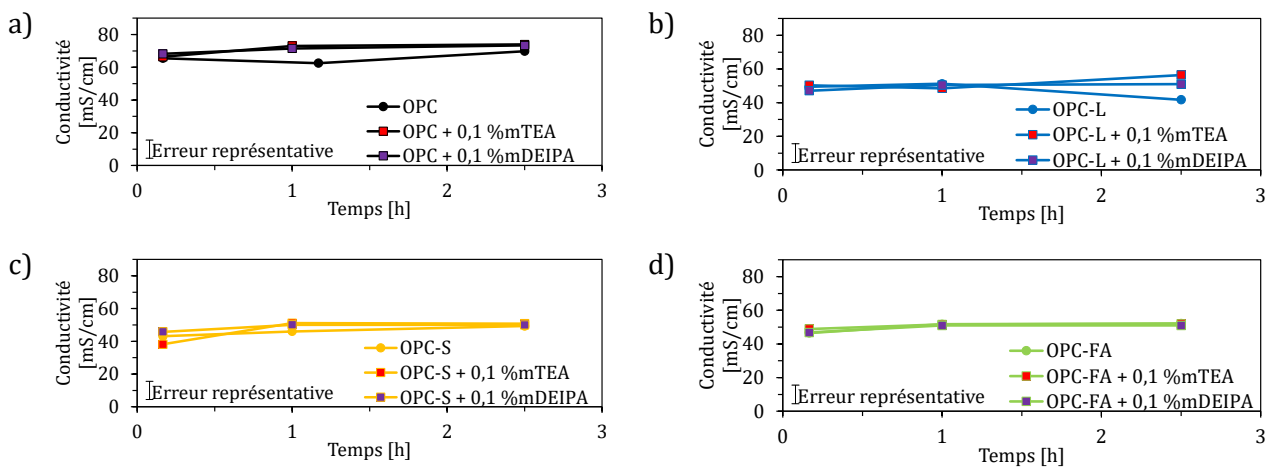
Annexe L.3 - Comparaison des concentrations en sodium en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.



Annexe L.4 - Comparaison des concentrations en ions sulfate en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.

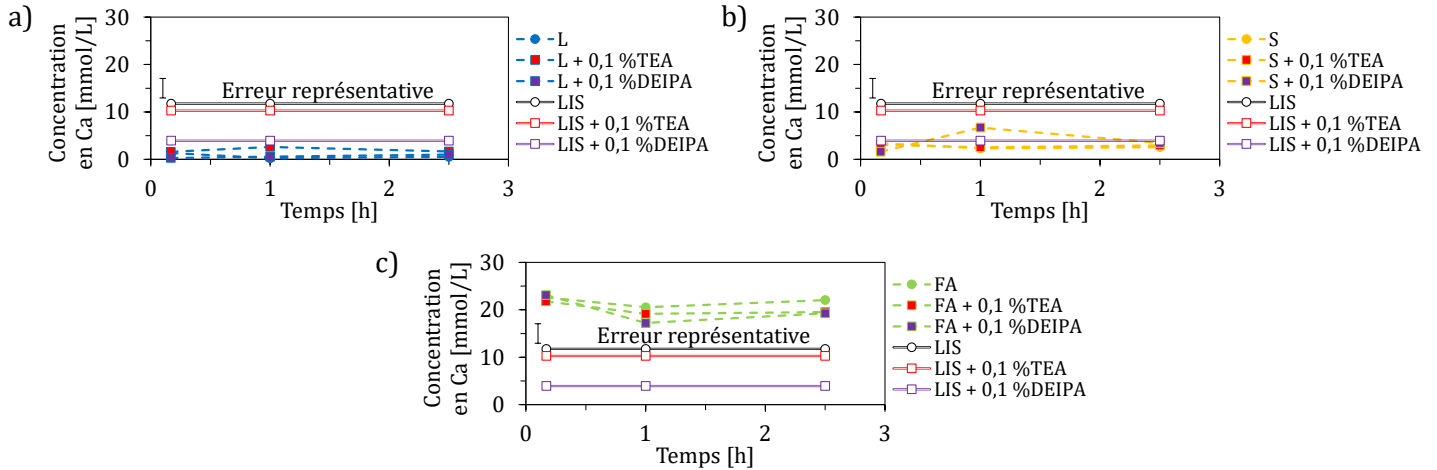


Annexe L.5 - Comparaison des valeurs de pH des solutions interstitielles en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.

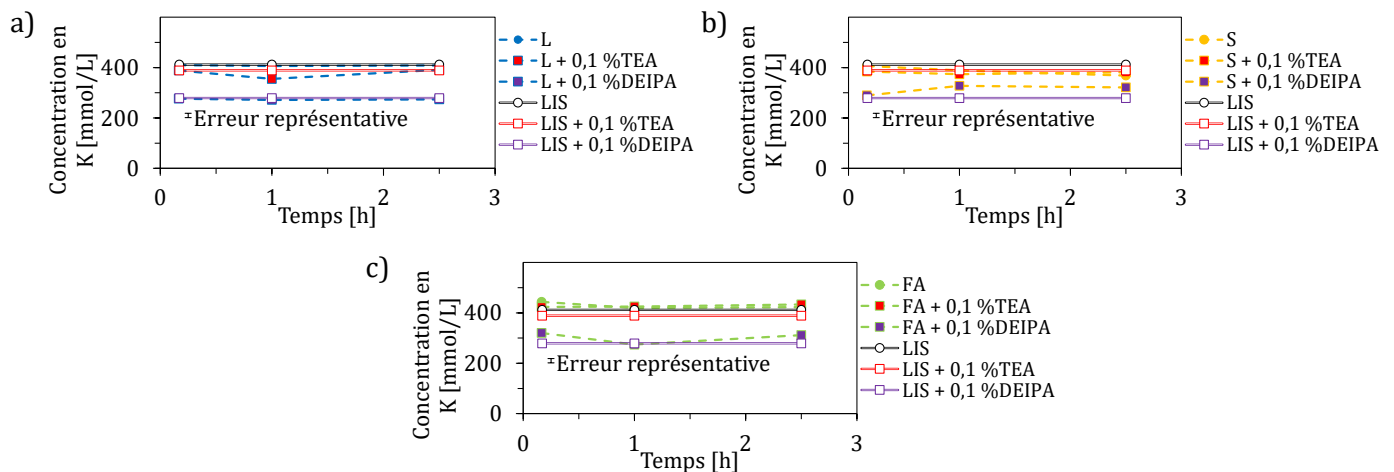


Annexe L.6 - Comparaison des conductivités des solutions interstitielles en présence de 0,1 %m de TEA et de DEIPA dans les systèmes cimentaires a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA.

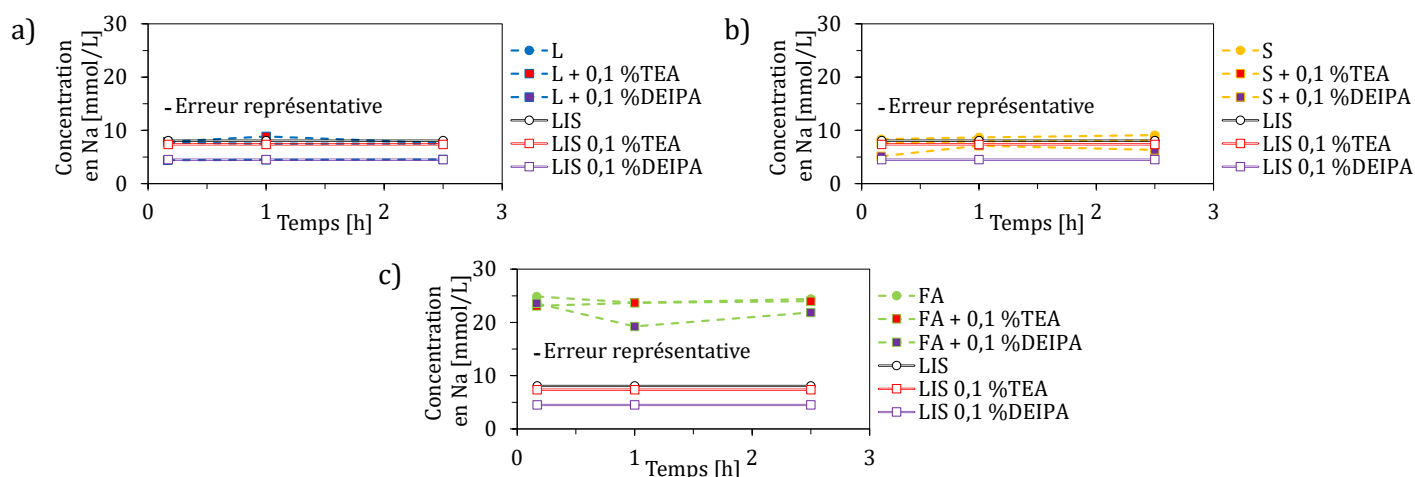
Annexe M Effets de la TEA et de la DEIPA sur les concentrations en Ca, K, Na, calcium, potassium, sodium SO_4^{2-} et les valeurs de pH et de conductivité des solutions interstitielles de pâtes d'additions minérales



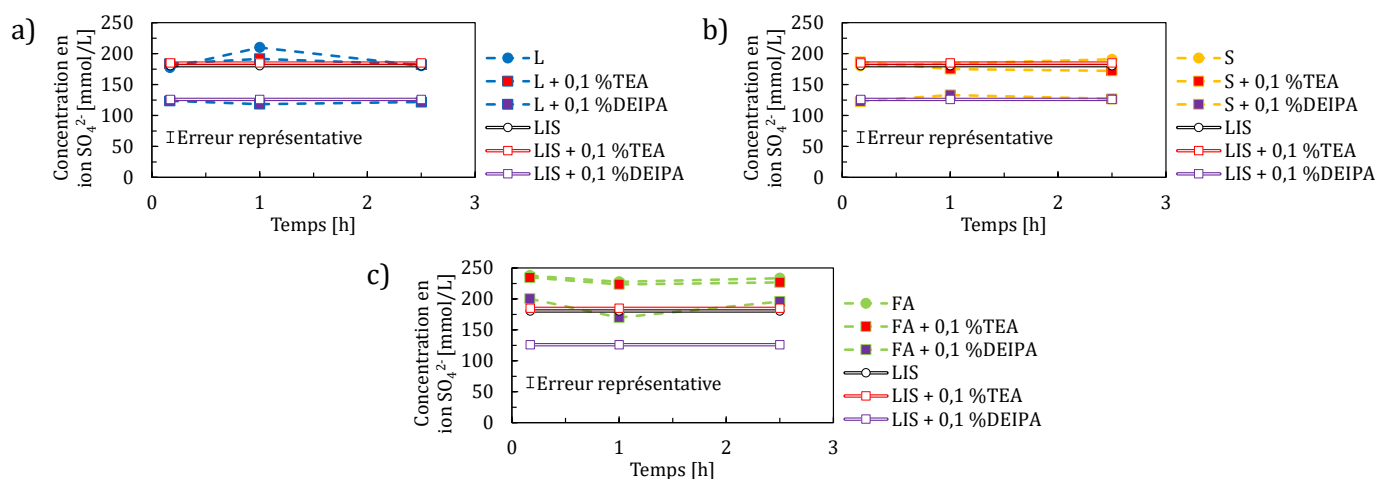
Annexe M.1- Comparaison des concentrations en calcium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA



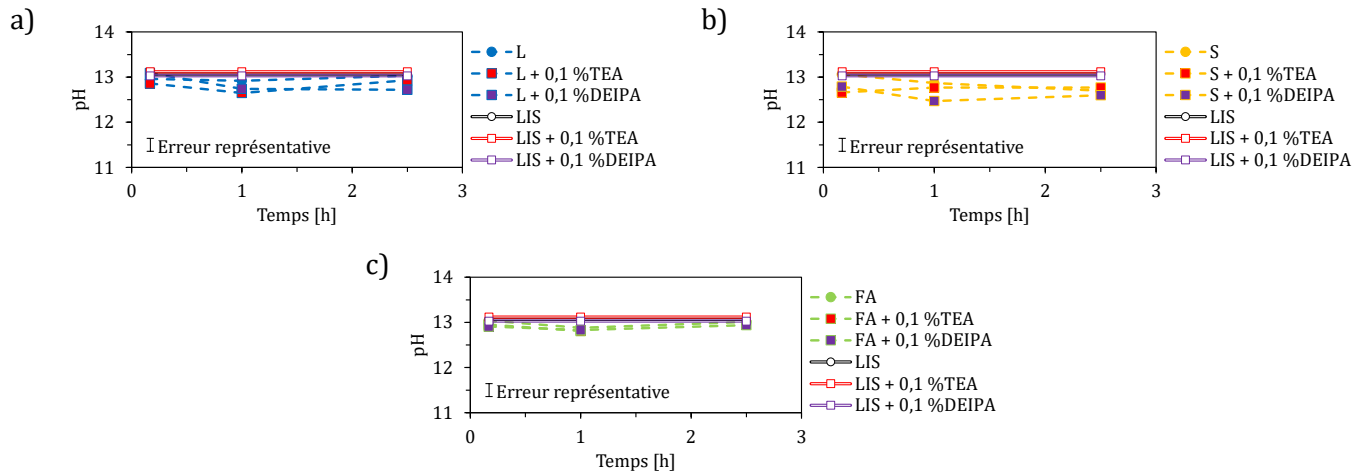
Annexe M.2- Comparaison des concentrations en potassium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA



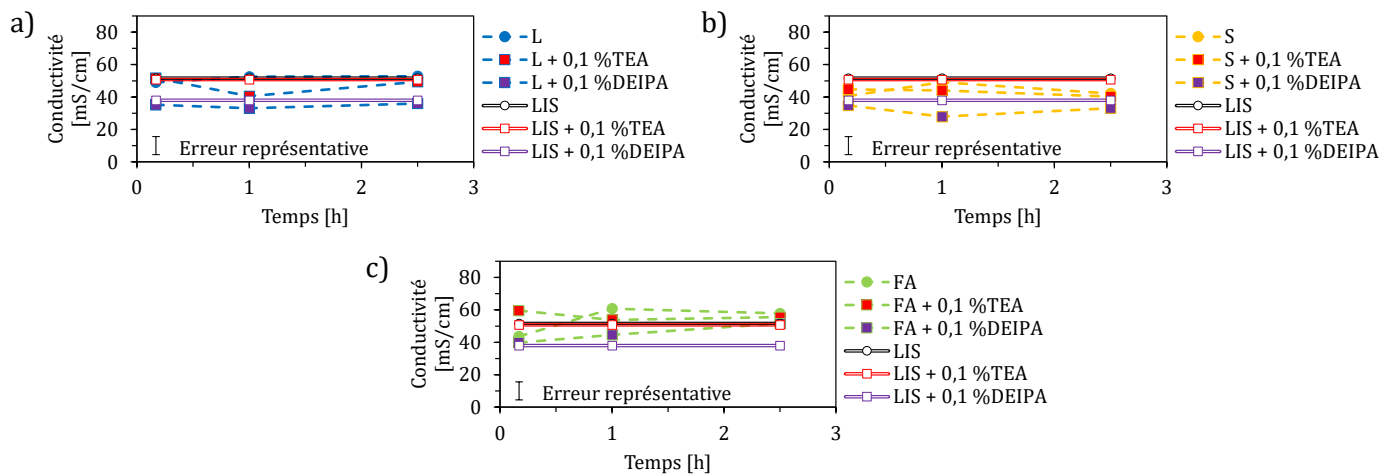
Annexe M.3- Comparaison des concentrations en sodium en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA



Annexe M.4- Comparaison des concentrations en ions sulfate en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA

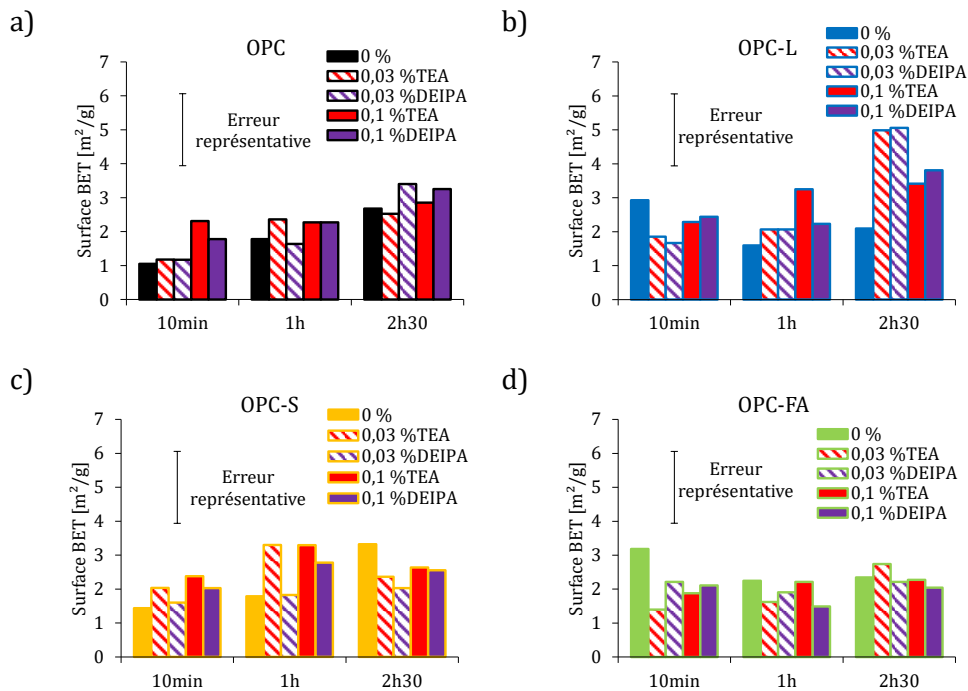


Annexe M.5- Comparaison des valeurs de pH des liquides interstitiels en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA

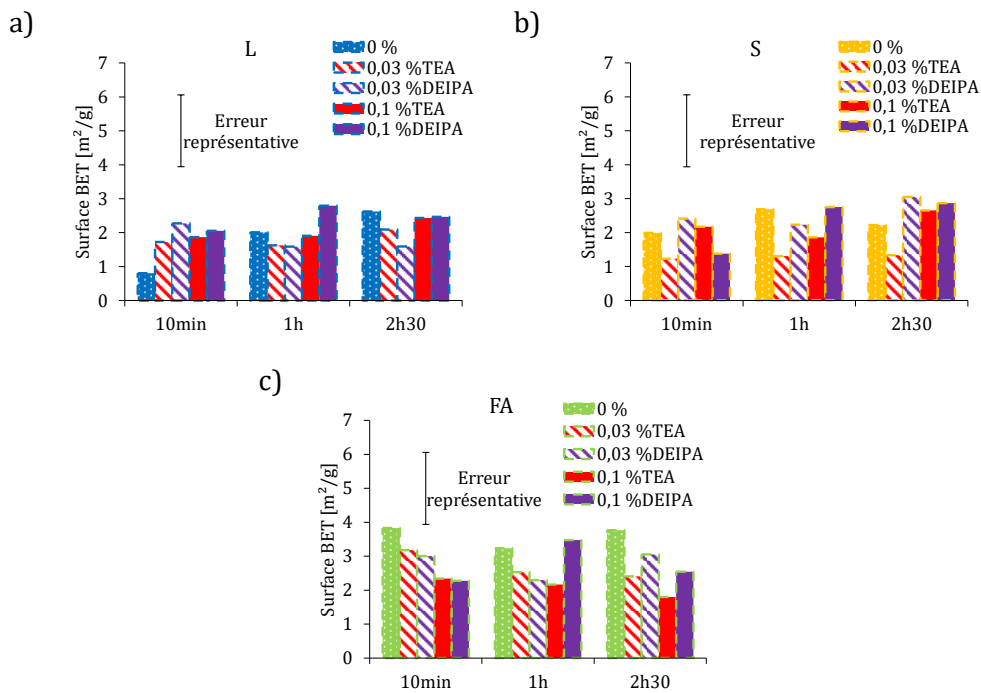


Annexe M.6- Comparaison des conductivités des liquides interstitiels en présence d'amines dans les pâtes d'addition minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), c) cendre volante (FA) et de liquide interstitiel synthétique (LIS) à 0,1 %m de TEA et de DEIPA

Annexe N Surfaces spécifiques BET mesurées pour les matériaux cimentaires hydratés



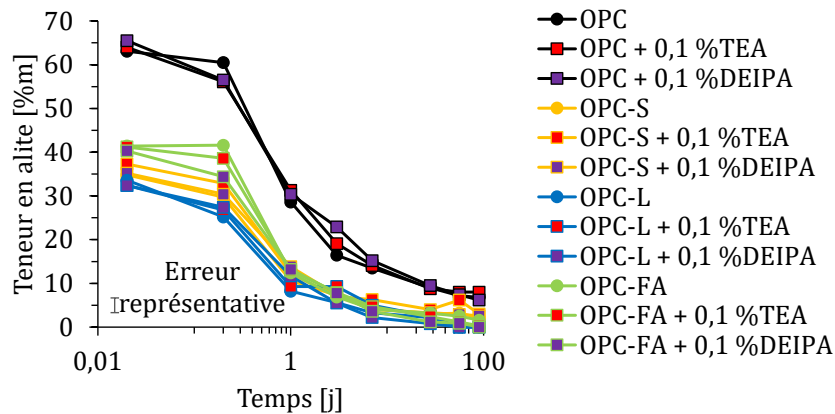
Annexe N.1 – Surfaces spécifiques BET des ciments a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 10 min, 1h et 2h30 d’hydratation à 0,1 %m de TEA et DEIPA



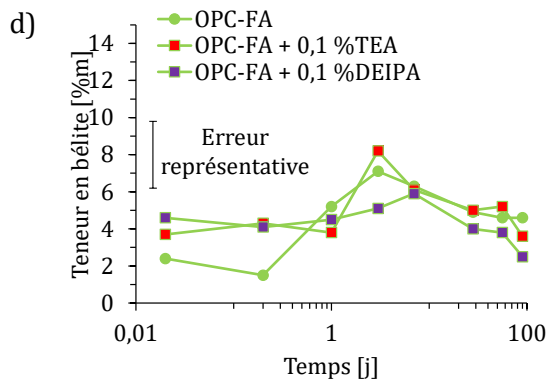
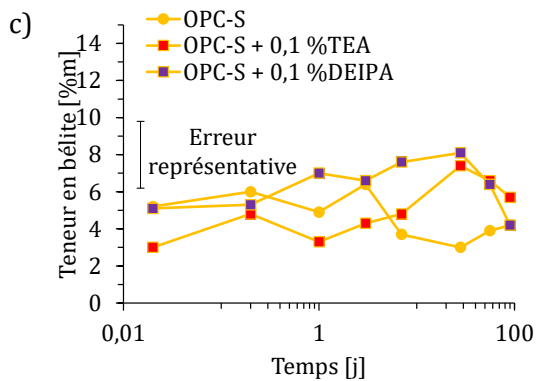
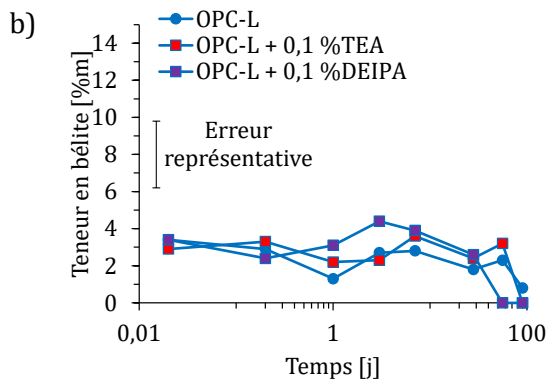
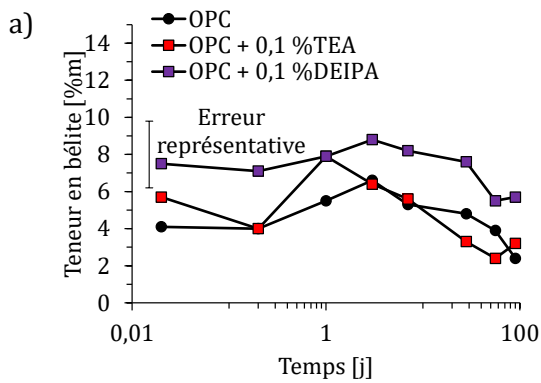
Annexe N.2 – Surfaces spécifiques BET des additions minérales de a) calcaire (L), b) laitier (S), et c) cendre volante (FA) à 10 min, 1h et 2h30 après extraction du liquide interstitiel synthétique à 0,1 %m de TEA et DEIPA

Annexe O Effet de la TEA et de la DEIPA sur les teneurs en anhydres et en hydrates jusqu'à 90 jours

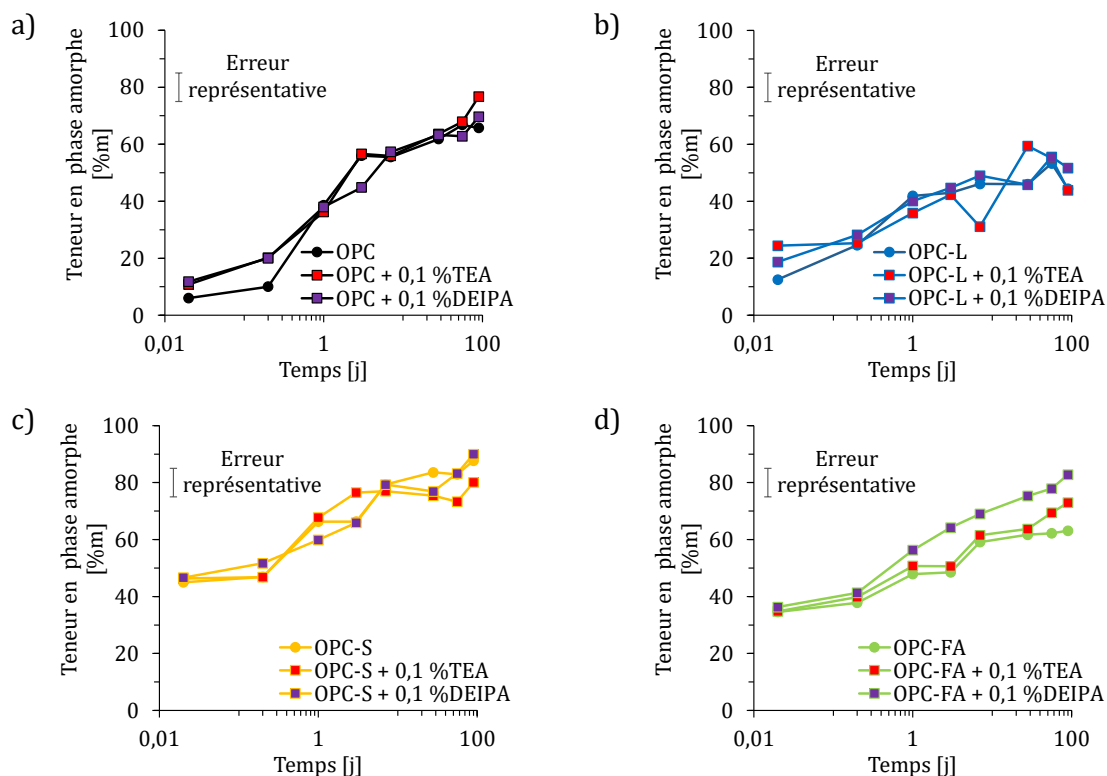
Les résultats présentés dans cette annexe sont les phases anhydres ou hydratées pour lesquelles aucun impact significatif de la TEA ou de la DEIPA n'a pu être observé.



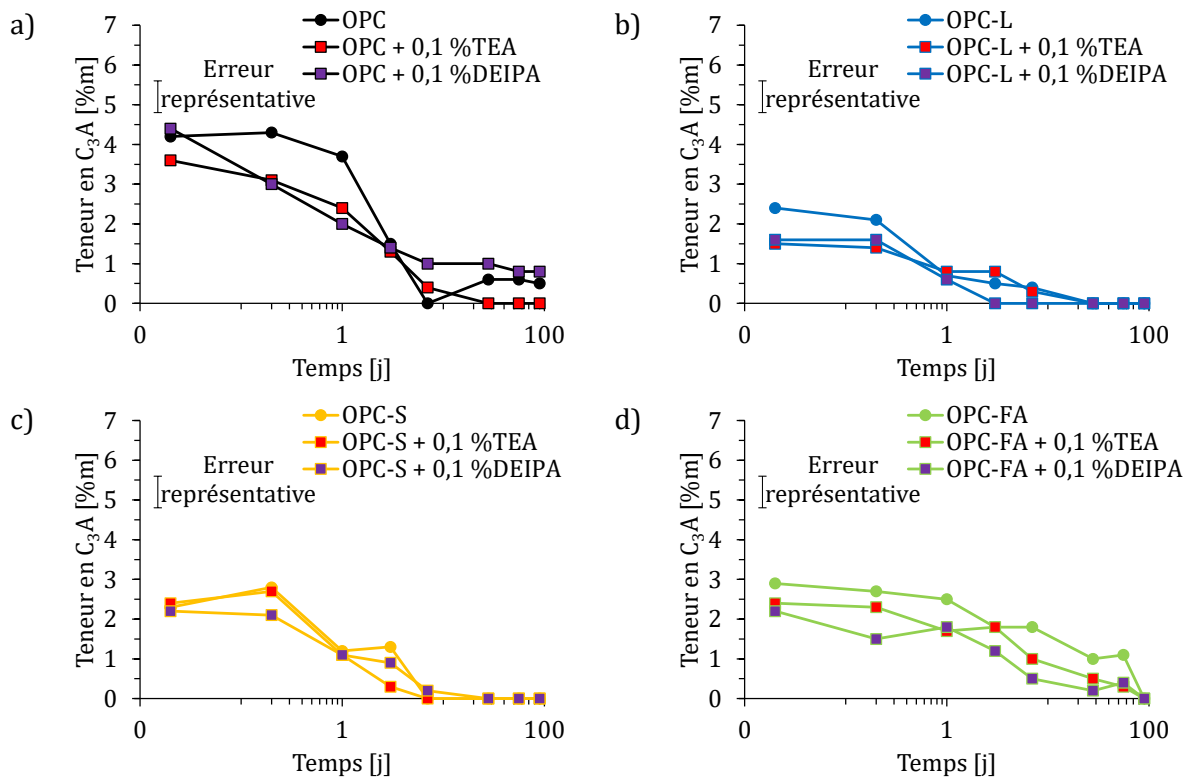
Annexe O.1 - Teneur en alite déterminée par quantification DRX de l'OPC, l'OPC-L, l'OPC-S et l'OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours



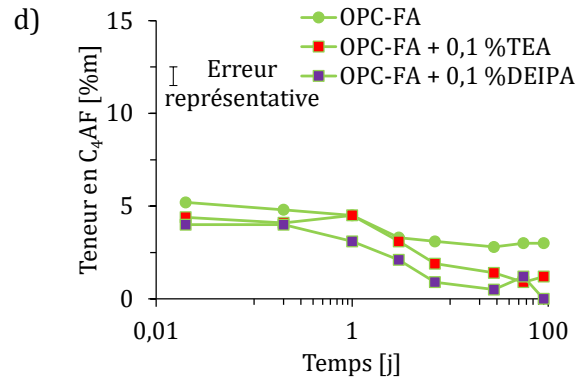
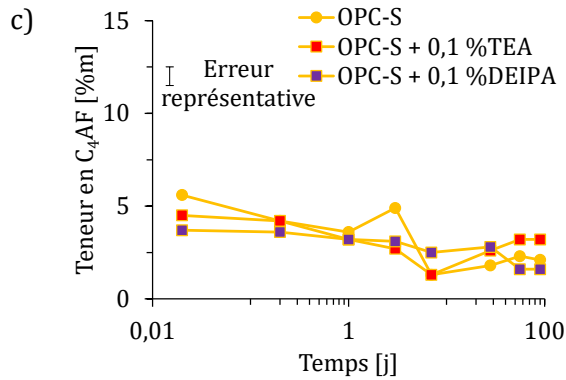
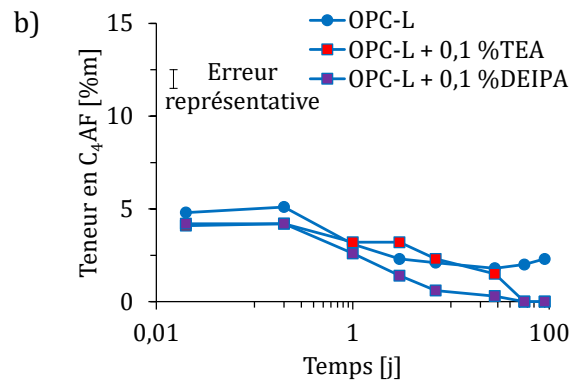
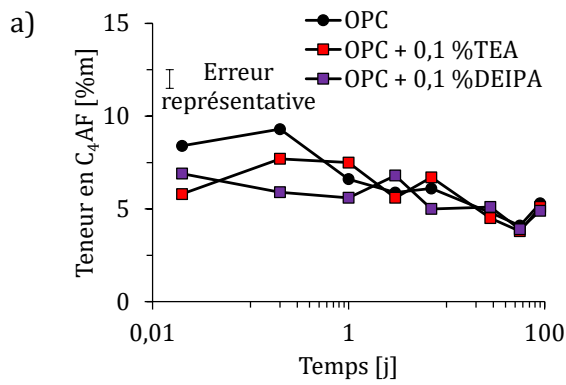
Annexe O.2 - Teneur en bélite déterminée par quantification DRX de l'OPC, l'OPC-L, l'OPC-S et l'OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA à 30 minutes, 5 heures, 1, 3, 7, 28, 56 et 90 jours



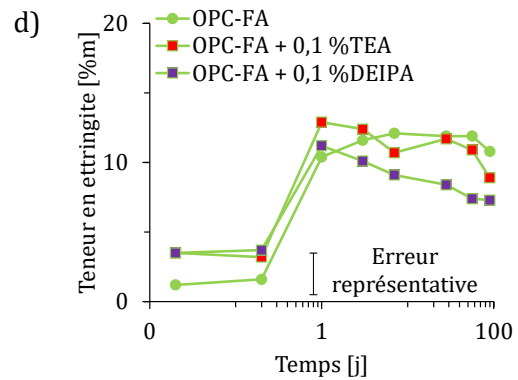
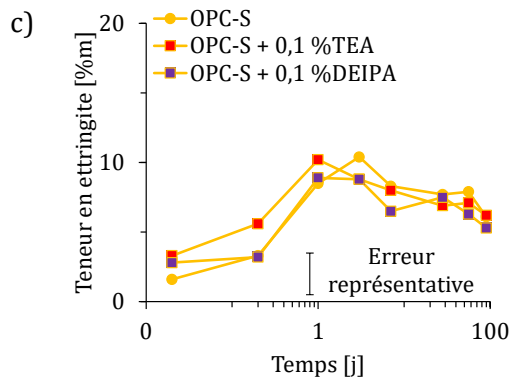
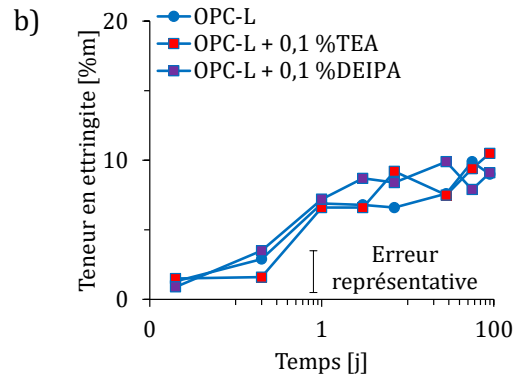
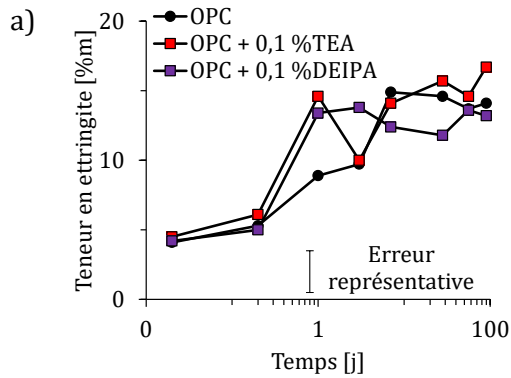
Annexe O.3 – Teneurs en phases amorphes dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA



Annexe O.4 – Teneurs en C_3A dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA



Annexe O.5 - Teneurs en C₄AF dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA



Annexe O.6 - Teneurs en ettringite dans les systèmes a) OPC, b) OPC-L, c) OPC-S et d) OPC-FA à 0,1 %m en TEA et DEIPA

Références bibliographiques

- [1] M. Jachiet, “[Ph.D Thesis], Etude des principaux modes d’action de systèmes accélérateurs des ciments Portland,” Université de Montpellier, 2017.
- [2] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, 2nd ed. Thomas Telford, 1997.
- [3] A. Quennoz and K. L. Scrivener, “Hydration of C3A-gypsum systems,” *Cem. Concr. Res.*, 2012.
- [4] H. Le Chatelier, “Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques,” *Ann. des Mines*, vol. Huitième S, pp. 345–465, 1887.
- [5] K. L. Scrivener and A. Nonat, “Hydration of cementitious materials, present and future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 651–665, Jul. 2011.
- [6] J. Perez, “Etude de l’hydratation des phases constitutives d’un ciment Portland et de la résistance mécanique des pâtes pures et mortiers : Influence des trialcanolamines,” Université de Bourgogne, 2002.
- [7] C. Gosselin, E. Gallucci, and K. Scrivener, “Influence of self heating and Li₂SO₄ addition on the microstructural development of calcium aluminate cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 10, pp. 1555–1570, Oct. 2010.
- [8] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, B. Lothenbach, and J. Neubauer, “The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 1, pp. 134–138, Jan. 2012.
- [9] V. Kocaba, “Documentation CHRYSO interne adaptée de : K. SCRIVENER. The development microstructure during the hydration of Portland cement,” University of London, 1984.
- [10] J. W. Bullard *et al.*, “Mechanisms of cement hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1208–1223, Dec. 2011.
- [11] H. F. W. (Harry F. W. . Taylor, *Cement chemistry*. T. Telford, 1997.
- [12] J. M. Gaidis and E. M. Gartner, “Hydration Mechanisms, II,” *Materials Science of Concrete*, vol. 2. J. Skalny, S. Mindess (Eds.), Materials Science of Concrete, Vol. 2, American Ceramic Society, Westerville, pp. 9–39, 1989.
- [13] N. Tenoutasse, “The hydration mechanism of C3A and C3S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate,” in *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, 1968, pp. 372–378.
- [14] K. L. Scrivener and P. L. Pratt, “Microstructural studies of the hydration of C3A and C4AF independently and in cement paste,” in *Brit. Ceram. Proc. 35, Stoke-on-Trent, British Ceramic Society*, F. P. Glasser, Ed. 1984, pp. 207–219.
- [15] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, and A. Nonat, “Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 1418–1426, Oct. 2007.
- [16] K. L. Scrivener, “The development of microstructure during hydration of portland cement,”

- University of London, 1984.
- [17] F. J. Tang and E. M. Gartner, "Influence of sulphate source on Portland cement hydration," *Adv. Cem. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 67–74, Apr. 1988.
- [18] G. Azimi, V. G. Papangelakis, and J. E. Dutrizac, "Modelling of calcium sulphate solubility in concentrated multi-component sulphate solutions," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 260, no. 2, pp. 300–315, Nov. 2007.
- [19] P. Boustingorry, "Elaboration d' un matériau composite à matrice gypse et renfort bois fragmenté . Amélioration de la résistance au vissage de produits préfabriqués en gypse To cite this version : HAL Id : tel-00153160 Elaboration d' un matériau composite à matrice gypse," 2007.
- [20] S. Ma, W. Li, S. Zhang, Y. Hu, and X. Shen, "Study on the hydration and microstructure of Portland cement containing diethanol-isopropanolamine," *Cem. Concr. Res.*, vol. 67, pp. 122–130, 2015.
- [21] K. Riding, D. A. Silva, and K. Scrivener, "Early age strength enhancement of blended cement systems by CaCl₂ and diethanol-isopropanolamine," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 935–946, Jun. 2010.
- [22] E. Gallucci and K. Scrivener, "Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 4, pp. 492–501, Apr. 2007.
- [23] V. Kocaba, E. Gallucci, and K. L. Scrivener, "Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes," *Cem. Concr. Res.*, vol. Special Vo, no. 3, pp. 511–525, Mar. 2012.
- [24] X. Feng, E. J. Garboczi, D. P. Bentz, P. E. Stutzman, and T. O. Mason, "Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 10, pp. 1787–1793, Oct. 2004.
- [25] M. J. Berodier, "[Ph.D Thesis], Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration," Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2015.
- [26] M. Adjoudj, "Effet des additions minérales et organiques sur le comportement rhéologique du béton."
- [27] D. Heinz, M. Göbel, H. Hilbig, L. Urbonas, and G. Bujauskaite, "Effect of TEA on fly ash solubility and early age strength of mortar," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 3, pp. 392–397, Mar. 2010.
- [28] W. Lerch, "The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland Cement Pastes," *Proc. Am. Soc. Test. Mater.*, vol. 46, no. May, pp. 1–48, 1946.
- [29] S. A. Gunay, "Influence de la cinétique d'hydratation des phases aluminates en présence de sulfate de calcium sur celles des phases silicates : Conséquences sur l'Optimum de sulfatage

- des ciments,” Université de Bourgogne, 2012.
- [30] J. W. Bullard *et al.*, “Cement and Concrete Research Mechanisms of cement hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1208–1223, 2011.
- [31] P. Sandberg, “Optimization of Cement Sulfate Part I - Cement with admixture,” vol. Part II-, pp. 1–3, 2004.
- [32] K. R. and P. S. Lars Wadsö, Frank Winnefeld, “Calorimetry,” in *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, CRC Press, 2015, pp. 37–74.
- [33] L. Frølich, L. Wadsö, and P. Sandberg, “Using isothermal calorimetry to predict one day mortar strengths,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, pp. 108–113, 2016.
- [34] CIMbéton, “Guide De Prescription Des Ciments Pour Des Constructions Durables,” *Collect. Tech. Cimbét.*, p. 97, 2009.
- [35] CIMbéton, *Ciments et bétons, l'essentiel*, 2005th ed. 2005.
- [36] B. Lothenbach, K. Scrivener, and R. D. D. Hooton, “Supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1244–1256, Dec. 2011.
- [37] P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, and K. Scrivener, “Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 6, pp. 831–844, Jun. 2010.
- [38] E. Marie and J. Berodier, “Impact of the Supplementary Cementitious Materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration.”
- [39] E. Berodier and K. Scrivener, “Understanding the filler effect on the nucleation and growth of C-S-H,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 97, no. 12, pp. 3764–3773, 2014.
- [40] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, and K. Scrivener, “Influence of limestone on the hydration of Portland cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 6, pp. 848–860, Jun. 2008.
- [41] P. Hawkins, P. Tennis, and R. Detwiler, “The Use of Limestone in Portland Cement: A State-of-the-Art Review,” 2003.
- [42] F. Jacquemot, *Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut fourneau pour les produits préfabriqués en béton*, no. Univeristé de Lille 1-Mines Douai. 2014.
- [43] R. Dron, “Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline,” *Rapp. Rech. n°38*, p. 130, 1974.
- [44] I. A. Voinovitch and R. Dron, “Action of different activators on the hydration of slag,” *J. Silic. Ind.*, vol. 41, p. 209-212, 1976.
- [45] C. Shi, P. V. Krivenko, and D. Roy, *Alkali-Activated Cements and Concretes*. 2006.
- [46] J. M. Richardson, J. J. Biernacki, P. E. Stutzman, and D. P. Bentz, “Stoichiometry of slag hydration with calcium hydroxide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 4, pp. 947–953, Dec. 2002.
- [47] B. Kolani, L. Buffo-Lacarrière, A. Sellier, G. Escadeillas, L. Boutillon, and L. Linger, “Hydration of slag-blended cements,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 34, no. 9, pp. 1009–1018, Oct. 2012.

- [48] W. Chen and H. J. H. Brouwers, "The hydration of slag, part 2: Reaction models for blended cement," *J. Mater. Sci.*, vol. 42, no. 2, pp. 444–464, Jan. 2007.
- [49] A. Darquennes, B. Espion, and S. Staquet, "How to assess the hydration of slag cement concretes?," *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, pp. 1012–1020, 2013.
- [50] V. Kocaba, "Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags," 2009.
- [51] K. L. Scrivener *et al.*, "TC 238-SCM: hydration and microstructure of concrete with SCMs," *Mater. Struct.*, vol. 48, no. 4, pp. 835–862, Apr. 2015.
- [52] Y. Peng, W. Hansen, C. Borgnakke, J. J. Biernacki, and W. Hansen, "Hydration of Portland Cement Containing Supplementary Cementitious Materials (SCMs)," no. 01.
- [53] I. Pane and W. Hansen, "Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis," *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, no. 6, pp. 1155–1164, 2005.
- [54] G. Le Saout and K. Scrivener, "Early Hydration of Portland cement with corundum addition," in *16th Internationale Baustofftagung IBAUSIL*.
- [55] K. V. Schuldyakov, L. Y. Kramar, and B. Y. Trofimov, "The Properties of Slag Cement and its Influence on the Structure of the Hardened Cement Paste," *Procedia Eng.*, vol. 150, pp. 1433–1439, 2016.
- [56] B. Sioulas and J. G. Sanjayan, "The coloration phenomenon associated with slag blended cements," *Cem. Concr. Res.*, 2001.
- [57] D. Le Cornec, Q. Wang, L. Galois, G. Renaudin, L. Izoret, and G. Calas, "Greening effect in slag cement materials," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 84, pp. 93–98, Nov. 2017.
- [58] M. Chaouche, X. X. Gao, M. Cyr, M. Cotte, and L. Frouin, "On the origin of the blue/green color of blast-furnace slag-based materials: Sulfur K-edge XANES investigation," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 4, pp. 1707–1716, Apr. 2017.
- [59] B. Lothenbach, P. Durdzinski, and K. De Weerd, "Thermogravimetric analysis," in *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, Eds. CRC Press, 2016, pp. 177–212.
- [60] S. A. Bernal *et al.*, "Characterization of supplementary cementitious materials by thermal analysis," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 50, no. 1, pp. 1–13, 2017.
- [61] R. L. Hill and K. J. Folliard, "Fly Ash on Concrete," *Concr. inFocus*, no. Fall 2006, pp. 71–72, 2006.
- [62] N. De Belie *et al.*, "Determination of the degree of reaction of fly ash in blended cement pastes," in *14th International Congress on the Chemistry of Cement, Proceedings*, 2015, pp. 1–12.
- [63] P. T. Durdziński, C. F. Dunant, M. Ben Haha, and K. L. Scrivener, "A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its

- individual components in hydrating cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, 2015.
- [64] Y. Peng, W. Hansen, C. Borgnakke, J. J. Biernacki, G. G. Brown, and W. Hansen, “Hydration Kinetics of Portland Cement Containing Supplementary Cementitious Materials (SCMs),” *J. Am. Ceram. Soc.*, no. Special Volume High-Performance Cement-Based Composites, pp. 149–164, 2005.
- [65] F. Deschner *et al.*, “Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 10, pp. 1389–1400, Oct. 2012.
- [66] W. Fajun, M. W. Grutzeck, and D. M. D. M. Roy, “The retarding effects of fly ash upon the hydration of cement pates: The first 24 hours,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, pp. 174–184, 1985.
- [67] S. Dittrich, J. Neubauer, and F. Goetz-Neunhoeffler, “The influence of fly ash on the hydration of OPC within the first 44 h - A quantitative in situ XRD and heat flow calorimetry study,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, pp. 129–138, 2014.
- [68] K. De Weerdt, M. Ben Haha, G. Le Saout, K. O. Kjellsen, H. Justnes, and B. Lothenbach, “Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 3, pp. 279–291, Mar. 2011.
- [69] G. Baert, S. Hoste, G. De Schutter, and N. De Belie, “Reactivity of fly ash in cement paste studied by means of thermogravimetry and isothermal calorimetry,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2008.
- [70] P. T. Durdziński, “Hydration of multi-component cements containing clinker, slag, type-V fly ash and limestone,” vol. 6834, pp. 1–225, 2016.
- [71] P. ROSSI, L. GAVOIS, and G. RAOUL, “caractéristiques utilisation des sous-produits industriels - Les cendres volantes,” *Tech. l'ingénieur*, no. 0, pp. 1–14, 2009.
- [72] Y. L. Yaphary, Z. Yu, R. H. W. Lam, and D. Lau, “Effect of triethanolamine on cement hydration toward initial setting time,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 141, pp. 94–103, Jun. 2017.
- [73] Z. Xu *et al.*, “Research on cement hydration and hardening with different alkanolamines,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 141, pp. 296–306, Jun. 2017.
- [74] Z. Lu *et al.*, “Towards a further understanding of cement hydration in the presence of triethanolamine,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 132, no. March, p. 106041, Jun. 2020.
- [75] Y. R. Zhang *et al.*, “Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism,” *Cem. Concr. Res.*, 2016.
- [76] M. M. Fiume *et al.*, “Safety Assessment of Triethanolamine and Triethanolamine-Containing Ingredients as Used in Cosmetics,” *Int. J. Toxicol.*, vol. 32, no. 3_suppl, pp. 59S-83S, May 2013.
- [77] E. Gartner and D. Myers, “Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 6, pp. 1521–1530, Jun. 1993.
- [78] S. Yang, J. Wang, S. Cui, H. Liu, and X. Wang, “Impact of four kinds of alkanolamines on

- hydration of steel slag-blended cementitious materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 131, pp. 655–666, Jan. 2017.
- [79] C. Y. Lee, H. K. Lee, and K. M. Lee, "Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash–cement systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 425–431, Mar. 2003.
- [80] Y. Zhang, L. Gao, X. Cai, Q. Li, and X. Kong, "Influences of triethanolamine on the performance of cement pastes used in slab track," *Constr. Build. Mater.*, vol. 238, Mar. 2020.
- [81] H. F. W. Taylor, "Cement chemistry 2nd edition."
- [82] L. Wadsö, F. Winnefeld, K. Riding, and P. Sandberg, "Calorimetry," in *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*, K. Scrivener, R. Snellings, and B. Lothenbach, Eds. CRC Press, 2015, pp. 37–74.
- [83] M. D. Niemuth, "Effect of Fly Ash on the Optimum Sulfate of Portland Cement," Purdue University, 2012.
- [84] I. De la Varga, J. Castro, D. P. Bentz, F. Zunino, and J. Weiss, "Evaluating the hydration of high volume fly ash mixtures using chemically inert fillers," *Constr. Build. Mater.*, vol. 161, pp. 221–228, 2018.
- [85] F. Zunino and K. Scrivener, "Factors influencing the sulfate balance in pure phase C3S/C3A systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 133, no. April, p. 106085, 2020.
- [86] F. Zunino and K. Scrivener, "The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 126, no. August, p. 105918, 2019.
- [87] J.-F. Demeyer, "[Ph.D Thesis], Caractérisation de l'homogénéité de mélange de poudres et de l'agitation en mélangeur triaxe," 2007.
- [88] P. Lawrence, M. Cyr, and E. Ringot, "Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 12, pp. 1939–1947, 2003.
- [89] W. M. Haynes, *Handbook of Chemistry and Physics*, 94th Editi. CRC Press.
- [90] M. Cyr, "[Ph.D Thesis], Contribution à la caractérisation des fines minérales et à la compréhension de leur rôle joué dans le comportement rhéologique des matrices cimentaires," 1999.
- [91] B. S. Mitchell, *An Introduction to Materials Engineering and Science: For Chemical and Materials Engineers*, 4th ed., vol. 3. 2004.
- [92] R. D. R. C. Shannon, R. D. R. C. Shannon, O. Medenbach, and R. X. Fischer, "Refractive Index and Dispersion of Fluorides and Oxides," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 31, no. 4, pp. 931–970, Dec. 2002.
- [93] W. Schumann, *Gemstones of the world*. Sterling Publishing Co., 2009.
- [94] M. J. Wilson, "Sheet Silicates : Clay Minerals," in *Rock-forming Minerals*, 2nd ed., The Geological Society, 2013.

- [95] E. C. Arvaniti *et al.*, "Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques," *Mater. Struct.*, vol. 48, no. 11, pp. 3687–3701, Nov. 2015.
- [96] V. Kocaba, "[PhD. Thesis] Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags," 2009.
- [97] P. S. L. B. MC CUSKER, R. B. VON DREELE, D. E. COX, D. LOUËR, "Rietveld refinement guidelines," *J. Appl. Crystallogr.*, pp. 36–50, 1999.
- [98] V. A. Streltsov, V. Tsirelson, R. P. Ozerov, and O. Golovanov, "Electronic and thermal parameters of ions in Ca F₂: regularized least squares treatment," *Kristallografiya*, vol. 33, pp. 90–97, 1987.
- [99] Á. G. De La Torre, S. Bruque, J. Campo, and M. A. . Aranda, "The superstructure of C3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses," *Cem. Concr. Res.*, vol. 32, no. 9, pp. 1347–1356, Sep. 2002.
- [100] K. Mori *et al.*, "Charge states of Ca atoms in β -dicalcium silicate," *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 11, pp. 3286–3294, Nov. 2006.
- [101] W. G. Mumme, R. J. Hill, G. Bushnell-Wye, and E. R. Segnit, "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases," *Neues Jahrb. fuer Mineral. - Abhandlungen*, vol. 169, no. 1, pp. 35–68, 1995.
- [102] P. Mondal and J. W. Jeffery, "The crystal structure of tricalcium aluminate, Ca₃Al₂O₆," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 31, no. 3, pp. 689–697, Mar. 1975.
- [103] F. Nishi and Y. Takéuchi, "The Al₆O₁₈ rings of tetrahedra in the structure of Ca_{8.5}NaAl₆O₁₈," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 31, no. 4, pp. 1169–1173, Apr. 1975.
- [104] A. A. Colville and S. Geller, "The crystal structure of brownmillerite, Ca₂FeAl₅O₁₅," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 27, no. 12, pp. 2311–2315, Dec. 1971.
- [105] R. Wartchow, "Datensammlung nach der 'learn profile'-methode (LP) für calcit und vergleich mit der 'background peak background'-methode (BPB)," *Z. Krist.*, 1989.
- [106] Á. G. De la Torre, M.-G. López-Olmo, C. Álvarez-Rua, S. García-Granda, and M. A. G. Aranda, "Structure and microstructure of gypsum and its relevance to Rietveld quantitative phase analyses," *Powder Diffr.*, vol. 19, no. 3, pp. 240–246, Sep. 2004.
- [107] H. Weiss and M. F. Bräu, "How Much Water Does Calcined Gypsum Contain?," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 48, no. 19, pp. 3520–3524, Apr. 2009.
- [108] F. C. Hawthorne and R. B. Ferguson, "Anhydrous sulphates; II, Refinement of the crystal

- structure of anhydrite," *Can. Mineral.*, vol. 13, pp. 289–292, 1975.
- [109] J. A. McGinnety, "Redetermination of the structures of potassium sulphate and potassium chromate: the effect of electrostatic crystal forces upon observed bond lengths," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 28, no. 9, pp. 2845–2852, Sep. 1972.
- [110] K. Okada and J. Ossaka, "Structures of potassium sodium sulphate and tripotassium sodium disulphate," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, vol. 36, no. 4, pp. 919–921, Apr. 1980.
- [111] Q. Huang *et al.*, "Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structures of Sr₂RuO₄ and Sr₂IrO₄ at Room Temperature and at 10 K," *J. Solid State Chem.*, vol. 112, no. 2, pp. 355–361, Oct. 1994.
- [112] J. D. Jorgensen, "Compression mechanisms in α -quartz structures—SiO₂ and GeO₂," *J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 11, pp. 5473–5478, Nov. 1978.
- [113] H. Effenberger, A. Kirfel, and G. Will, "Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit CaMg(CO₃)₂," *TMPM Tschermaks Mineral. und Petrogr. Mitteilungen*, vol. 31, no. 1–2, pp. 151–164, Mar. 1983.
- [114] A. F. Gualtieri, "Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, no. 2, pp. 267–278, Apr. 2000.
- [115] D. Balzar and H. Ledbetter, "Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite," *Am. Mineral.*, vol. 78, pp. 1192–1196, 1993.
- [116] A. Della Giusta, F. Princivalle, and S. Carbonin, "Crystal structure and cation distribution in some natural magnetites," *Mineral. Petrol.*, vol. 37, no. 3–4, pp. 315–321, Dec. 1987.
- [117] C. J. Howard, T. M. Sabine, and F. Dickson, "Structural and thermal parameters for rutile and anatase," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 47, no. 4, pp. 462–468, Aug. 1991.
- [118] P. B. Moore and T. Araki, "Atomic arrangement of merwinite, Ca₃Mg[SiO₄]₂, an unusual dense-packed structure of geophysical interest," *Am. Mineral.*, vol. 57, pp. 1355–1374, 1972.
- [119] B. H. O'Connor and M. D. Raven, "Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures," *Powder Diffr.*, vol. 3, no. 1, pp. 2–6, 1988.
- [120] P. Stutzman and S. Leigh, "Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction," *NIST Tech. Note 1441*, p. 44, 2002.
- [121] Z. Yan-Rong *et al.*, "Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism," *Cem. Concr. Res.*, vol. 87, pp. 64–76, Sep. 2016.
- [122] M. Jachiet, N. Azéma, G. Le Saoût, E. Garcia-Diaz, and V. Kocaba, "Influence of triethanolamine on cement pastes at early age of hydration," *Adv. Cem. Res.*, vol. 30, no. 4, pp. 159–171, Apr. 2018.
- [123] B. Lothenbach and F. Winnefeld, "Thermodynamic modelling of the hydration of Portland

- cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 209–226, Feb. 2006.
- [124] T. Sedran, F. De Larrard, and L. Le Guen, "Détermination de la compacité des ciments et additions minérales à la sonde de Vicat," *Bull. des Lab. des Ponts Chaussées*, no. 270–271, pp. 155–163, 2007.
- [125] A. Lecomte and J.-M. Mechling, "Compacité des mélanges et propriétés des grains," *Bull. Des Lab. Des Ponts Chaussées*, pp. 21–33, 1999.
- [126] E. COLAS, "Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration," Université de Reims Champagne-Ardenne, 2011.
- [127] S. Mantellato, M. Palacios, and R. J. Flatt, "Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 86, pp. 20–28, Aug. 2016.
- [128] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, and P. Snabre, "Characterisation of instability of concentrated dispersions by a new optical analyser: the TURBISCAN MA 1000," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 152, no. 1–2, pp. 111–123, Jul. 1999.
- [129] P. Bru *et al.*, "Particle Size and Rapid Stability Analyses of Concentrated Dispersions: Use of Multiple Light Scattering Technique," 2004, pp. 45–60.
- [130] P. Juilland, A. Kumar, E. Gallucci, R. J. Flatt, and K. L. Scrivener, "Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 9, pp. 1175–1188, Sep. 2012.
- [131] TAM Air, *Brochure TAM Air Isothermal Calorimeter*. 2015.
- [132] H. E. Petch, "The hydrogen positions in portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, as indicated by the electron distribution," *Acta Crystallogr.*, vol. 14, no. 9, pp. 950–957, Sep. 1961.
- [133] F. Goetz-Neunhoeffler and J. Neubauer, "Refined ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$) structure for quantitative X-ray diffraction analysis," *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 1, pp. 4–11, Mar. 2006.
- [134] R. Allman, "Refinement of the hybrid layer structure $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6] + [\frac{1}{2}\text{SO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$," *Neues Jahrb. für Mineral.*, pp. 552–558, 1969.
- [135] T. Runčevski, R. E. Dinnebier, O. V. Magdysyuk, and H. Pöllmann, "Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 68, no. 5, pp. 493–500, Oct. 2012.
- [136] M. François, G. Renaudin, and O. Evrard, "A Cementitious Compound with Composition $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$," *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, vol. 54, no. 9, pp. 1214–1217, Sep. 1998.
- [137] D. A. Kulik *et al.*, "GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS3K numerical kernel for coupled simulation codes," *Comput. Geosci.*, Aug. 2012.

- [138] L. J. Parrot and D. C. Killoh, "Prediction of cement hydration," *Br. Ceram. Proc.*, vol. 35, pp. 41–53, 1984.
- [139] A. Lange and J. Plank, "Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers," in *Nanotechnology in Construction*, Springer International Publishing Switzerland, 2015, pp. 55–63.
- [140] L. J. Struble, "Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases," in *8th International Congress on the Chemistry of Cement. Vol. 6*, 1986, pp. 582–588.
- [141] L. G. Baquerizo, T. Matschei, and K. L. Scrivener, "Impact of water activity on the stability of ettringite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 31–44, Jan. 2016.
- [142] S. Galmarini, A. Aimable, N. Ruffray, and P. Bowen, "Changes in portlandite morphology with solvent composition: Atomistic simulations and experiment," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1330–1338, Dec. 2011.
- [143] J. Abdo, "Ciments," *Tech. l'ingénieur*, no. C920 V2, 2008.
- [144] I. Maki and K. Goto, "Factors Influencing the Phase Constitution of Alite," *Cem*, vol. 12, no. 3, pp. 301–308, 1982.
- [145] R. C. Mielenz, N. C. Schieltz, and M. E. King, "Thermogravimetric Analysis of Clay and Clay-Like Minerals," *Clays Clay Miner.*, vol. 2, no. 1, pp. 285–314, 1953.
- [146] H. G. Smolczyk, "Slag structure and identification of slags," in *Proceedings of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*.
- [147] E. Lang, "Blastfurnace cements, in Structure and performance of cements," in *Structure and Performance of Cements*, 2nd editio., J. Bensted and P. Barnes, Eds. Spoon Press, 2002, pp. 310–325.
- [148] I. Jawed and J. Skalny, "Alkalies in cement: A review," *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 37–51, Jan. 1978.
- [149] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, B. Lothenbach, and J. Neubauer, "The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An1. Jansen, D., Goetz-Neunhoeffler, F., Lothenbach, B., et al. "The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD,' Ce," *Cem. Concr. Res.*, 2012.
- [150] G. Le Saoüt and Mohsen Ben Haha, "Effect of filler on early hydration," in *13th international congress on the chemistry of cement (XIII ICCI)*, 2011.
- [151] T. T. H. Bach, "Evolution physico-chimique des liants bas PH hydratés : influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins.," Université de Bourgogne, 2010.
- [152] Y. R. Zhang *et al.*, "Influence of triethanolamine on the hydration product of portlandite in cement paste and the mechanism," *Cem. Concr. Res.*, vol. 87, pp. 64–76, Sep. 2016.
- [153] A. Le Roux and S. Orsetti, "Les réactions sulfatiques : Conditions de formation, structure et expansion des minéraux secondaires sulfatés," *Bull. des Lab. des Ponts Chaussees*, 2000.

- [154] G. Le Saoût, V. Kocaba, and K. Scrivener, "Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 2, pp. 133–148, 2011.
- [155] A. Schöler, B. Lothenbach, F. Winnefeld, M. Ben Haha, M. Zajac, and H. M. Ludwig, "Early hydration of SCM-blended Portland cements: A pore solution and isothermal calorimetry study," *Cem. Concr. Res.*, vol. 93, pp. 71–82, 2017.
- [156] P. Mills and P. Snabre, "Settling of suspension of hard spheres," *Europhys. Lett.*, vol. 25, pp. 651–656, 1994.
- [157] H. Moosberg-Bustnes, B. Lagerblad, and E. Forssberg, "The function of fillers in concrete," *Mater. Struct.*, vol. 37, no. 2, pp. 74–81, 2004.
- [158] S.-J. Kim, K.-H. Yang, and G.-D. Moon, "Hydration Characteristics of Low-Heat Cement Substituted by Fly Ash and Limestone Powder," *Materials (Basel)*, vol. 8, no. 9, pp. 5847–5861, Sep. 2015.
- [159] T. E. Burch, K. L. Nagy, and A. C. Lasaga, "Free energy dependence of albite dissolution kinetics at 80°C and pH 8.8," *Chem. Geol.*, vol. 105, no. 1–3, pp. 137–162, Mar. 1993.
- [160] P. M. Dove, N. Han, and J. J. De Yoreo, "Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behavior," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 102, no. 43, pp. 15357–15362, Oct. 2005.
- [161] K. Scrivener, A. Ouzia, P. Juilland, and A. Kunhi Mohamed, "Advances in understanding cement hydration mechanisms," *Cem. Concr. Res.*, vol. 124, no. August, p. 105823, 2019.
- [162] S. Garrault-Gauffinet and A. Nonat, "Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation," *J. Cryst. Growth*, vol. 200, no. 3, pp. 565–574, 1999.
- [163] N. Gineys, G. Aouad, and D. Damidot, "Managing trace elements in Portland cement - Part I: Interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 32, no. 8, pp. 563–570, 2010.
- [164] J. G. M. de Jong, H. N. Stein, and J. M. Stevels, "Hydration of tricalcium silicate," *J. Appl. Chem.*, vol. 17, no. 9, pp. 246–250, May 2007.
- [165] F. Zunino, "Limestone calcined clay cements (LC3): raw material processing, sulfate balance and hydration kinetics," École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL), 2020.
- [166] R. Novotný, E. Bartoníčková, J. Švec, and M. Mončeková, "Influence of Active Alumina on the Hydration Process of Portland Cement," *Procedia Eng.*, vol. 151, pp. 80–86, 2016.
- [167] S. Mantellato, M. Palacios, and R. J. Flatt, "Relating early hydration, specific surface and flow loss of cement pastes," *Mater. Struct. Constr.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–17, 2019.
- [168] A. Kumar, S. Bishnoi, and K. L. Scrivener, "Modelling early age hydration kinetics of alite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 7, pp. 903–918, 2012.
- [169] I. Odler, "Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement," in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 1998, pp. 241–297.

- [170] V. S. Ramachandran, "Action of triethanolamine on the hydration of tricalcium aluminate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 3, no. 1, pp. 41–54, Jan. 1973.
- [171] X. Y. Wang, M. Z. Lan, W. F. Hou, B. F. Xiang, and X. D. Zhao, "Influence of triethanolamine on the properties of cement-based materials," *Mater. Sci. Forum*, vol. 898 MSF, pp. 2010–2017, 2017.
- [172] T. Kemmitt and W. Henderson, "A new route to silicon alkoxides from silica," *Aust. J. Chem.*, vol. 51, no. 11, pp. 1031–1035, 1998.
- [173] B. Sztorch, D. Frąckowiak, and B. Marciniec, "Highly selective synthesis of novel (E)-styrylsilatrane via ruthenium-catalyzed trans -silylation," *Synth. Commun.*, vol. 48, no. 23, pp. 3025–3032, Dec. 2018.
- [174] R. Taillon, "Étude de l'hydrolyse de quelques ions métalliques en présence d'ammoniac, de méthylamine et de triéthanolamine," Université Laval, 1971.
- [175] B. Siffert, "Quelques réactions de la silice en solution: la formation des argiles," UNIVERSITÉ DE STRASBOURG, 1962.
- [176] V. T. Yilmaz and F. P. Glasser, "Crystallization of calcium hydroxide in the presence of sulphonated melamine formaldehyde superplasticizer," *J. Mater. Sci. Lett.*, vol. 10, no. 12, pp. 712–715, 1991.
- [177] E. Gartner and D. Myers, "Influence of Tertiary Alkanolamines on Portland Cement Hydration," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 76, no. 6, pp. 1521–1530, 1993.
- [178] P. A. Wangoli and G. Kinunda, "The effect of alkyl chain tethers on the kinetics and mechanistic behaviour of bifunctional dinuclear platinum(II) complexes bearing N, N' -dipyridylamine ligands," *New J. Chem.*, vol. 42, no. 1, pp. 214–227, 2018.
- [179] V. S. Ramachandran, "Influence of triethanolamine on the hydration characteristics of tricalcium silicate," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, vol. 22, no. 11, pp. 1125–1138, Apr. 2007.
- [180] A. Allahverdi, A. Maleki, and M. Mahinroosta, "Chemical activation of slag-blended Portland cement," *J. Build. Eng.*, vol. 18, pp. 76–83, Jul. 2018.

Résumé

La prise de conscience actuelle des problématiques environnementales de l'industrie cimentière conduit à l'utilisation d'additions minérales au sein du ciment Portland comme les laitiers et cendres volantes. Néanmoins, ces ciments composés sont moins réactifs que le ciment Portland. Des activateurs sont alors nécessaires afin d'accélérer leur prise ou leur durcissement. De nombreux systèmes accélérateurs (molécules ou ions), connus pour leur effet accélérateur, ont été étudiés dans la littérature, tels que la triéthanolamine (TEA) et la diéthanol-isopropanolamine (DEIPA). Cependant, peu d'études portent sur leurs impacts au sein des ciments composés et sur les effets que ces molécules peuvent avoir sur les propriétés physico-chimiques de la pâte cimentaire.

Ce travail a donc pour objectif d'avoir une meilleure compréhension du mode d'action et de l'influence de ces deux molécules accélératrices (TEA et DEIPA) sur l'état de dispersion et la réactivité chimique de pâtes cimentaires à l'état frais. Les caractéristiques granulaires de l'échelle nano/micro- à l'échelle méso-structurale des différentes formulations cimentaires aux jeunes âges, en lien avec leur réactivité, ainsi que l'influence de ces dernières sur les comportements macroscopiques des mortiers ont été étudiés. Pour cela, une caractérisation du liquide interstitiel, jusqu'à 2h30 d'hydratation, a permis de mettre en évidence les contributions chimiques des additions minérales sur la réactivité ainsi que l'évaluation de la consommation des deux amines au cours de l'hydratation. La cinétique de réaction a été suivie par microcalorimétrie isotherme, diffractométrie des rayons X et analyse thermogravimétrique permettant de déterminer l'impact des amines sur la dissolution des phases anhydres et la précipitation des phases hydratées. La stabilité physicochimique a été quantifiée à l'aide d'un Turbiscan par le suivi de la cinétique de sédimentation de pâtes légèrement diluées, et ce jusqu'à 30 minutes. Enfin, les conséquences des effets observés ont été évaluées sur les résistances mécaniques en compression à l'échelle du mortier jusqu'à 90 jours.

Cette méthodologie a permis de mettre en évidence l'impact chimique des additions minérales dès les premières minutes d'hydratation et l'importance de leurs phases mineures. Les principaux modes d'action des deux amines ont pu être identifiés sur les ciments composés avec notamment des effets spécifiques sur la cendre volante et le laitier de haut fourneau.

Mots clés : Ciment Portland, ciments composés, activateurs, réactivité, stabilité physico-chimique

Abstract

The current environmental issues of the cement industry lead to the partial substitution of clinker by different supplementary cementitious materials in Portland cement, such as slag and fly ash. However, these blended cements are less reactive than Portland cement. Activators are needed to accelerate their setting or their hardening. Many accelerator systems (molecules or ions) are known for their accelerating effect and studied in the literature, such as triethanolamine (TEA) and diethanol-isopropanolamine (DEIPA). However, a few studies have examined their impacts on blended cements and their effects on the physico-chemical properties of cement pastes.

The aim of this work is to have a better understanding of the mode of action and the influence of these two molecules (TEA and DEIPA) on the dispersion state and the chemical reactivity of fresh cement paste. Granular characteristics of the nano/micro-structural to the meso-structural scale of the cementitious formulations at young age were studied in connection with their reactivity and the consequences on the macroscopic behavior of mortar. The analysis of pore solution, until 2h30, allowed highlighting the chemical contributions of mineral additions on reactivity with also the evaluation of the consumption of the two amines during hydration. The reaction kinetics were followed by isothermal microcalorimetry, X-ray diffractometry and thermogravimetric analysis, to determine the impact of the amines on the dissolution of anhydrous phases and on the precipitation of hydrated phases. Physicochemical stability was evaluated by Turbiscan measurement following the sedimentation behavior of lightly diluted pastes for the first 30 minutes of hydration. Finally, consequences of the observed effects were evaluated on the compressive strengths of mortar until 90 days.

This methodology highlighted the chemical impact of mineral additions from the first minutes of hydration and the importance of their minor phases. The main mode of action of the two amines have been identified on blended cements with specific effects on slag and fly ash.

Keywords: Ordinary Portland Cement, blended cements, activators, reactivity, physico-chemical stability