



HAL
open science

Etude de l'accélération des ciments à haute teneur en laitier de haut-fourneaux par du chlorure de calcium

Laurent Steger

► **To cite this version:**

Laurent Steger. Etude de l'accélération des ciments à haute teneur en laitier de haut-fourneaux par du chlorure de calcium. Génie civil. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2019. Français. NNT : 2019TOU30333 . tel-03324584

HAL Id: tel-03324584

<https://theses.hal.science/tel-03324584>

Submitted on 23 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

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Laurent STEGER

le 17 décembre 2019

Titre :

Etude de l'accélération des ciments à haute teneur en laitier de haut-fourneaux
par du chlorure de calcium

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie civil

Unité de recherche :

LMDC - Laboratoire Matériaux et Durabilité des Structures

Directeur/trice(s) de Thèse :

Martin CYR et Cédric PATAPY

Jury :

M. Gwenn LE SAOUT, Rapporteur
Mme Sandrine GAUFFINET, Rapporteur
Mme Aveline DARQUENNES, Examinatrice
M. Ruben SNELLINGS, Examinateur
Mme Valérie MONTOUILLOUT, Invitée
M. Martin CYR, Directeur de thèse
M. Cédric PATAPY, Co-directeur de thèse

Remerciements :

Ce travail a été mené au Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions de l'INSA et de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, sous la direction d'Alain Sellier que je remercie de m'avoir accueilli pendant ces années.

La thèse a été financée par l'entreprise ECOCEM Materials et je tiens particulièrement à remercier Laurent FROUIN et Nicolas MUSIKAS, qui m'ont permis de mener ce travail de thèse et d'approcher la R&D industrielle à travers divers projets.

Je remercie très chaleureusement mes directeurs de thèse, Martin CYR et Cédric PATAPY qui m'ont mené au métier de chercheur avec beaucoup de soutien, de conseils et de patience.

Je souhaite remercier Mme Sandrine GAUFFINET, Professeur à l'Université de Bourgogne et Gwenn LE SAOUT, Professeur aux Mines d'Ales d'avoir accepté de rapporter ce travail de thèse. Je remercie également M. Ruben SNELLINGS, chercheur chez VITO, Mme Aveline DARQUENNES, Professeur à l'INSA de Rennes et Mme Valérie MONTOUILLOUT, chargée de recherches CNRS au CEMHTI qui ont accepté de faire partie de mon Jury.

Pour m'avoir aidé et participé activement au bon déroulement des nombreuses campagnes expérimentales et au traitement des résultats, je souhaite remercier ici les personnes avec qui j'ai pu collaborer :

Au LMDC, Vanessa, Maud, Guillaume, David, Marc, Sylvain, Yann pour les manips, Sandrine Geoffroy pour le programme d'analyse d'images.

Au transfert pour les astuces pratiques, Pierre, Fred, Marlène

Au centre Castaing, pour la microscopie électronique et la préparation des échantillons, Claudie Josse et Arnaud Proietti

Guillaume Renaudin pour l'étude préliminaire de DRX sur les AFM

L'équipe du CEMHTI à Orléans, notamment Valérie Montouillout et Abel Danezan pour la RMN

L'équipe RMN de l'Université de Lorraine, Sabine Bonnet et Sébastien Leclerc pour la campagne de relaxométrie du proton.

Remerciements

Merci à tous ceux qui ont animé mon quotidien au laboratoire :

Les collègues du département R&D d'Ecocem de Toulouse, Ludo (depuis les bancs de la fac !), Thomas, Bernard, Céline (pour les manips de dernière minute !), Xiaoxiao.

Les collègues du laboratoire : Raphouse, Toto, Mouss, Marlichou, Mathilde, Rapha, Alex, Yvan et les nombreuses générations de doctorants qui sont passées pendant ma période au LMDC.

Arrivé tardivement, mais mention spéciale pour Simon, merci pour ces nombreuses discussions toujours constructives, évidemment.

Sur un plan plus personnel, je remercie mes parents, qui m'ont toujours suivi et soutenu dans mes choix de carrière, et continuent encore !

Célestine, tu auras toujours su trouver les mots et les moyens pour me faire avancer dans les moments difficiles. Merci d'être présente, tout simplement.

Et Gaston, tu auras, inconsciemment, été le boost final pour terminer ce travail. Merci de faire mon bonheur au quotidien.

Titre : Etude de l'accélération des ciments à haute teneur en laitier de haut-fourneaux par du chlorure de calcium

Résumé :

Les laitiers de hauts fourneaux sont un coproduit de l'industrie métallurgique, utilisés dans les ciments composés (CEM II & III) en substitution partielle du clinker portland et reconnus notamment pour leurs avantages en termes d'abaissement de chaleur d'hydratation, d'augmentation des performances de durabilité et de réduction du bilan carbone des bétons. Bien qu'atteignant des performances mécaniques ultimes comparables voire supérieures au ciment portland (CEM I), les liants proposant de forts taux de laitier voient le développement de leur résistance mécanique fortement ralenti. Ce phénomène s'explique par une réactivité plus faible du laitier qui nécessite des conditions « d'activation » pour réagir correctement. Il existe divers additifs ayant pour effet d'accélérer le durcissement des ciments, parmi lesquels le chlorure de calcium montre les meilleures performances. Les effets du chlorure de calcium sont particulièrement importants durant les premiers jours de l'hydratation. Cependant, leur usage est fortement réglementé en raison de l'effet corrosif du chlore sur les aciers du béton armé. Les objectifs de la thèse visent à étudier les mécanismes d'action du chlorure de calcium sur les matrices ciment-laitier durant les premiers jours d'hydratation. Un panel de techniques expérimentales a été utilisé pour identifier spécifiquement l'action des chlorures sur le laitier et le ciment. Des couplages DRX-Analyse d'Images MEB et RMN montrent que le chlorure de calcium entraîne une précipitation accélérée de portlandite et d'ettringite, issus de l'augmentation du taux de réaction du clinker. Le démarrage de la réaction du laitier s'opère après environ 12 heures, et n'est pas impacté par le chlorure de calcium. En revanche, le taux de réaction du laitier augmente en présence de l'accélérateur. On observe la formation rapide, importante et exclusive de Sels de Friedel en présence de chlorure, en remplacement des AFm sulfatés et/ou carbonatés. L'augmentation du taux de réaction des phases anhydres entraîne la précipitation de C-S-H supplémentaire. Cette formation de Sels de Friedel et de C-S-H provoquent un remplissage plus rapide de la porosité et l'augmentation des performances mécaniques.

Title: Hydration of cementitious binders containing high amounts of blast furnace slag accelerated by calcium chloride

Abstract:

Blast furnace slags are a co-product of the metallurgical industry, used in composite cements (CEM II & III) as a partial substitution for Portland clinker and recognized in particular for their advantages in terms of lowering the heat of hydration, increased durability performance and reduced carbon footprint of concrete. Although achieving ultimate mechanical performance comparable to or better than Portland cement (CEM I), binders offering high levels of slag see the development of their mechanical strength greatly slowed down. This phenomenon is explained by a lower reactivity of the slag which requires "activation" conditions to react properly. There are various additives that accelerate the hardening of cements, among which calcium chloride shows the best performance. The effects of calcium chloride are particularly important during the first days of hydration. However, their use is strongly regulated because of the corrosive effect of chlorine on steels of reinforced concrete. The objectives of the thesis are to study the mechanisms of action of calcium chloride on cement-slag binders during the first days of hydration. A panel of experimental techniques has been used to specifically identify the action of chlorides on slag and cement. Coupled results from XRD-NMR SEM experiments show that calcium chloride causes an accelerated precipitation of portlandite and ettringite, resulting from the increase in the reaction rate of clinker. The start of the slag reaction takes place after about 12 hours, and is not impacted by the calcium chloride. On the other hand, the reaction rate of the slag increases in the presence of the accelerator. The rapid, significant and exclusive formation of Friedel salts in the presence of chloride is observed, replacing sulphated and / or carbonated AFm. Increasing the reaction rate of the anhydrous phases results in the precipitation of additional C-S-H. This formation of Friedel salts and C-S-H causes a faster filling of the porosity and the increase of the mechanical performances.

Table des matières

Table des matières	v
introduction generale	1
I. Etude bibliographique	7
I.1 Les Ciments au laitier	10
I.1.1 Généralité des ciments au laitier	10
I.1.2 Nature et rôle des constituants	11
I.1.3 Laitier	11
I.1.3.1 Composition des laitiers	12
I.1.3.2 Structure et minéralogie des laitiers:	14
I.1.3.3 Paramètres de réactivité	15
I.1.4 Clinker	21
I.2 Hydratation des ciments au laitier	22
I.2.1.1 Hydratation du clinker	23
I.2.1.2 Hydratation du laitier	26
I.2.1.3 Hydratation des systèmes ciment – laitier	28
I.2.1.4 Développement de la microstructure et des résistances mécaniques	30
I.2.2 Etude des produits d’hydratation des ciments	31
I.2.2.1 Les C-S-H	31
I.2.2.2 Portlandite	36
I.2.2.3 Les aluminates hydratés	37
I.3 Accélération par les sels chlorés	41
I.4 Conclusion	44
I.5 Références	46
II. Matériaux et methodes	53
II.1 Préparation des échantillons	55
II.1.1 Matériaux	55
II.1.1.1 Laitiers	55
II.1.1.2 Ciments	55
II.1.1.3 Quartz	55
II.1.1.4 Accélérateurs	55
II.1.2 Préparation des pâtes	56
II.1.3 Prélèvement et arrêt d’hydratation	58
II.1.4 Préparation des mortiers	59

II.2	Caractérisation de la microstructure	59
II.2.1	Observations MEB – Analyses EDS	59
II.2.1.1	Mesures de degré d’hydratation du laitier	60
II.2.1.2	Mesures de porosité	62
II.2.2	Diffraction des rayons X	63
II.2.3	Analyses thermogravimétriques (ATG)	63
II.2.4	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN MAS)	64
II.3	Suivi de l’hydratation	65
II.3.1	Temps de prise Vicat	66
II.3.2	Suivi de structuration par ultrasons	66
II.3.3	Mesures de dégagement de chaleur par calorimétrie isotherme	66
II.3.4	DRX in-situ	67
II.3.5	Relaxométrie 1H	69
II.3.6	Analyse de solutions porales	70
II.4	Essais mécaniques	71
II.5	Références	72
III.	Effets de forts taux de substitution du ciment par du laitier et de l’ajout de CaCl_2 : Propriétés mécaniques et cinétiques de durcissement	73
III.1	Introduction	75
III.2	Impacts de la substitution de CEM I par 70% de laitier sur le comportement macroscopique du liant en cours d’hydratation	76
III.2.1	Résistances en compression	76
III.2.2	Temps de prise et structuration	78
III.2.3	Mesures de chaleur dégagée au cours de l’hydratation	82
III.3	Effet de l’accélération par les chlorures sur les différents liants	84
III.3.1	Résistances en compression	84
III.3.2	Temps de prise et structuration	86
III.3.2.1	Temps de prise Vicat	86
III.3.2.2	Suivi de structuration par propagation d’ultrasons	89
III.3.3	Mesures de chaleur dégagée au cours de l’hydratation	92
III.4	Impact des chlorures en présence de laitier	94
III.5	Discussion	96
III.5.1	Effets de la substitution de 70% du ciment portland par du laitier	96
III.5.2	Effets de l’ajout de CaCl_2	97

Table des matières

III.5.3	Contribution du laitier dans les systèmes activés	99
III.6	Conclusion	100
III.6.1	Perspectives pour la suite du travail (chapitres suivants)	102
III.7	Références	103
IV.	Etude des conséquences microstructurales de l'ajout de chlorure de calcium sur l'hydratation des mélanges à forte teneur en laitier	105
IV.1	Introduction	108
IV.2	Mesures de porosité	109
IV.3	Impacts du CaCl₂ sur la microstructure	115
IV.3.1	Observations à 24h de réaction :	115
IV.3.2	Observations à 48h de réaction	122
IV.3.3	Observations à 7 jours de réaction	125
IV.3.4	Apports de l'EDS sur l'analyse de l'effet du CaCl ₂ sur la composition des C-S-H et AFm	126
IV.3.4.1	Composition des C-S-H	126
IV.3.4.2	Composition des AFm	129
IV.4	Suivi de l'évolution de la microstructure	131
IV.4.1	Etude de la formation des produits d'hydratation	132
IV.4.1.1	Mesures d'eau liée	132
IV.4.1.2	Formation de portlandite	135
IV.4.1.3	Formation d'ettringite	137
IV.4.1.4	Formation d'AFm	140
IV.4.1.5	Formation de C-S-H	143
IV.4.1.6	Bilan de l'impact du CaCl ₂ sur la formation des phases hydratées	145
IV.4.2	Etude des phases anhydres	146
IV.4.2.1	Degré de réaction du ciment	146
IV.4.2.2	Suivi des phases principales du Clinker	148
IV.4.2.3	Degré de réaction du laitier	151
IV.4.3	Assemblage de phases	155
IV.4.3.1	Systèmes OPC	157
IV.4.3.2	Systèmes Q70	158
IV.4.3.3	Systèmes S70	160
IV.5	Discussion	162
IV.5.1	Sur l'analyse de la porosité et les résistances mécaniques de mélanges	162
IV.5.2	A propos des observations microstructurales	165

Table des matières

IV.5.3	Suivis quantitatifs et assemblages de phases	167
IV.6	Conclusion	169
IV.7	Références	171
V.	Etude des mécanismes d'action du CaCl_2	173
V.1	Introduction	175
V.2	Etude par DRX in situ	176
V.2.1	Analyse de la formation de portlandite	178
V.2.2	Analyse de la formation d'ettringite	181
V.2.2.1	Observations sur les systèmes dilués (S70/Q70)	181
V.2.2.2	Observations sur les systèmes OPC-OPC Cl1	185
V.2.3	Analyse de la formation d'AFm	186
V.2.3.1	Résultats de suivi in-situ par DRX	186
V.2.3.2	Apports de l'analyse des solutions porales	189
V.2.4	Etude des cinétiques de formation des phases cristallines	191
V.2.4.1	Cinétique des systèmes Q70 – Q70Cl1	192
V.2.4.2	Cinétique des systèmes S70 - S70Cl1	193
V.2.5	Calcul de la chaleur dégagée	194
V.2.5.1	Chaleur dégagée	195
V.2.5.2	Flux de chaleur	197
V.3	Etude par spectroscopie RMN	198
V.3.1	Caractérisation des systèmes anhydres	199
V.3.2	Suivi de l'hydratation par RMN 27Al	201
V.3.2.1	Identification des phases	201
V.3.2.2	Quantification des phases	204
V.3.3	Apports de la polarisation croisée 27Al-1H pour le suivi de la formation de C-S-H	208
V.3.4	Suivi de l'évolution du réseau poreux par relaxométrie 1H	210
V.4	Discussion	212
V.5	Conclusion	215
V.6	Références	217
	Conclusion générale	219
	Annexe	231
	Liste des illustrations	235

Liste des tableaux _____ **243**

introduction generale

Contexte et enjeux

Le laitier vitrifié moulu de haut fourneau (appelé laitier par la suite) est une addition minérale normalisée, cette dernière étant définie comme étant « un matériau minéral finement divisé utilisé dans le béton afin d'améliorer certaines propriétés ou pour lui conférer des propriétés particulières » dans la norme NF EN 206. Le laitier vitrifié moulu résulte de la trempe du laitier de haut fourneau, lui-même issu de la fusion des constituants secondaires des minerais et des additifs utilisés dans la production de la fonte. La trempe empêche la cristallisation du matériau et donne lieu à une structure amorphe, lui conférant une hydraulité latente. L'incorporation de laitier dans les matrices cimentaires modifie fortement leur rhéologie, durcissement et durabilité.

Actuellement, le laitier est utilisé pour certaines applications spécifiques, en raison notamment de ses propriétés. Dans le cadre de la construction d'ouvrages massifs, la plus faible chaleur d'hydratation du laitier, en comparaison avec le clinker Portland ordinaire, diminue la dilatation thermique, et par conséquent, le risque de fissuration de retrait lors du refroidissement de la structure. Dans les milieux chimiquement agressifs, la microstructure plus fine des matrices comportant du laitier se retrouvent plus durables que les bétons classiques, plus poreux et accessibles à la pénétration d'éléments nocifs. De plus, le laitier est un sous-produit et présente donc un intérêt économique tout en bénéficiant d'un impact environnemental réduit.

Cependant, les liants à forte teneur en laitiers présentent une hydratation plus lente, qui les rend en partie sensibles aux conditions environnementales lors de leur durcissement. Ils présentent notamment un développement de résistances plus lent que les ciments Portland classiques, ce qui est le principal frein aujourd'hui à une utilisation à plus grande échelle de ce type de matériaux.

Des solutions existent pour activer ou accélérer la prise des liants à base de laitier, mais leurs mécanismes d'actions sont encore mal connus, car les études sont généralement consacrées à l'hydratation du ciment en présence d'addition [1]–[3] et non pas aux mécanismes réactionnels des additions activées par de faibles quantités de ciment [4], [5].

Malgré ses propriétés globalement bénéfiques pour l'industrie de la construction, le laitier est un produit qui est aujourd'hui encore relativement peu exploité en grande proportion (>60%) dans les ciments et les bétons. Il devient alors indispensable d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels qui pourraient permettre de développer les applications de ce matériau dans les liants cimentaires. Une utilisation des laitiers à plus grande échelle permettrait

d'améliorer la durabilité des structures en béton, ce qui est très bénéfique pour la transition écologique. De plus, il est reconnu que ce type de matériau a un bilan environnemental plus intéressant que les ciments Portland classiques. Il conviendra néanmoins de garder les laitiers pour des applications où leurs propriétés amènera une plus-value aux expositions concernées, car la production de laitier restera limitée et plus faible que les besoins en ciment pour la construction.

Parmi les méthodes permettant une montée en résistance plus rapide des liants à forte teneur en laitier, l'ajout de chlorure de calcium est la plus commune [6], [7], et couvre plusieurs gammes de produits, tels que les CEM II et III, contenant entre 5 et 94% de clinker Portland. Cependant, bien que les conséquences de l'utilisation de chlorure de calcium dans des mélanges contenant du laitier ont été identifiées [8], [9], les mécanismes d'action de l'accélérateur ne sont pas encore clairement établis.

Objectifs des travaux et démarche expérimentale

Ce travail de thèse se fixe les objectifs suivants :

- Mettre en œuvre un panel de techniques pour permettre le suivi de l'hydratation à l'échelle de chaque phase dès le début des réactions.
- Etudier l'impact de l'accélération des mélanges à forte teneur en laitier par du chlorure de calcium.
- Identifier les mécanismes d'accélération du chlorure de calcium sur les liants à forte teneur en laitier.

Le premier objectif demande la mise en place d'une série d'analyses couplées afin d'obtenir une image globale de l'hydratation des liants dès le très jeune âge (premières heures de réaction) à l'échelle de la microstructure. Une combinaison de méthodes d'analyses ponctuelles et de suivis in-situ permet de décrire l'évolution de chaque phase des liants (phases anhydres et produits d'hydratation) ainsi que de quantifier l'impact du chlorure de calcium sur ces phases.

Le deuxième objectif se place à l'échelle du liant et nécessite une approche en deux temps. Dans un premier temps, l'impact de la forte substitution de ciment par du laitier est investigué. En parallèle une étude comparative avec une addition minérale inerte est menée afin de préciser la contribution spécifique de la réaction du laitier. Dans un second temps, l'impact de l'ajout de chlorures de calcium est étudié en séparant les effets sur le ciment portland et les effets sur le laitier.

Enfin, l'analyse des résultats obtenus avec la réalisation des objectifs précédents peut mener à l'élaboration d'un modèle décrivant l'action du chlorure de calcium sur les mélanges à forte teneur en laitier. A partir de ce modèle, les hypothèses de mécanismes de la littérature sont discutées.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit de thèse est organisé en 5 chapitres. Le chapitre 1 présente une bibliographie orientée sur l'étude de l'hydratation des ciments au laitier, avec une description de la structure et de la réactivité des différents composants anhydres ainsi que des produits d'hydratation. Par la suite, le chapitre s'attarde à décrire l'état des connaissances sur l'accélération des mélanges binaires par du chlorure de calcium, en précisant les hypothèses existantes de mécanismes et les interactions observées dans des systèmes modèles plus éloignés (C_3S , C-S-H purs...).

Le chapitre 2 décrit les matériaux et présente les protocoles expérimentaux utilisés dans cette thèse pour étudier les mécanismes de l'accélération des liants ciment/laitier par du chlorure de calcium.

Le chapitre 3 présente les résultats des différentes campagnes d'analyse de l'évolution des caractéristiques macroscopiques des liants au fil de l'hydratation. Dans un premier temps, l'effet du chlorure de calcium sur les résistances mécaniques est quantifié. Par la suite, des essais de mesure de temps de prise et de suivi de structuration par mesure de vitesse de propagation d'ultrasons précisent les impacts de la substitution du ciment et de l'ajout de chlorure de calcium. Des essais de calorimétrie isotherme sont menés afin de préciser les contributions du laitier et d'identifier un impact direct de l'accélérateur sur l'hydratation du laitier.

Le chapitre 4 rapporte les résultats de l'analyse des impacts microstructuraux du $CaCl_2$ au cours de l'hydratation. Des observations par microscopie électronique apportent les premiers éléments qualitatifs sur les modifications engendrées par l'ajout de chlorure de calcium au sein de la microstructure. Ensuite, des analyses quantitatives par diffraction de rayons X et par analyses thermiques quantifient les impacts sur une partie des phases composant les matrices en cours d'hydratation. Enfin, des couplages entre plusieurs techniques permettent de remonter à un assemblage de phases mesuré expérimentalement et décrivant l'évolution des différents liants au fil de la première semaine d'hydratation, ce qui permet d'illustrer l'impact de l'accélérateur.

Le chapitre 5 s'attache à analyser les différences de comportements des mélanges avec et sans accélérateur dès les premiers instants de l'hydratation afin de dégager les mécanismes d'action du chlorure de calcium dans les liants ciment/laitier. Des campagnes de suivi in-situ permettent

de préciser les cinétiques de consommation des phases anhydres et de formation des produits d'hydratation en couplant diffraction X et relaxométrie RMN. En parallèle, une campagne RMN MAS ^{27}Al conforte les résultats obtenus par les autres méthodes.

Le manuscrit s'achève par une conclusion générale qui reprend l'ensemble des résultats obtenus et propose un mécanisme d'action complet de l'accélération des systèmes ciment/laitier par l'ajout de chlorure de calcium.

Références :

- [1] J. I. Escalante, L. Y. Gómez, K. K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, et J. Méndez, « Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 10, p. 1403-1409, oct. 2001.
- [2] D. M. Roy et Idorn, « Hydration, Structure, and Properties of Blast Furnace Slag Cements, Mortars, and Concrete », *ACI J. Proc.*, vol. 79, n° 6, 1982.
- [3] E. Gruyaert, N. Robeyst, et N. D. Belie, « Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry », *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 102, n° 3, p. 941-951, mai 2010.
- [4] F. Bellmann, J. Stark, et T. Matschei, « Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements », *Adv. Cem. Res.*, vol. 17, n° 4, p. 167-178, janv. 2005.
- [5] A. Gruskovnjak *et al.*, « Hydration mechanisms of super sulphated slag cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 7, p. 983-992, juill. 2008.
- [6] V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology*. William Andrew, 1996.
- [7] F. Bellmann et J. Stark, « Activation of blast furnace slag by a new method », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 8, p. 644-650, août 2009.
- [8] G. Van Rompaey, « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré », 2006.
- [9] K. Riding, D. A. Silva, et K. Scrivener, « Early age strength enhancement of blended cement systems by CaCl_2 and diethanol-isopropanolamine », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 6, p. 935-946, juin 2010.

I. Etude bibliographique

Table des matières

I. Etude bibliographique	7
I.1 Les Ciments au laitier	10
I.1.1 Généralité des ciments au laitier	10
I.1.2 Nature et rôle des constituants	11
I.1.3 Laitier	11
I.1.3.1 Composition des laitiers	12
I.1.3.2 Structure et minéralogie des laitiers:	14
I.1.3.3 Paramètres de réactivité	15
I.1.3.3.1 Composition chimique des laitiers:	15
I.1.3.3.2 Cristallinité	19
I.1.3.3.3 Paramètres physiques	20
I.1.4 Clinker	21
I.2 Hydratation des ciments au laitier	22
I.2.1.1 Hydratation du clinker	23
I.2.1.1.1 Hydratation des silicates tricalciques C_3S et bicalciques C_2S :	23
I.2.1.1.2 Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A et de l'aluminoferrite tetracalcique C_4AF	24
I.2.1.1.3 Cinétique de l'hydratation des ciments portland	24
I.2.1.2 Hydratation du laitier	26
I.2.1.3 Hydratation des systèmes ciment – laitier	28
I.2.1.4 Développement de la microstructure et des résistances mécaniques	30
I.2.2 Etude des produits d'hydratation des ciments	31
I.2.2.1 Les C-S-H	31
I.2.2.1.1 Modèles morphologiques des C-S-H	33
I.2.2.1.2 Modèles structuraux des C-S-H	35
I.2.2.1.3 Inclusions dans les C-S-H	35
I.2.2.1.3.1 Alcalins	35
I.2.2.1.3.2 Aluminium	36
I.2.2.2 Portlandite	36
I.2.2.3 Les aluminates hydratés	37
I.2.2.3.1 Ettringite	37
I.2.2.3.2 Phases AFm (Aluminate Ferrite mono)	39
I.2.2.3.3 Hydrotalcite	40
I.3 Accélération par les sels chlorés	41

I.4 Conclusion	44
I.5 Références	46

I.1 Les Ciments au laitier

I.1.1 Généralité des ciments au laitier

Le ciment est un liant hydraulique, défini comme une poudre minérale finement broyée qui a la capacité de réagir au contact de l'eau afin de faire prise et de durcir, notamment à l'abri de l'air ou sous l'eau. Les réactions qui amènent l'accroissement des résistances mécaniques sont regroupées sous le terme d'hydratation. Au cours de l'hydratation, les poudres vont libérer des éléments en solution et précipiter des produits stables qui vont croître et former la structure du matériau durci. Ce principe de dissolution - sursaturation - précipitation a été observé par Le Chatelier dès 1883 [1].

Le constituant principal du ciment portland est le clinker. On ajoute ensuite au clinker des sulfates de calcium et éventuellement des additions minérales supplémentaires. Le produit global est le ciment. La composition des ciments est réglementée et répond à la norme EN 197-1 [2]. Taylor [3] propose une composition typique du clinker avec environ 67% de CaO, 22% SiO₂, 5% Al₂O₃, 3% Fe₂O₃ et 3% d'autres constituants tels que des sulfates et des alcalins.

les laitiers moulus sont reconnus comme une addition minérale pour les ciments et font l'objet d'une norme spécifique, l'EN 15167-1 [4]. Ils rentrent dans la composition de trois types de ciments (CEM II, III et V) et sont autorisés jusqu'à hauteur de 95% de la composition de ces ciments [2].

La chimie des ciments concernant principalement des oxydes, une nomenclature spécifique a été établie et largement utilisée pour décrire les différentes phases anhydres et hydratées. Cette nomenclature est définie dans le Tableau 1 et sera utilisée dans cette étude.

Oxyde	Symbole
CaO	C
SiO ₂	S
Al ₂ O ₃	A
Fe ₂ O ₃	F
SO ₃	\bar{S}
Na ₂ O	N
K ₂ O	K
MgO	M
CO ₂	\bar{C}

Tableau 1. Nomenclature cimentaire courante

I.1.2 Nature et rôle des constituants

I.1.3 Laitier

Le laitier de haut fourneau est considéré aujourd'hui comme un coproduit de l'industrie métallurgique. Il est obtenu lors de la production de la fonte et contient la partie non ferreuse de la charge. La Figure I-1 montre le procédé de récupération du laitier lors de la fabrication de la fonte. Initialement, le laitier était laissé à refroidir naturellement et donnait un matériau cristallin inerte considéré comme un déchet et valorisé principalement comme agrégat de remblai, après concassage. Les premières trempes subies par les laitiers avaient pour but de fragmenter le produit et ainsi d'économiser l'étape de concassage. C'est suite à cette démarche qu'ont été découvertes les propriétés hydrauliques des laitiers, et notamment leur lien avec l'aspect vitreux, qui est la conséquence directe de la trempe. C'est Langen, en 1862, qui découvrit la capacité de prise et durcissement des mélanges laitier moulu/chaux [5]. Le premier brevet concernant l'utilisation du laitier moulu dans les ciments date de 1902 [6].

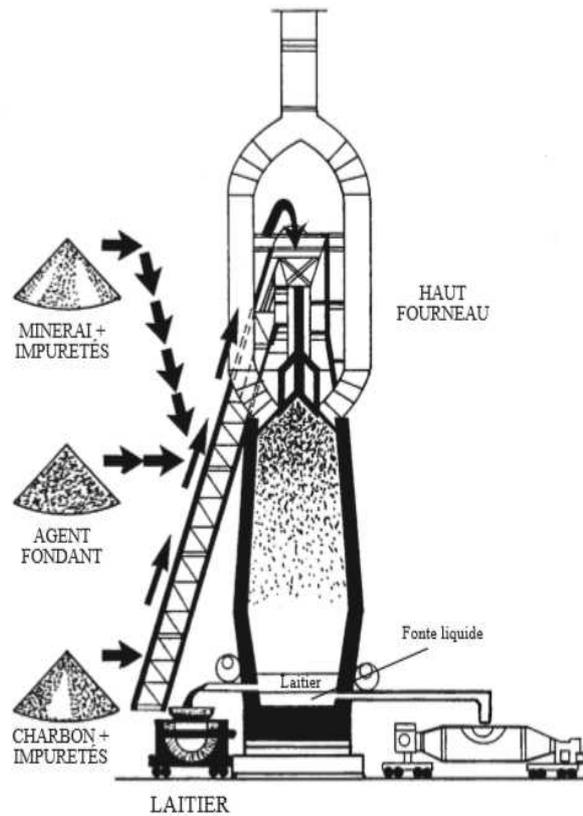


Figure I-1 Procédé de fabrication de la fonte, récupération du laitier.

I.1.3.1 Composition des laitiers

La composition des laitiers est directement dépendante de la charge (comprenant minerai, fondant et coke) qui sera fondu lors de la fabrication de la fonte, ce qui lui confère une composition stable, tant que la formulation de la charge l'est également. Le Tableau 2 donne la composition moyenne des laitiers actuels.

paramètre	Unité	Gamme mondiale	Gamme Européenne
SiO ₂	%	32 – 42	32 – 39.4
CaO	%	35 – 48	34.9 – 44.3
Al ₂ O ₃	%	6 – 19	9.5 – 12.5
MgO	%	3 – 14	5 – 13.4
TiO ₂	%	0.2 – 2	0.4 – 1.3
Na ₂ O _{eq}	%	0.3 – 1.2	0.3 – 1.2
SO ₃	%	1 – 4	2 – 4.5
CaO/SiO ₂	-	0.9 – 1.3	1 – 1.3
Amorphe	%	66 – 100	

Tableau 2 Composition moyenne des laitiers (adapté de[7])

En se basant sur la composition chimique, le laitier montre des similarités avec le ciment. Les trois éléments majeurs, calcium, silicium et aluminium sont identiques à ceux du ciment, mais se trouvent dans des proportions différentes. En plaçant le laitier sur le diagramme ternaire CaO-SiO₂-Al₂O₃ présenté dans la Figure I-2 [8], on remarque que parmi les différentes additions minérales utilisées aujourd’hui, le laitier est le matériau de substitution le plus proche du portland en termes de composition. Le rapport Ca/Si est généralement utilisé pour comparer les additions minérales. Il est autour de 1,2 pour le laitier et de 3 pour le clinker portland. La teneur en aluminates est plus importante en général pour les laitiers. Du fait de la proximité de la composition initiale du clinker et du laitier, on peut s’attendre à une certaine similitude quant au mécanisme d’hydratation et aux produits d’hydratation.

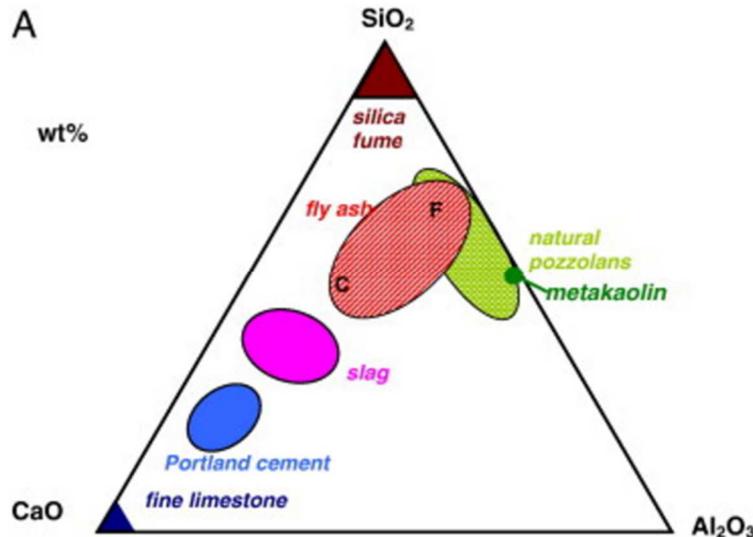


Figure I-2. Comparaison des différentes additions minérales avec le Portland. Issu de [8]

I.1.3.2 Structure et minéralogie des laitiers:

La trempe que subit le laitier lorsqu'il est évacué du haut-fourneau va empêcher sa lente cristallisation et figer une importante partie des atomes qui le constituent dans une matrice désorganisée, vitreuse. Il en résulte un produit granulé principalement amorphe. La Figure I-3 représente une proposition de structure de la phase vitreuse du laitier présenté par Regourd [9], montrant des chaînes silicatés formant le réseau principal, autour duquel sont figés les autres ions. Dron et al [10] confirment cette structure en proposant que les verres à teneur moyenne en silicium sont formés de chaînes silicatées droites et ramifiées dont la longueur est variable. Des études de résonance magnétique nucléaire (RMN), précisent une formation principalement mono ou dimérique pour les espèces silicatées [11]. Les cations sont figés dans la matrice et ne forment pas d'oxydes libres (type CaO, MgO,...) [12]. Néanmoins, la matrice vitreuse du laitier peut contenir des inclusions cristallines, qui sont causées par des variations de concentrations locales de certains éléments qui vont modifier la température de cristallisation, ou par un refroidissement local plus lent. Les phases cristallisées représentent entre 0 et 15% du produit. On va trouver habituellement de la melilite, qui est une solution solide d'akermanite ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) et de gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSi})\text{O}_7$), ainsi que de la merwinite $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ [3], [13].

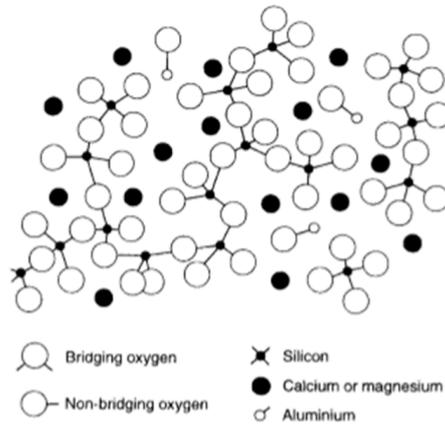


Figure I-3. Schématisation de la phase vitreuse du laitier [9]

I.1.3.3 Paramètres de réactivité

La caractérisation de la réactivité se fait communément sur la base des performances mécaniques. La résistance est la caractéristique qui découle de la formation de la microstructure et de la percolation du réseau d'hydrates. On distingue alors deux paramètres pour décrire la réactivité d'un matériau cimentaire : sa solubilité et sa capacité à produire des hydrates. La solubilité est une caractéristique intrinsèque au matériau. En revanche, la précipitation de produits d'hydratation est très dépendante de l'environnement. Cet environnement est alimenté par les autres composants du liant, comme le clinker ou les additifs.

Le laitier est un matériau majoritairement vitreux. Il présente une plus grande stabilité en milieu aqueux que le clinker Portland. Cependant, il montre tout de même une capacité de réaction hydraulique. Les parties suivantes s'intéressent aux différents paramètres qui peuvent décrire la réactivité du laitier.

I.1.3.3.1 Composition chimique des laitiers:

La matrice vitreuse du laitier est composée d'un réseau de chaînes silicatées, qui sont des complexes anioniques. Elle est caractérisée par le degré de polymérisation, à savoir la longueur de ces chaînes. Le silicium est le principal élément formateur de réseau, formant des tétraèdres en se liant à quatre atomes d'oxygène (en coordination 4). Le cation Ca^{2+} du calcium est un

modificateur de réseau, il va s'inclure dans les espaces libres du réseau silicaté type afin d'équilibrer les charges. Son nombre de coordination de 6 est plus élevé que pour les anions formateurs de réseau. De ce fait, l'augmentation de la teneur en calcium diminue le degré de polymérisation du verre en formant des liaisons ioniques, moins fortes que les covalentes. Le verre devient moins stable, ou plus réactif lors des réactions de dissolution. Les autres éléments principaux constituant le laitier, l'aluminium et le magnésium, sont des métaux amphotères pouvant se positionner comme formateurs et comme modificateurs de réseau[14]. En fonction de leurs concentrations et du traitement thermique appliqué au laitier, leur état de coordination varie selon qu'ils soient sous forme anionique ou cationique (coordination 4 ou 6)

Smolczyk [15] a montré l'influence positive de l'augmentation de la teneur en aluminium sur les résistances en compression pour des mélanges à 75% de laitier. La courbe présentée sur la Figure I-4 montre l'évolution des performances mécaniques en fonction de la teneur en aluminium au cours du temps. Il apparaît que l'augmentation de la concentration en aluminium est accompagné d'un gain de performance sur toute la gamme de concentrations testées à 2 jours. En revanche, on peut distinguer des optimums de concentration pour les résultats à 28 et 91 jours.

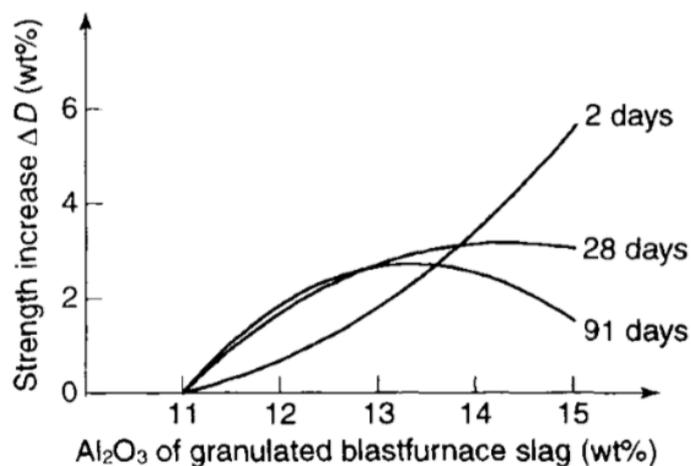


Figure I-4. Influence de la teneur en aluminium. Mélanges à 75% de laitier avec rapport C/S fixe [15]

Dans le cas de l'aluminium et du magnésium, on donne un rapport optimum en fonction de leur coordination :

$$\frac{MeO_6}{MeO_4} = 0.35$$

On notera cependant que le cas du magnésium est différent de l'aluminium. Dans les ciments au laitier, l'aluminium et le magnésium vont former des produits d'hydratation différents, à savoir, l'ettringite et les Afm pour l'aluminium et l'hydrotalcite pour le magnésium. Les hydrates formés à partir du magnésium sont plus denses et amènent à un volume d'hydrate inférieur. On préférera donc plutôt une teneur plus importante en aluminium qu'en magnésium [16], [17].

Par ailleurs, Il existe dans la littérature de nombreux indices qui tentent d'appréhender l'hydraulicité du laitier à partir de sa composition chimique. Ces indices tiennent principalement compte des éléments majeurs et représentent des rapports éléments modificateurs / formateurs de réseau. Le calcium et le silicium se retrouveront toujours respectivement au numérateur et dénominateur, alors que des variantes existent pour l'aluminium et le magnésium, pour les raisons évoquées plus tôt. Le Tableau 3 présente les principaux indices que l'on peut trouver.

Indice de réactivité	Définition	Critère
Basicité de Tetmajer (1886)	$\frac{CaO}{SiO_2}$	Un indice plus élevé correspond à une plus grande réactivité
Basicité de Smolczyk 1 EN 197-1	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2}$	Un indice >1 est requis pour la norme européenne 197-1
Basicité de Smolczyk 2	$\frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3}$	
Compatible pour CEM III	$\frac{Al_2O_3}{SiO_2}$	Un indice entre 0.55 et 0.59 correspond à une bonne compatibilité pour fabriquer un CEM III
Indice d'hydraulicité	$\frac{CaO + MgO + Al_2O_3}{SiO_2}$	Pour un indice : $\leq 1,5$: Faible capacité hydraulique $1,5 \leq i \leq 1,9$: bonne capacité hydraulique $\geq 1,9$: très bonne capacité hydraulique
Indice de réactivité de Dron	$\frac{CaO \times Al_2O_3}{(SiO_2 + Al_2O_3)^2}$	Un indice supérieur à 0.18 définit un laitier de bonne qualité

Tableau 3. Indices de basicité des laitiers. Extrait de [7], [12], [18] citant [15], [19], [20]

Bien que ces indices puissent donner une idée sur le potentiel des laitiers, la comparaison entre deux produits différents avec les mêmes indices ne reflète pas toujours les résultats expérimentaux, montrant la limite de la composition chimique comme seul paramètre pour déterminer la réactivité.

I.1.3.3.2 Cristallinité

Demoulian et al. [13] observent une augmentation de la réactivité des laitiers avec la teneur en inclusions cristallines, avec un optimum autour de 5%. La perte de performance au-delà de 5% est atténuée par l'augmentation induite de la teneur en ions modificateurs de réseau dans la matrice vitreuse, abaissant sa stabilité. Wang et al [21] ont étudié l'influence du type de cristaux sur les performances mécaniques de mélanges binaires portland laitier à environ 80% de laitier. Ils montrent que les formations de merwinite impliquent une mobilisation moindre de calcium que la melilite, et amène à un laitier plus basique, plus réactif. En outre, ils discutent également de la constitution de la melilite, en privilégiant la part de gehlenite à l'akermanite pour améliorer la réactivité. Une étude [22] portant sur les ciments à forte teneur en laitiers activées par des sulfates de calcium (appelés ciments sursulfatés) a comparé deux laitiers en fonction de leur réactivité (Figure I-5). Le paramètre principal de l'étude concerne la composition chimique, notamment la teneur en aluminium, mais en regardant les spectres de diffractions des deux laitiers, on constate que le produit classé comme hautement réactif contient une partie cristallisée, absente du produit faiblement réactif.

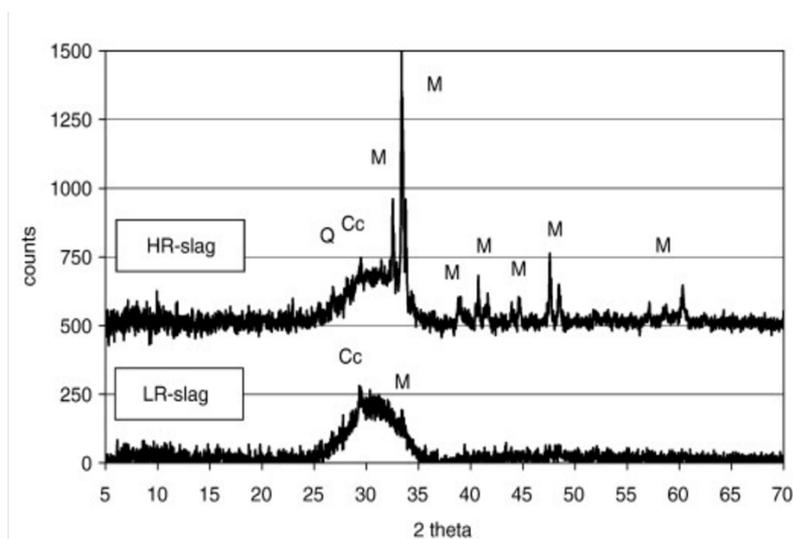


Figure I-5. Diagramme DRX de deux laitiers HR, hautement réactif et LR, faiblement réactif. M: merwinite; Cc: Calcite; Q: Quartz [22]

I.1.3.3.3 Paramètres physiques

Il existe de nombreuses études sur les ciments portland ou les ciments composés avec des additions minérales qui traitent de l'influence de la finesse des composants sur cinétiques de durcissement et les performances de durabilité des liants [23]–[29]. La Figure I-6 compare les performances mécaniques d'un ciment sursulfaté (composé à plus de 75% de laitier). On observe que l'augmentation de la finesse des produits améliore les performances mécaniques. A l'échelle du mortier/béton, en affinant les particules composant le squelette granulaire du matériau, la porosité de la matrice diminue et la compacité augmente. Ceci a pour effet d'apporter une meilleure cohésion à l'ensemble lors du développement de la microstructure hydratée. A l'échelle du liant, ceci peut s'expliquer par plusieurs aspects. La distance moyenne entre la surface des grains va diminuer. En conséquence, un volume de produits d'hydratation réduit sera suffisant pour établir la connexion entre les phases de la matrice au cours de son hydratation[30]. Si l'on considère les mécanismes d'hydratation, la réaction du laitier démarre au contact de l'eau par une étape de dissolution. La dissolution est une réaction de surface correspondant au passage d'ions d'un solide placé dans une solution vers cette dernière. L'augmentation de la finesse s'accompagne en général d'une augmentation de la surface spécifique du matériau. C'est donc autant de surface supplémentaire disponible simultanément pour permettre une dissolution plus importante et une réaction globale plus rapide.

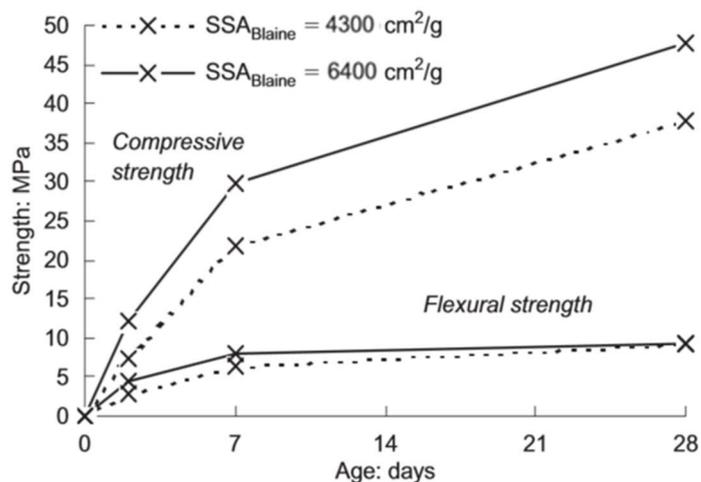


Figure I-6. Influence de la finesse du laitier sur les performances mécaniques. Etude sur ciments sursulfatés [31]

I.1.4 Clinker

La Figure I-7 présente le processus de fabrication des ciments. Le clinker est obtenu à partir de la cuisson d'un mélange d'argiles et de roches calcaires, portée autour de 1450°C. Les deux principaux effets de cette cuisson sont la décarbonatation du calcaire et la fusion partielle des différents composants, formant des nodules de clinker contenant quatre phases majoritaires, respectivement l'alite, la bélite, la phase aluminatée et aluminoferrique [32].

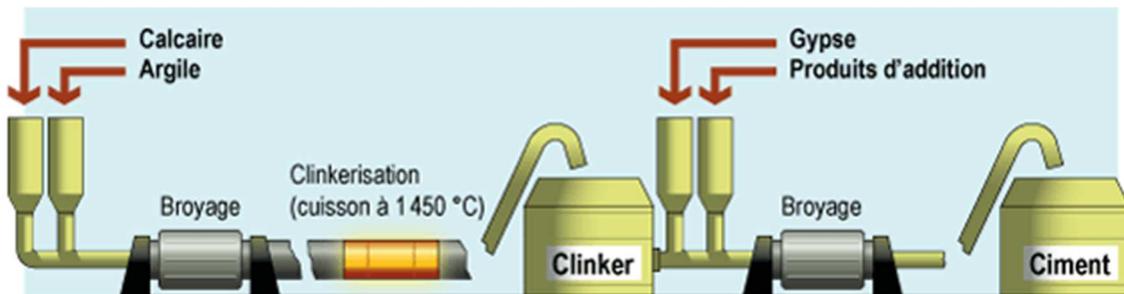


Figure I-7 Process de fabrication des ciments¹

L'alite est la phase principale des clinkers communs, il s'agit d'un silicate tricalcique (Ca_3SiO_5 ou C_3S) cristallisé, pouvant comporter des inclusions alcalines. On la trouve à hauteur de 50-70%. Cette phase est très réactive et est responsable du développement de la majeure partie de la microstructure de la pâte de ciment.

La bélite (C_2S), au même titre que le C_3S , est un composé cristallin silico-calcique. On en trouve environ 15-25% dans les clinkers courants. Cette phase est énergétiquement plus stable et donc moins réactive que le C_3S . Sa contribution aux résistances mécaniques intervient sur le long terme de l'hydratation.

La troisième phase majeure est un aluminat tricalcique (C_3A), représentant entre 5% et 10% de la composition des clinkers. C'est une phase cristallisée particulièrement réactive qui risque de provoquer une rigidification rapide de la pâte appelée prise « flash ». L'hydratation quasi instantanée dès le contact de l'eau du C_3S forme des composés stables trop rapidement pour maintenir une ouvrabilité convenable à la pâte fraîche. C'est la raison pour laquelle les clinkers

¹ <http://www.prc.cnrs-gif.fr/spip.php?article92>

sont systématiquement adjuvantés avec des sulfates de calcium qui ont pour rôle de réguler la prise du ciment en mobilisant les aluminates.

La dernière phase majeure est une aluminoferrite tétracalcique (C₄AF) présente à hauteur de 5-15%. Ses caractéristiques physico-chimiques sont comparables à la phase C₃A, à la différence d'inclusions d'ions ferreux en substitution des aluminates. La réactivité du C₄AF est, à l'égard du C₂S pour le C₃S, moins importante de celle du C₃A. On peut trouver certains auteurs [3] qui lui attribuent une variabilité de réactivité, à savoir importante à très jeune âge et très faible par la suite.

L'ensemble de ces données est résumé dans le Tableau 4.

Nom phase	Sigle cimentier	Formule	Teneur courante
Alite	C ₃ S	Ca_3SiO_5	50-70%
Belite	C ₂ S	Ca_2SiO_4	15.-25%
Aluminate	C ₃ A	$Ca_3Al_2O_6$	5-10%
Ferrite	C ₄ AF	$Ca_2(Al, Fe)O_5$	5-15%
Mineure	M, N, K, \bar{S}	MgO, Na_2O, K_2O, SO_3	0-3%

Tableau 4. Composition classique des clinkers Portland

1.2 Hydratation des ciments au laitier

L'origine de la prise et du durcissement d'un ciment provient principalement d'un enchevêtrement de phases hydratées, issues de la réaction entre les ions issus de l'hydrolyse des grains de clinker et l'eau avec laquelle ils sont mélangés. L'ensemble de ces réactions s'appelle l'hydratation.

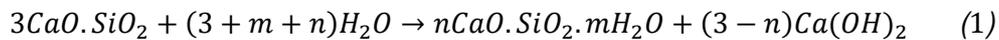
Cette partie s'intéresse à décrire l'hydratation des liants composés de ciment Portland et de laitier. Dans un premier temps, les mécanismes d'hydratation des ciments et du laitier seront décrits séparément, avant d'analyser les systèmes composés.

I.2.1.1 Hydratation du clinker

Les différentes réactions des phases anhydres du ciment avec l'eau sont décrites ci-après.

I.2.1.1.1 Hydratation des silicates tricalciques C₃S et bicalciques C₂S:

La phase C₃S représente la partie la plus importante du clinker. Elle joue un rôle dominant dans la prise et le développement des résistances mécaniques. L'hydratation du C₃S mène à la formation des hydrates principaux du ciment, les silicates de calcium hydratés (C-S-H) et l'hydroxyde de calcium (appelé Portlandite, CH), selon l'équation (1) [33] :



Les silicates de calcium hydratés (C-S-H) ont une stœchiométrie variable, généralement caractérisée par le rapport Ca/Si (C/S). Ce sont des phases très faiblement cristallisées et forment une solution solide caractérisée par un rapport C/S moyen. Leur structure sera détaillée dans les parties suivantes.

L'hydroxyde de calcium est une phase précipité cristallisée de formule fixe qui se forme soit à la surface des grains anhydres, soit par nucléation au sein de la solution. La faible solubilité (1.17g CaO.l⁻¹ à 20°C, diminuant avec l'augmentation de la température) de cette phase provoque sa précipitation dès le début de l'hydratation, entraînant également un dégagement de chaleur par l'exothermicité de la réaction ($\Delta H = -13.8 \text{kJ.mol}^{-1}$) [34]. Le Ca(OH)₂ peut être consommé par des réactions pouzzolaniques et/ou se carbonater au sein de la matrice cimentaire.

Le C₂S réagit de manière similaire au C₃S, cependant dans sa forme β , il est nettement moins réactif.

I.2.1.1.2 Hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A et de l'aluminoferrite tetracalcique C_4AF

Le C_3A réagit très rapidement avec l'eau dans pour former des aluminates de calcium hydratés, C_2AH_8 et C_4AH_{19} , qui sont phases instables à température ambiante. S'en suit alors une transformation vers la phase C_3AH_6 [33], [35].

La réactivité importante du C_3A est responsable des phénomènes de prise « flash » des ciments, qui est régulée par l'ajout de sulfates de calcium.

La précipitation d'hydroxyde de calcium au début de l'hydratation des C_3S et C_2S consomme une partie des ions Ca^{2+} , limite la formation de C_2AH_8 et favorise le C_4AH_{19} [33].

Dans une matrice d'hydrates cimentaire, une partie des aluminates va intégrer les C-S-H, devenant alors des C-A-S-H. En fonction du rapport C/S des C-S-H, l'aluminium peut directement remplacer la silice dans les chaînes silicatées, ou alors former des complexes hydroxyliques liés aux ions calcium situés dans les interfeuilletts ou directement dans l'interfeuillet.

Les ciments courants sont systématiquement adjuvantés avec des sulfates de calcium (anhydrite $CaSO_4$, héli-hydrate $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ ou gypse $CaSO_4 \cdot 2H_2O$). La libération rapide des ions SO_3^- va permettre une précipitation d'ettringite ($C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S} \cdot H_{32}$, désignée également par AFt) qui va empêcher la formation directe d'aluminates de calcium hydratés et donc la prise flash. Au cours de la consommation de sulfates, lorsque la stœchiométrie devient déficitaire par rapport à l'aluminium, le système formera des monosulfoaluminates de calcium hydratés (AFm). Lorsque tous les sulfates disponibles sont consommés, les aluminates en excès vont provoquer une transformation des AFt en AFm, plus stables thermodynamiquement.

De la même manière que pour l'écart de réactivité C_3S/C_2S , la phase alumino-ferrique C_4AF propose les mêmes mécanismes d'hydratation mais avec une cinétique plus faible.

I.2.1.1.3 Cinétique de l'hydratation des ciments portland

Le suivi du dégagement de chaleur par calorimétrie permet de décrire les mécanismes et les cinétiques de l'hydratation des ciments. Dans la littérature, on peut distinguer classiquement 5

phases principales, se déroulant en général dans les 24 premières heures de la réaction (Figure I-8) [3].

Phase (I) : Au contact de l'eau avec le ciment, une réaction d'hydrolyse entraîne la dissolution rapide des grains anhydres, provoquant un dégagement de chaleur important et une augmentation de la concentration de la solution en ions Ca^{2+} , OH^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$. La forte réactivité des phases aluminates du clinker (C_3A) pouvant entraîner une hydratation rapide menant à une « fausse prise », le ciment est adjuvanté avec des sulfates de calcium, réagissant avec les aluminates prioritairement pour former de l'ettringite.

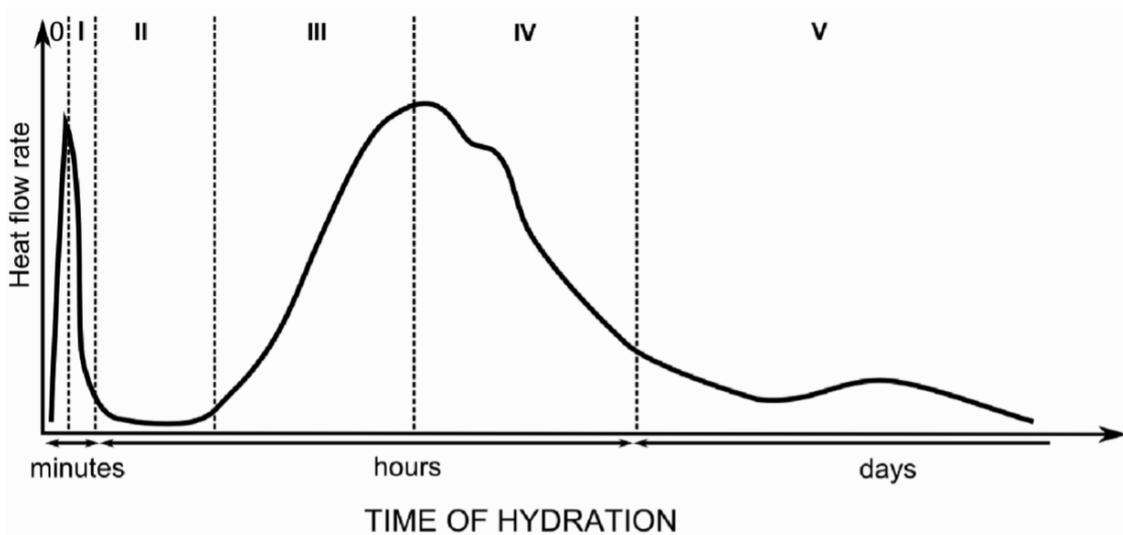


Figure I-8. Cinétique de l'hydratation des ciments Portland par analyse calorimétrique du flux de chaleur dégagé au cours de la réaction. (adapté de [3])

Phase (II) : S'en suit alors une première décélération, menant à une période de dissolution continue, avec une activité chimique relativement faible.

Lorsque la sursaturation vis-à-vis des phases CH et C-S-H est atteinte dans la solution, démarre une accélération importante de l'activité chimique liée à la précipitation de phases hydratées.

Phase (III) : Le ciment fait alors prise et commence à développer une microstructure cohérente, provoquant une augmentation des résistances mécaniques. On assiste ensuite à un second pic d'activité, attribué cette fois à une formation massive d'ettringite jusqu'à épuisement des sulfates disponibles.

Phase (IV) : On observe ensuite un ralentissement de l'activité chimique. Le système est composé désormais de grains anhydres partiellement dissous entourés par une couche

d'hydrates, liés entre eux par d'autres phases formées par nucléation au sein de la solution. On parle de matrice cimentaire. C'est le développement de cette matrice qui limite les échanges à l'interface grains/solution et fait rentrer l'hydratation dans une phase de diffusion.

Phase (V) : Pendant la période de diffusion, des pics d'activités peuvent apparaître. On peut les attribuer à la réaction de phases faiblement réactives, telles que le C_4AF du clinker. Des transformations de phases hydratées peuvent avoir lieu. C'est le cas par exemple des aluminates lors de la conversion ettringite vers AFm.

I.2.1.2 Hydratation du laitier

Les premières études sur les mécanismes d'hydratation du laitier ont confirmé les hypothèses de dissolution-précipitation (Le Chatelier) [6], [36], [37]. Au contact de l'eau, les liaisons Ca-O ; Si-O et Al-O sont rompues par effet de polarisation (attaque hydroxylique). Comme les liaisons Ca-O sont plus faibles que les Si-O et Al-O, le calcium passe rapidement en solution, laissant à la surface du laitier une couche de gel silico alumineux, aux liaisons assez solides pour arrêter la propagation de la dissolution.

A la différence de l'hydratation du clinker, qui se fait par attaque hydrolytique (H_2O), la dissolution du réseau vitreux se fait par attaque hydroxylique (OH^-). Les éléments les plus basiques du laitier, tel que le calcium, passent en solution dès le contact avec l'eau, mais leur concentration ne suffit pas atteindre la saturation par rapport aux C-S-H. Un gel silico-alumineux se forme à la surface des grains anhydre et va fortement ralentir la réaction d'hydratation [36], [38],[39].

Pour entretenir la dissolution, il est nécessaire d'augmenter l'alcalinité de la solution. Cette activation par les alcalins permet une dissolution continue du laitier anhydre et une formation de produits hydratés, assurant une prise et un durcissement comparable aux ciments portland. Shi et al ont établi un ouvrage de référence détaillant ces techniques [40]. Les produits utilisés pour l'activation alcaline des laitiers sont des sels de sodium, de potassium ou encore de lithium. En plus des sels hydroxyliques, d'autres contre ions vont apporter des effets supplémentaires, en tant que réactifs (silicates, sulfates, carbonates,...). La Figure I-9 [41] compare l'effet de trois composés sodiques, respectivement l'hydrogénophosphate de sodium (Na_2HPO_4),

l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le silicate de sodium (Na_2SiO_3), dosés à 4% massiques en Na_2O .

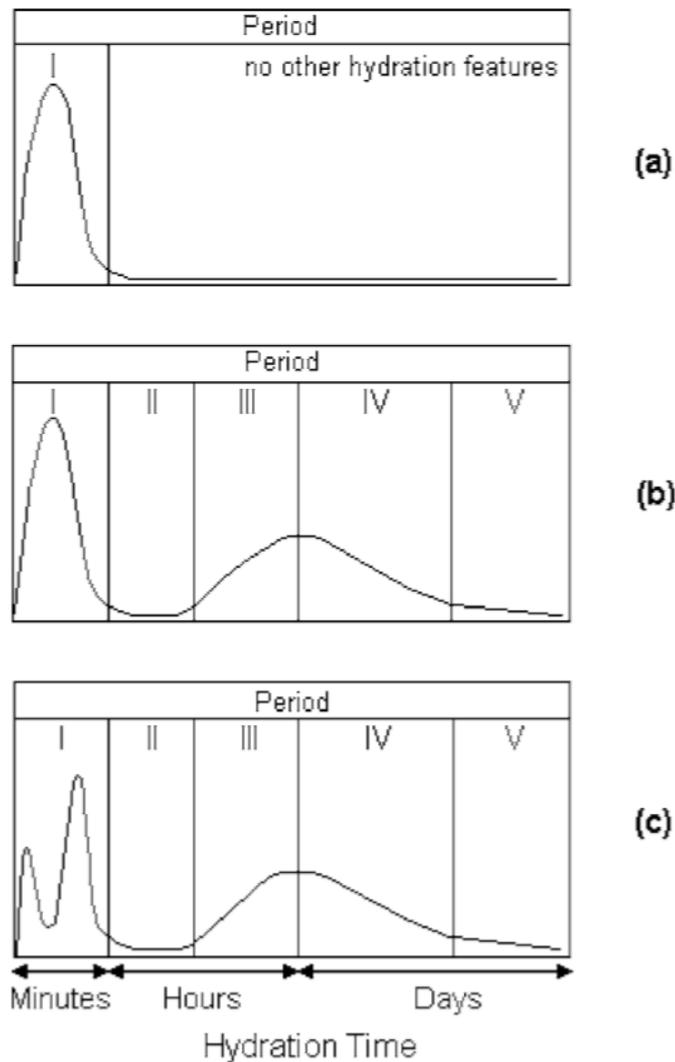


Figure I-9. Influence du contre ion sur l'activation des laitiers : (a) Na_2HPO_4 (b) NaOH (c) Na_2SiO_3 [41]

Dans le cas des mélanges binaires avec du ciment portland. Dron [6] a mis évidence dans ses travaux deux éléments qui vont participer à l'activation du laitier :

- l'hydroxyde de calcium, qui est un produit de l'hydratation du ciment, va contribuer à l'alcalinité de la solution et jouer le rôle d'agent catalyseur de la réaction.
- Les sulfates de calcium, présents comme régulateurs de prise du portland, serviront également de réactifs pour la formation de phases sulfoaluminates.

La majeure partie des hydrates sont des C-S-H. Leur composition est variable, et peut être corrélée avec :

- Les performances mécaniques macroscopiques
- Leur densité microscopique, en lien avec la perméabilité aux échanges d'éléments (diffusion) afin de continuer l'hydratation.

La variabilité de la composition des C-S-H est fonction des systèmes d'activation/accélération utilisés car la composition du laitier ne change pas.

D'autres produits d'hydratations cristallisés (AFt, AFm, $C_xA(S)H_y...$) sont formés et dépendent aussi des choix d'activation.

Remarque : De manière générale, l'hydratation des laitiers nécessite plus d'énergie et est plus lente que celle des ciments Portland.

I.2.1.3 Hydratation des systèmes ciment – laitier

Bien que le laitier dispose d'un caractère hydraulique latent, il est cependant nettement moins réactif que le ciment portland. Alors qu'une période d'hydratation prolongée va conférer aux ciments au laitier des performances équivalentes, voire supérieures au portland, leur hydratation est plus lente. Ce phénomène est d'autant plus accentué que la substitution du clinker par du laitier est importante [3], [5], [42]. La Figure I-10 illustre la comparaison des montées en résistances de ciments avec différents teneurs en laitier. Le CEM II/B-S peut contenir jusqu'à 35% de laitier, on peut voir que ses performances sont comparables au CEM I qui ne contient pas de laitier. Le CEM III/B peut contenir entre 66 et 80% de laitier. L'auteur a choisi d'illustrer un mélange à très forte teneur en laitier afin de mettre en évidence le ralentissement du durcissement.

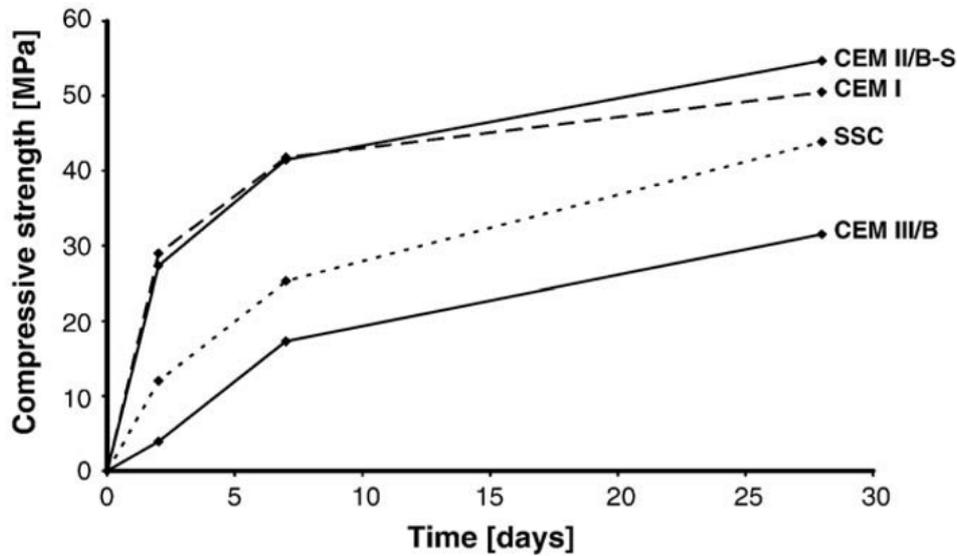


Figure I-10. Influence de la teneur en laitier sur la résistance des ciments composés [42]

Comme vu séparément dans les parties précédentes, ciment et laitier sont semblables quant à leur mécanisme d'hydratation (dissolution puis précipitation d'hydrates). Vernet et al [43] ont étudié la cinétique d'hydratation de mélanges binaires à partir d'un suivi de concentration des principaux ions en situations de suspensions concentrées, originalement mis au point pour l'étude des ciments. Il s'agissait alors d'une expérience en milieu faiblement dilué, permettant d'accélérer les dissolutions initiales, tout en permettant d'atteindre des seuils de saturation et provoquer des précipitations. La correspondance en échelle de temps semblait non linéaire (20h en solution correspondant à un mois en pâte standard et 65-60h à 6 mois), mais a permis d'établir une hiérarchisation temporelle des étapes d'hydratation. L'expérience a confirmé l'hypothèse d'une hydratation type Le Chatelier (dissolution – précipitation). Les auteurs observent également que le laitier provoquerait une accélération de la dissolution ciment, en particulier du C_3S , par la consommation de la portlandite. Dans le cas de mélanges binaires, il y a alors une interaction entre clinker portland et laitier au cours de l'hydratation.

Plusieurs travaux ont étudié ces interactions[3], [44], [45]. La principale étant l'activation du laitier par le portland.

La matrice vitreuse du laitier a besoin d'un environnement alcalin pour entretenir sa dissolution et permettre la précipitation d'hydrates. Dans les mélanges binaires, cette alcalinité provient en partie de la formation de Portlandite, produit de l'hydratation du portland. Cette condition implique nécessairement un démarrage décalé de l'hydratation des deux composants. Ce

décalage peut s'observer par des essais de calorimétrie isotherme. Gruyaert et al. [46] ont étudié différents facteurs d'interaction possible avec le ciment. En partant du principe que le laitier est complètement inerte, les auteurs ont cherché à mettre en évidence l'effet de dilution sur le ciment que pourrait apporter sa substitution par du laitier. En conservant le même rapport Eau/Liant, le rapport Eau/ciment augmente avec le taux de substitution. Dans un premier temps, on observe une accélération du démarrage de l'hydratation du C_3S en substituant une partie du portland par du laitier. Ces observations sont en accord avec des études similaires sur les effets des additions minérales [47], [48].

L'hydratation des ciments composés va former sensiblement les mêmes produits que les CEM I. L'augmentation de la teneur en aluminium va augmenter la quantité de phases AFt et AFm, ainsi que la quantité d'aluminium contenu dans les C-A-S-H. Le rapport C/S des C-A-S-H sera diminué également, du fait de la teneur globale en calcium plus faible.

I.2.1.4 Développement de la microstructure et des résistances mécaniques

Le développement de la cohésion de la pâte se fait lors du remplissage de la porosité, au fil de l'hydratation. Au niveau moléculaire, la cohésion pourrait provenir de deux facteurs : la densité de charges de surface et la concentration cationique [49].

Au cours de l'hydratation, la quantité de produits formés par précipitation va remplir progressivement la porosité. Ce faisant, un réseau solide interconnecté va se développer, formant le squelette de la microstructure et conférant les caractéristiques mécaniques à l'échelle macroscopique.

Malgré l'avancement de l'hydratation, la matrice cimentaire reste un milieu poreux. La distribution porale d'une pâte de ciment hydratée peut être classée en trois groupes, d'après les travaux de Muller [50] :

- Les vides de mise en place, remplissage. Ce sont les bulles d'air résiduelles dans la pâte fraîche après mise en place et compaction. La gamme dimensionnelle se situe entre quelques microns et quelques millimètres.
- La porosité capillaire. Ce sont les espaces entre les produits d'hydratation. Ils peuvent être connectés ou non en fonction de la densité locale de hydrates. Ces espaces vont d'une dizaine de nanomètres à quelques microns.

- La porosité du gel. Cette porosité représente l'espace de l'interfeuille des C-S-H. Elle varie de 1 à 5 nanomètres.

La porosité et le volume de produits d'hydratation font partie des principaux facteurs du développement des résistances mécaniques macroscopiques. Un affinement de la porosité et l'augmentation du rapport du volume d'hydrates sur le volume des pores capillaires sont corrélés à de meilleures performances [51]–[54].

D'autres paramètres microstructuraux sont responsables des performances macroscopiques. La nature des produits d'hydratation va modifier l'interaction physique entre les différentes phases ainsi que les liaisons cohésives à l'échelle moléculaire. Les particules anhydres résiduelles représentent autant de volume solide qui joue le rôle de filler au sein de la matrice hydratée. Les grains de ciment et de laitier anhydres sont très résistants aux sollicitations mécaniques.

I.2.2 Etude des produits d'hydratation des ciments

I.2.2.1 Les C-S-H

Les C-S-H sont les phases principales de l'hydratation des ciments. Ce sont des matériaux poreux et mal cristallisés, dont la composition et la teneur en eau est variable et dépendante de la composition de la solution interstitielle.

Les C-S-H sont généralement décrits comme des gels ou des matériaux quasi-amorphes. S'ils ne possèdent pas d'ordre cristallin à grande échelle, ils sont définis comme une phase nanostructurée très localement. Des observations au microscope à force atomique permettent de distinguer clairement l'organisation de leur nano structure, comme le montre la Figure I-11.

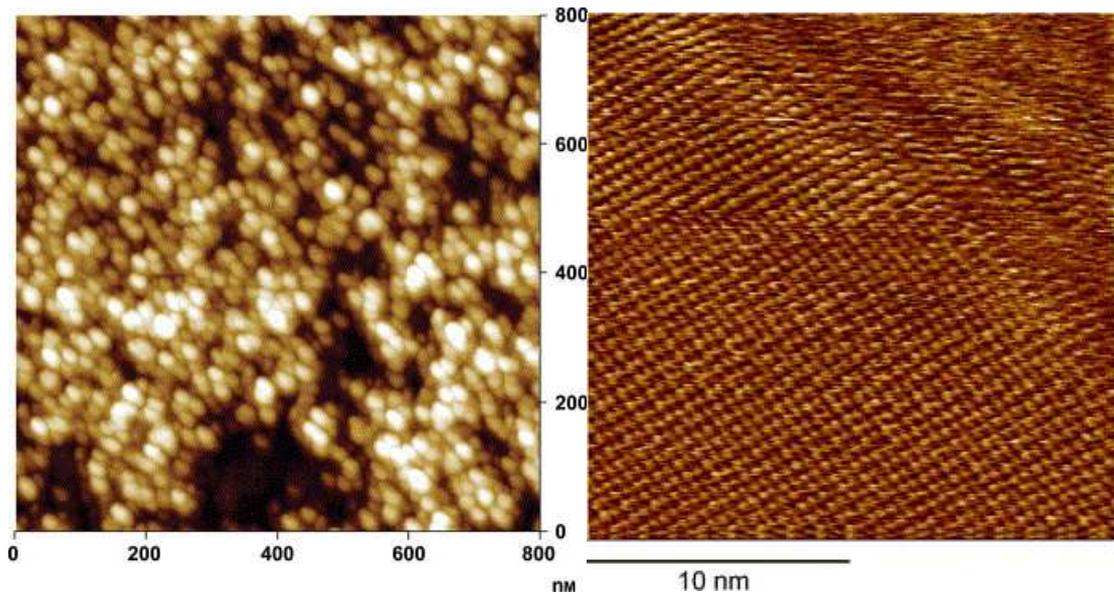


Figure I-11. Images obtenues par microscopie à force atomique montrant : à gauche, des nano particules de C-S-H; à droite, l'organisation de leur nano structure [55]

Néanmoins, cette absence d'ordre à plus grande échelle rend leur étude structurale difficile par les méthodes courantes de diffraction des rayons X (DRX). D'autres méthodes, telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont plus adaptées aux environnements mal cristallisés[56]–[65]. Il existe une 30aine de formes de silicates de calcium hydratés naturellement stables sous conditions de température et pression ambiante, cependant, on en trouve principalement deux qui sont comparables aux C-S-H produits par l'hydratation des ciments : la tobermorite 14\AA ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_9$) pour les C-S-H I et la jennite ($\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$) pour les C-S-H II. L'analogie avec ces espèces d'hydrates silicatés naturels est aujourd'hui la principale source d'informations sur leur structure. La tobermorite 14\AA et la Jennite ont une structure en feuillets, avec des ratios Ca/Si entre 0.66 et 1.33 respectivement. Les feuillets sont des chaînes de tétraèdres silicatés suivant un motif « dreierketten ». Dans le dreierketten, 2 tétraèdres (Q_{2p} , $\text{Q}_{2p/1A1}$) sont liés à la couche interne de calcium, le 3^{ème}, appelé pontant, lie deux dimères silicatés (Q_{2b}). On a donc deux couches silicatés, avec au milieu une couche CaO, représentant un feuillet. Entre les feuillets, dans cette zone appelée interfeuillet, des ions calcium, alcalins ou autres servent à connecter deux feuillets. Certains tétraèdres peuvent également faire le lien entre deux chaînes à travers l'interfeuillet (Q_3 , $\text{Q}_{3/1A1}$). Une représentation de cette structure est donnée dans la Figure I-12.

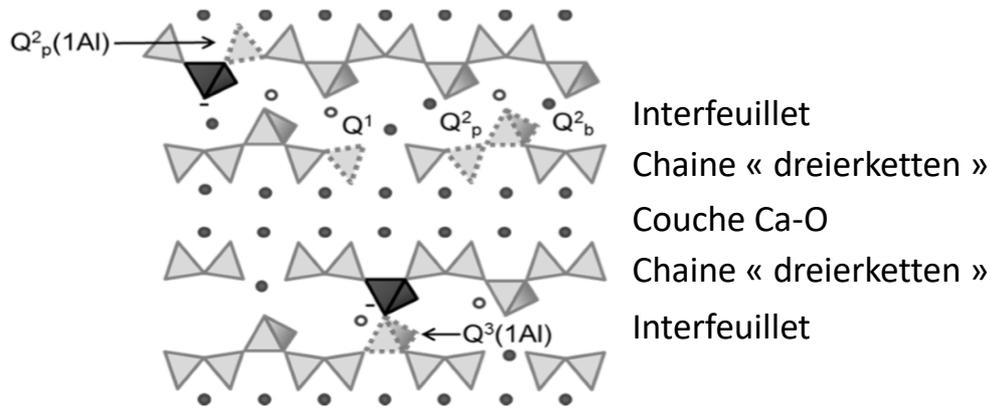


Figure I-12 Représentation schématique de la structure des C-A-S-H (adapté de [66])

La longueur moyenne des chaînes est fonction de C/S. lorsque ce rapport est élevé, on note principalement la présence de dimères. Les chaînes se rallongent avec la diminution de la concentration en calcium. Chen et al.[67] ont observé une dominance de pentamères par exemple lorsque le rapport C/S = 1,2 et des chaînes encore plus longues avec C/S =1.

L'élargissement de l'espace basal des C-S-H peut s'observer par DRX, notamment par le décalage du pic autour de 7° 2teta ($Cu\alpha$) vers des valeurs inférieures.

On a pu mesurer la taille des particules de C-S-H[55], [68], [69] et les hiérarchiser en fonction de leur rapport C/S. Pour des rapports autour de 1, les particules ont une taille de 50*30*5nm. Lorsque le rapport C/S augmente (1,5), la dimension passe à 60*50*5nm.

1.2.2.1.1 Modèles morphologiques des C-S-H

Quatre types différents de C-S-H ont été référencés par Diamond en 1976 [70] :

Type (I) :

Les C-S-H I sont relativement bien cristallisés et existent dans une fourchette de ratios C/S de 0.6 à 1.5 [56], [71]. Ils ont une morphologie fibreuse (jusqu'à 2 μ m) et sont particulièrement abondants à jeune âge.

Type (II) :

Stables à des rapports C/S plus élevés, ils montrent une morphologie plus réticulée, voire en « nid d'abeilles ». Les C-S-H (II) sont également fréquents à jeune âge.

Type (III) et (IV) :

Lorsque les pâtes ont atteint une maturité importante, les C-S-H ont un aspect massif sous formes de feuillets froissés « foil like » ou de grains, parfois aplatis. Cette transformation caractérise les C-S-H (III). Lors de l'hydratation, les premières couches d'hydrates se forment à la surface des grains anhydres, issus de la réaction rapide entre les ions libérés en solution et les hydroxydes de la solution. Cette couche rigide marque désormais le contour original du grain de ciment, alors que ce dernier continue de rétrécir au fil de sa dissolution. Les C-S-H (IV) désignent les produits d'hydratations qui se sont formés à l'endroit où se trouvait le ciment anhydre, sous la couche d'hydrates primaires. Ces produits sont également appelés « Inner products » (Ip), à l'inverse des produits d'hydratations externes, les « Outer products » (Op) [72] (Figure I-13).

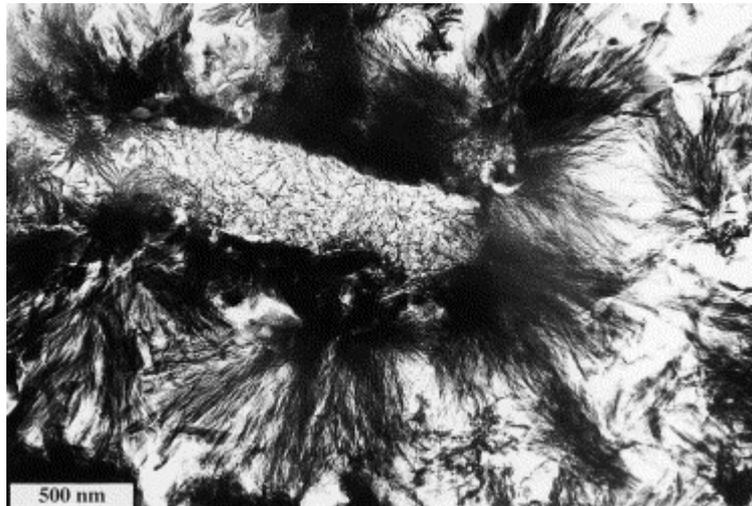


Figure I-13. Image obtenue par microscopie électronique en transmission (TEM) montrant la différence de morphologie entre C-S-H Ip, "foil like" et Op, fibreux [55]

Plus récemment, Rodriguez et al.[73] ont montré que le paramètre qui régit la morphologie des C-S-H serait la concentration en calcium plutôt que la cinétique d'hydratation. Une concentration plus forte en calcium (>22mmol/l) entrainerait une morphologie fibrillaire alors qu'une concentration plus faible génèrerait une morphologie « foil-like ». Il en ressort aussi que la source de cette morphologie serait liée à la longueur des chaînes silicatées. En effet, plus les

chaines sont longues, plus la surface serait lisse et plane, lorsque des groupes plus courts conviendraient aux surfaces plus anguleuses.

1.2.2.1.2 Modèles structuraux des C-S-H

Actuellement, les modèles [74], [75] s'orientent vers des structures composées de sous mailles comprenant des variations de membres tobermoritiques et jennitiques. Ces modèles ont permis de prédire la solubilité et la composition chimique des C-S-H, ainsi que la longueur moyenne des chaînes silicatées. Ces modèles prennent également en compte la possibilité d'inclusions anioniques (Al) ou cationiques (K, Na...)

Un autre modèle proposé par Nonat [76], distingue 3 types de C-S-H, en fonction du rapport C/S :

C-S-H α : Rapport C/S compris entre 0,6 et 1. On peut trouver des ions calcium dans l'interfeuillelet pour compenser les charges négatives s'il y a déficit de protons.

C-S-H β : Rapport C/S plus élevé (entre 1 et 1,5). La longueur des chaînes silicatée diminue et l'électronégativité équilibrée par des inclusions d'ion calcium.

C-S-H γ : Rapport C/S entre 1 et 1,5. Chaînes silicatées principalement dimériques et équilibrage par Ca(OH)⁺ dans l'interfeuillelet.

1.2.2.1.3 Inclusions dans les C-S-H

1.2.2.1.3.1 Alcalins

La présence d'alcalins dans les matrices cimentaires va avoir une influence positive sur la dissolution des silicates et sur la stabilisation de complexes de calcium en diminuant leur dissolution [77], [78].

Des études ont montré que les C-S-H peuvent inclure des alcalins au sein de leur structure. Leur capacité de fixation dépendrait du pH de la solution et du rapport C/S [79], [80]. Cependant, les

priorités entre sodium ou potassium [78], [79] et les mécanismes régissant la fixation des alcalins sont encore mal définis. On peut trouver plusieurs hypothèses dans la littérature :

- Substitution d'un proton d'un groupe silanol pour équilibrer les charges
- Substitution d'un atome de calcium dans l'interfeuille
- Insertion dans un espace disponible dans l'interfeuille.

1.2.2.1.3.2 Aluminium

Lorsque de l'aluminium est présent dans la solution, une partie va intégrer les C-S-H, désignés alors comme C-A-S-H [38], [58], [63], [81]. [82] (Dans la suite de cette étude, on conservera le terme général de C-S-H). Copeland [82] a même observé une déstabilisation des C_4AH_{13} , au profit d'une inclusion dans les C-S-H .

Afin de localiser l'aluminium dans la structure des C -S-H, plusieurs équipes de chercheurs ont travaillé avec la RMN ^{27}Al [59], [61], [63]–[65], [81]. Grâce à la connaissance de la structure des C-S-H, il est possible de déterminer la position des aluminates en fonction de leur coordination.

L'aluminium se trouve principalement en coordination tétraédrique Al(IV), en substitution directe des silicates dans les chaînes dreierketten. Avec l'augmentation de la teneur, une partie peut également intégrer les C -S-H en coordination octaédrique Al(VI). L'aluminium fait alors partie de complexes hydroxyliques cristallins ou amorphes, situés dans l'interfeuille. Enfin, environ 10% de l'aluminium des C -S-H est en coordination pentaédrique A(V), et servirait, avec l'Al(VI) à équilibrer les charges négatives dues à la substitution des Si^{4+} par des Al^{3+} .

1.2.2.2 Portlandite

La portlandite est issue de la précipitation des ions calcium avec les hydroxydes en solution. Elle se forme généralement au début des réactions d'hydratation des ciments et représente environ 20% des produits d'hydratation des ciments portland.

La portlandite est un hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ cristallisé de forme hexagonale.

Sa structure a été déterminée dès 1934 [83], décrivant des couches successives d'octaèdres CaO_6 . Les liaisons entre couches se font par le biais des hydroxydes. Un schéma de la structure est donné en Figure I-14.

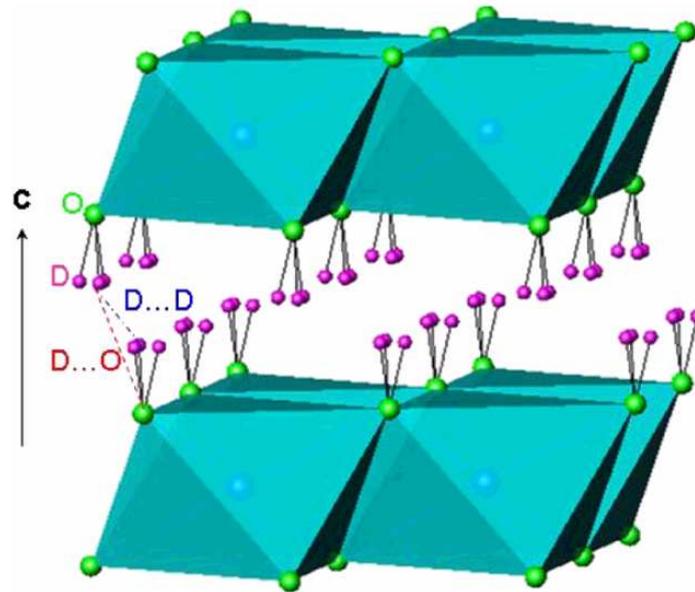


Figure I-14. Structure de l'hydroxyde de calcium. Les octaèdres représentent les unités CaO_6 , les points verts les atomes d'oxygène et en rose les hydrogènes [84]

I.2.2.3 Les aluminates hydratés

I.2.2.3.1 Ettringite

L'ettringite est une phase hydratée récurrente des ciments. C'est un trisulfoaluminate de calcium hydraté (AFt, $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\overline{\text{CS}} \cdot 32\text{H}$). L'ettringite se forme durant l'hydratation et est issue de la réaction entre les aluminates relâchés par le laitier ou les phases C_3A / C_4AF du portland avec les sulfates provenant des sulfates de calcium. L'ettringite est remarquable par sa morphologie aciculaire hexagonale, observable au microscope (Figure I-15). Le modèle structural a été défini par Taylor [3], dont les éléments de base sont des colonnes cationiques d'aluminates de calcium $\{\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}\}^{3+}$ au sein desquelles des octaèdres centraux $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ sont entourés de polyèdres CaO_8 . Il y a alors partage de liaisons OH^- entre les Al^{3+} et Ca^{2+} . Entre ces colonnes se trouvent des canaux contenant des tétraèdres sulfatiques et de l'eau faiblement liée.

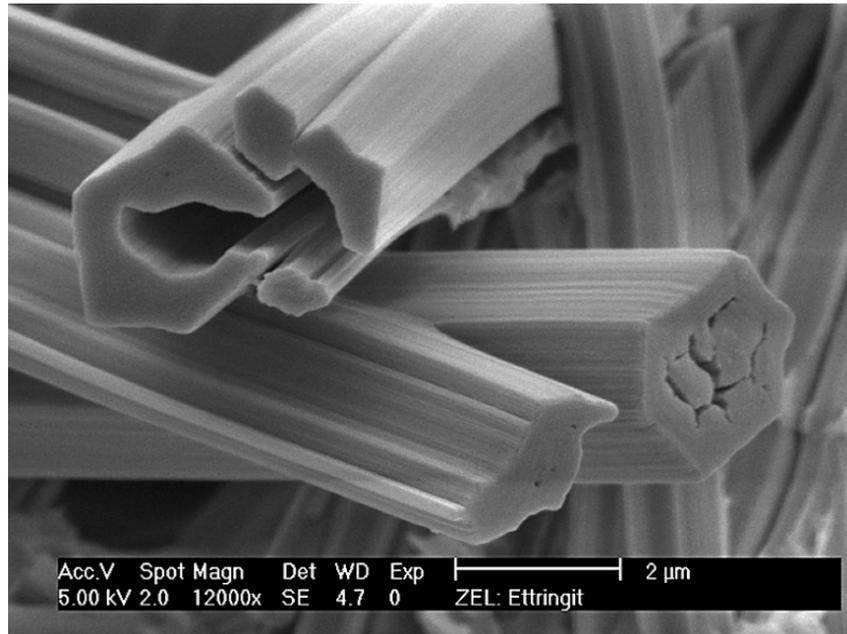


Figure I-15. Morphologie de l'ettringite observée au microscope électronique à balayage [85]

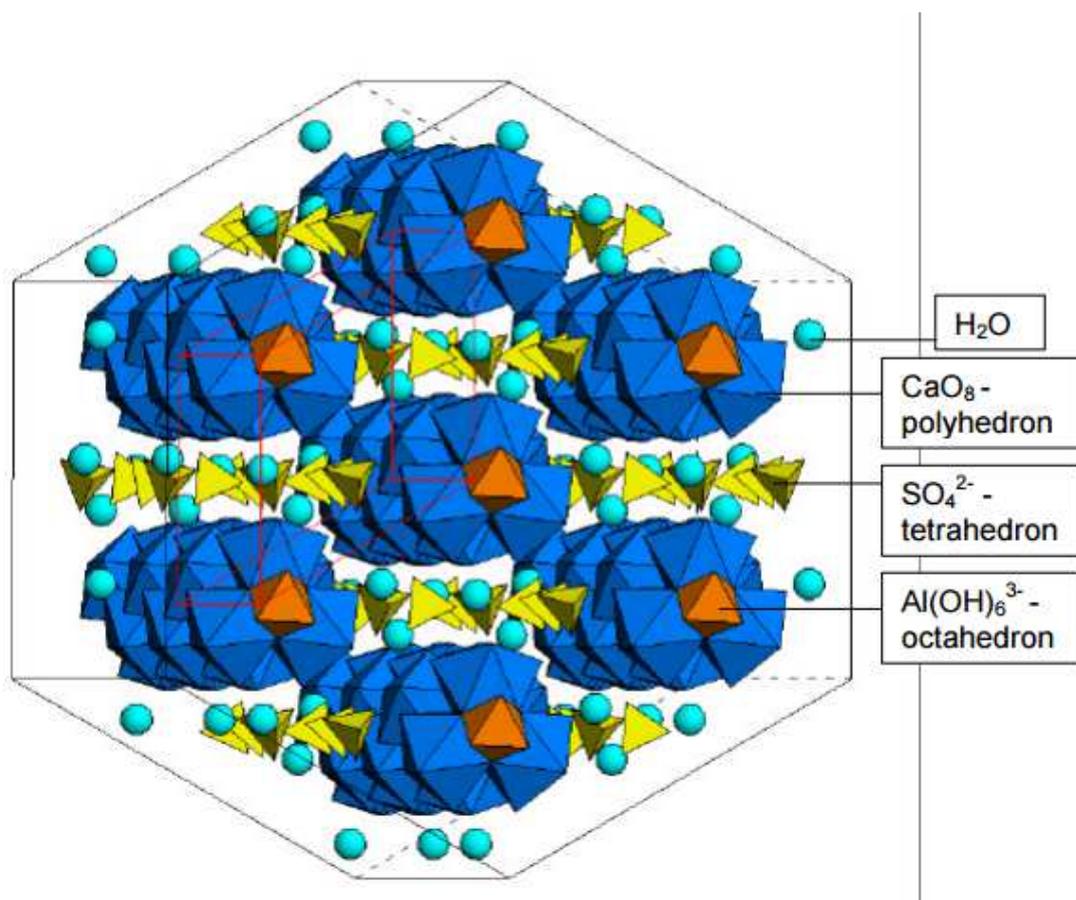


Figure I-16. Modèle structural de l'ettringite [85]

L'ettringite est un produit très bien cristallisé, dont les paramètres de maille suivent un motif prismatique dont la base est un losange (trigonal).

D'autres phases AFt peuvent également se former dans les matrices cimentaires hydratées, et sont en général issues de transformations de l'ettringite au cours du temps avec l'exposition à différents éléments. On peut citer la thaumasite, dans laquelle on a une double substitution, aluminat / silicate et calcium / carbonate.

1.2.2.3.2 Phases AFm (Aluminate Ferrite mono)

Les AFm sont des phases cristallisées qui, au même titre que l'ettringite, vont se former à partir des aluminates en solution. Leur structure de base est celle d'une hydrocalumine, à savoir C_4AH_{13-19} avec des substitutions d'ions OH^- par des sulfates SO_4 et/ou des carbonates CO_3 .

Les AFm ont une structure de base en feuillets d'hydroxydes (appelés LDH, Layered Double Hydroxydes, hydroxydes doubles lamellaires) $M(OH)_6$, dont 1/3 des M^{2+} sont substitués par des ions trivalents, amenant à un déséquilibre des charges et des feuillets chargés positifs. L'incorporation d'anions entre les feuillets afin d'équilibrer les charges entraîne un écartement des feuillets et la faible densité inter réticulaire de ces anions permet l'adsorption de molécules d'eau. De manière générale pour les ciments Portland, les anions « intercalaires » sont des hydroxydes, des sulfates et des carbonates [86], [87]. Dans les mélanges avec des additions minérales, tels que les laitiers, ce sont plutôt des aluminosilicates (formation de Gehlenite hydratée C_2ASH_8 , appelée aussi Strätlingite). Les chlorures peuvent également substituer une partie de ces anions.

La phase AFm peut représenter plus de 20% des hydrates dans les mélanges avec laitier. Le Tableau 5 décrit les différents types AFm pouvant se former dans les matrices cimentaires, ainsi que leur stabilité thermodynamique. On peut remarquer que la phase monosulfate a été calculée comme instable en dessous de 40°C et se transformerait préférablement en AFt (ettringite), hydrogrenat (C_3AH_6) ou gibbsite ($Al(OH)_3$) [88].

Etude bibliographique

Distinctive anion	Formulae	Designation	Stability at 25 °C and 1 bar
OH ⁻ , hydroxyl	C ₃ A·Ca(OH) ₂ ·xH ₂ O	Hydroxy-AFm	Unstable — decomposes to hydrogarnet C ₃ AH ₆ , and portlandite
OH ⁻ ; CO ₃ ²⁻	C ₃ A·Ca[(OH)(CO ₃) _{0.5}]·xH ₂ O	Hemicarboaluminate	Stable — but not many thermodynamic data available
CO ₃ ²⁻	C ₃ A·CaCO ₃ ·xH ₂ O	Monocarboaluminate	Stable
SO ₄ ²⁻	C ₃ A·CaSO ₄ ·xH ₂ O	Monosulfoaluminate	Calculated to be stable but only above 40°C — at lower temperatures decomposition to AFt, C ₃ AH ₆ and gibbsite possible
[AlSi(OH) ₈] ⁻	C ₂ ASH ₈	Gehlenite hydrate, strätlingite	Stable
Cl ⁻	C ₃ A·CaCl ₂ ·xH ₂ O	Friedel' salt	Stable, but not described in this paper. Mainly occurs as an alteration product of cement paste in saline environments

Tableau 5. Stabilité thermodynamique des principaux AFm à 25°C [89]

La morphologie des AFm correspond à des plaquettes hexagonales bien cristallisées, allant de 4 à 10µm de diamètre. Cette morphologie est illustrée sur la Figure I-17.

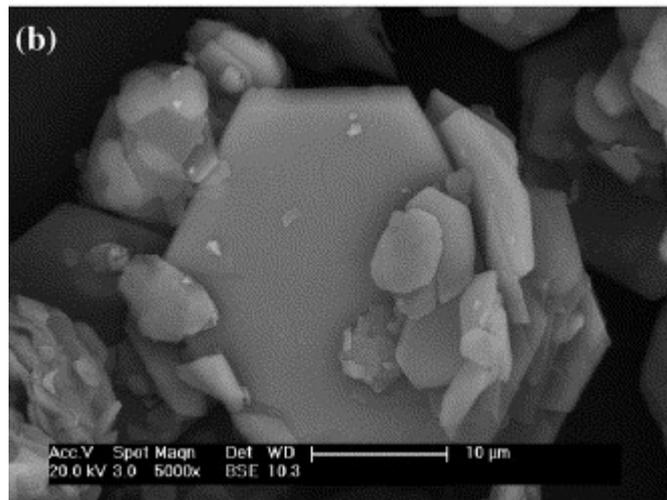


Figure I-17. Image au microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) de la morphologie des AFm[89]

I.2.2.3.3 Hydrotalcite

L'hydrotalcite est une phase cristallisée riche en magnésium. Elle se formera principalement dans les systèmes contenant du laitier. A l'instar des AFm, l'hydrotalcite a une structure d'hydroxyde double lamellaire (Figure I-18), dont les feuillettes sont des enchevêtrements d'octaèdres de magnésium avec des substitutions par des ions aluminium et une couche d'anions et d'eau dans l'interfeuillet [3]. Ces anions peuvent être de différente nature (CO₃²⁻,

SO_4^{2-} , Cl^- ,...). L'hydrotalcite représente toute une famille de composés, dont les dimensions des mailles sont différentes en fonction des compositions [90].

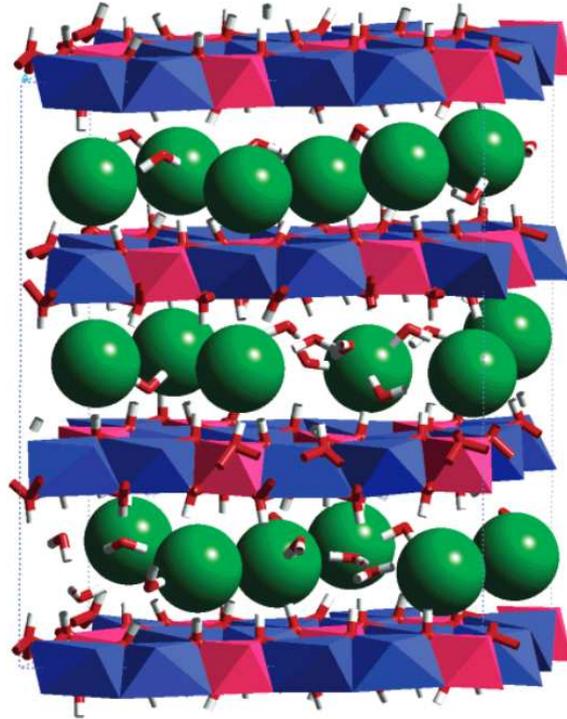


Figure I-18. Structure d'une hydrotalcite de formule $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les octaèdres bleus représentent les unités MgO_6 , en rose AlO_6 . Dans l'interfeuillelet on trouve les ions Cl^- en vert et l'eau [90]

I.3 Accélération par les sels chlorés

Parmi les produits utilisés pour l'accélération de la prise et du durcissement des liants hydrauliques, les sels chlorés sont les plus fréquents [91]. Par ailleurs, Wilding et al. ont établi une classification des anions et des cations en fonction de leur efficacité [92]. Dans ce classement, le Cl^- est l'anion le plus efficace. Parmi les cations accompagnateurs, les auteurs observent un effet supérieur des cations bivalents par rapport aux cations monovalents. Le couple $\text{Ca}^{2+} / \text{Cl}^-$ ressort comme la meilleure combinaison.

La Figure I-19 issue des travaux de Van Rompaey [12] illustre l'impact de l'ajout de CaCl_2 dans un ciment au laitier de type CEM III/C (>81% de laitier), à 10°C.

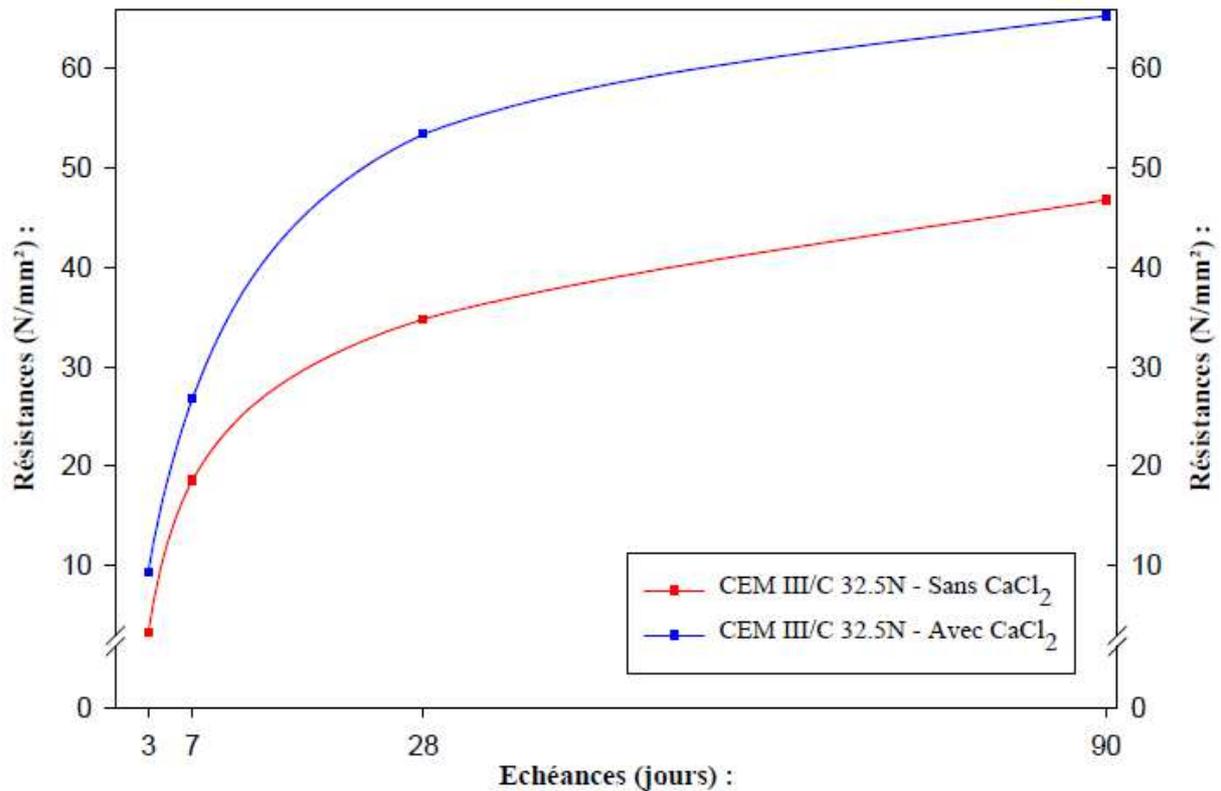


Figure I-19 Impact du CaCl_2 sur les résistances mécaniques d'un CEM III/C. issu de [12]

Une variété d'études a été menée entre les années 60 et 90 sur l'effet accélérateur des sels chlorés sur les ciments portland, dont un état de l'art exhaustif a été établi par Ramachandran [93]. Il ressort de ce travail une douzaine d'hypothèses sur les mécanismes de l'interaction du CaCl_2 sur les ciments portland, qui sont énoncées ici :

1. Le CaCl_2 se combinerait avec les aluminates et les alumino-ferrites pour former des complexes qui accélèrent la prise. De plus, ces complexes pourraient servir de sites de nucléation.
2. En présence de CaCl_2 , la formation de C-S-H avec un ratio C/S faible fournirait des sites de nucléation.
3. La réaction entre CaSO_4 et C_3A serait accélérée en présence de CaCl_2 .
4. La formation d'un complexe entre $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et CaCl_2 serait responsable de l'accélération.
5. La formation d'un complexe adsorbé à la surface des C_3S avec les Cl^- faciliterait l'hydratation.

6. Le CaCl_2 est un catalyseur, il ne forme pas de complexes stables avec le ciment
7. En présence de CaCl_2 , on favoriserait la formation de C_4AH_{13} plutôt que C_3AH_6 ce qui provoquerait une augmentation des résistances mécaniques.
8. L'effet accélérateur de prise du CaCl_2 proviendrait de la coagulation d'hydrosilicates métastables avant de former des C-S-H.
9. L'ajout de CaCl_2 baisserait le pH de la solution porale, entraînant l'augmentation du taux d'hydrolyse de CaO
10. L'ajout de CaCl_2 augmenterait le taux de dissolution des composants du ciment, accélérant le démarrage des réactions d'hydratation.
11. Le CaCl_2 agirait directement sur le taux de croissance des C-S-H. Il modifierait la structure des C-S-H, les rendant plus poreux et donc plus accessibles à la diffusion ionique, permettant d'accélérer les réactions.
12. A partir de l'hypothèse précédente, une structure plus poreuse des C-S-H permettrait également d'atteindre des degrés de réaction plus élevés in fine.

Plus récemment, Juenger et al. ont montré un effet d'augmentation de la surface spécifique des pâtes hydratées en présence de CaCl_2 ainsi qu'une accélération de la formation de C-S-H Ip présentant une densité plus faible [94], [95]. En parallèle Li et al. montrent une polymérisation supérieure des chaînes silicatées des C-S-H en présence de CaCl_2 [96].

Cependant, ces études se focalisent sur les ciments portland et sur les phases du clinker.

Van Rompaey a consacré une partie de son étude [12] à l'analyse de solutions porales extraites au jeune âge sur des mélanges portland / laitier accélérés avec du CaCl_2 .

Dans les 5 premières heures de l'hydratation, la présence de chlorures semble augmenter la solubilité de l'hydroxyde de calcium car il observe une augmentation de la concentration en calcium et une hausse du pH. La dissolution du laitier serait alors favorisée ainsi que la formation de C-A-S-H.

Les alcalins qui proviennent du clinker (sodium et potassium) arrivent progressivement en solution pendant les 3 premières heures, avant que leur dissolution ne s'accélère brutalement.

L'auteur justifie cette variation par le départ de la formation de C-S-H, qui consomment les ions calcium. Il faut alors équilibrer les charges de la solution.

L'ajout de chlorures ne semble pas avoir d'impact sur la dissolution des aluminates. Par contre, Van Rompeay observe 3 modes comportements différents avec les sulfates :

- la concentration des sulfates en solution augment dans les 5-20 premières minutes.
- S'en suit une précipitation de gypse, avec une diminution importante de la concentration en sulfates jusqu'à stabilisation vers l'équilibre gypse/anhydrite.
- Enfin une nouvelle diminution de la teneur en sulfates, cette fois attribuée à la formation d'AFt, déstabilise le gypse, entretenant la formation d'AFt.

Les chlorures sont libres dans la phase liquide pendant les premières heures, ils ne formeraient pas de complexe ni se lieraient à des hydrates. Ils joueraient alors le rôle de catalyseur et modifieraient la cinétique des réactions.

Après 3 heures, la teneur en chlorures de la solution porale diminue, et les travaux de Ramachandran expliquent ceci par leur adsorption dans les interfeuillet des C-S-H et AFt, ce qui modifierait alors le mécanisme d'action des chlorures.

Cependant, Plusquellec et Nonat ont montré récemment que les chlorures n'interagissent pas avec les C-S-H [97]. Par ailleurs, on sait que les chlorures vont se lier aux AFm [98]–[103] et la diminution de concentration de chlorures observée par Van Rompeay pourrait provenir de la formation de chloro-AFm.

1.4 Conclusion

Beaucoup d'études ont été réalisées pour décrire et comprendre les mécanismes de l'hydratation des ciments. Plus récemment, l'utilisation des additions minérales a ajouté un niveau de complexité aux systèmes cimentaires et à leur étude. De plus, le laitier étant moins réactif que le ciment, les ciments à forte teneur en addition subissent en général un important ralentissement de leur cinétique d'hydratation. C'est pourquoi l'utilisation d'accélérateurs tels que les sels de chlorures sont importants pour maintenir la compétitivité de ces liants sur le marché.

En outre l'utilisation des chlorures est aujourd'hui très limitée à cause des risques de corrosion des armatures en acier. Il paraît alors important de comprendre l'influence des chlorures sur l'hydratation des ciments au laitier et sur leur rôle dans le développement des résistances mécaniques et leur devenir au sein de la microstructure afin d'optimiser leur utilisation.

Par ailleurs, ce rapport présente les différents paramètres qui devront être pris en compte dans cette étude (interactions chlorures-anhydres, chlorures-hydrates, nature des hydrates, évolution de la porosité). La complexité principale réside dans la volonté de se placer dans des systèmes complets, à savoir ciment, laitier et systèmes d'accélération.

A l'heure actuelle, les différentes hypothèses sur les mécanismes d'accélération des chlorures n'ont pas été démontrées car il y a simultanément de différents effets, rendant l'observation directe complexe. De plus, la forte réduction de l'utilisation des accélérateurs chlorés a limité les poursuites de recherche sur ces problématiques. L'étude de ces mécanismes sur les mélanges avec de fortes teneurs en laitier représente l'objectif principal de cette thèse.

I.5 Références

- [1] H. Le Chatelier, « Application des phénomènes de sursaturation à la théorie du durcissement de quelques ciments et mastics », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, n° 96, p. 1056-1059, 1883.
- [2] *NF EN 197-1*.
- [3] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.
- [4] *NF EN 15 167-1*.
- [5] M. Moranville-Regourd, « 11 - Cements Made From Blastfurnace Slag A2 - Hewlett, Peter C. », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 637-678.
- [6] R. Dron, « Mécanisme de la prise du laitier granule sous activation alcaline », Ministère de l'équipement, Laboratoire central des ponts et chaussées, Paris, 1974.
- [7] W. Matthes *et al.*, « Ground Granulated Blast-Furnace Slag », in *Properties of Fresh and Hardened Concrete Containing Supplementary Cementitious Materials*, Springer, Cham, 2018, p. 1-53.
- [8] B. Lothenbach, K. Scrivener, et R. D. Hooton, « Supplementary cementitious materials », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 12, p. 1244-1256, déc. 2011.
- [9] M. Regourd, « Characterization and activation of addition product », présenté à 8th ICCC, Rio de Janeiro, 1986.
- [10] R. Dron et R. Brivot, « Approach to the problem of the reactivity of granulated slag », présenté à 7th ICCC, Paris, 1980.
- [11] H. Uchikawa, S. Uchida, et K. Ogawa, présenté à 8th ICCC, Rio de Janeiro, 1986.
- [12] G. Van Rompaey, « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré », 2006.
- [13] E. Demoulian, P. Gourdin, F. Hawthorn, et C. Vernet, « Influence of slags chemical composition and texture on their hydraulicity », présenté à 7th ICCC, Paris, 1980.
- [14] J. H. Park, D. J. Min, et H. S. Song, « Amphoteric behavior of alumina in viscous flow and structure of CaO-SiO₂ (-MgO)-Al₂O₃ slags », *Metall and Materi Trans B*, vol. 35, n° 2, p. 269-275, 2004.
- [15] H. G. Smolczyk, « Structure et caractérisation des laitiers », présenté à 7th ICCC, Paris, 1980.
- [16] W. Wassing, « Relationship between the chemical reactivity of granulated blastfurnace slags and the mortar standard compressive strength of the blastfurnace cements produced from them », *Cem. Int*, vol. 1, n° 5, p. 95-109, 2003.
- [17] M. B. Haha, B. Lothenbach, G. Le Saout, et F. Winnefeld, « Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag — Part I: Effect of MgO », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 9, p. 955-963, sept. 2011.
- [18] V. Kocaba, « Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags », EPFL, 2009.
- [19] E. Lang, « Chapter 12. Blastfurnace cements », in *Structure and performance of cements, 2nd edition*, 2002, p. 310-325.
- [20] R. Dron, « Structure and reactivity of glassy slags », présenté à Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986.
- [21] P. Z. Wang, R. Trettin, V. Rudert, et R. Umlauf, « Recrystallisation of granulated blast-furnace slags and the significance for the hydraulic reactivity », *Advances in Cement Research*, vol. 15, n° 1, p. 29-33, janv. 2003.

- [22] A. Gruskovnjak *et al.*, « Hydration mechanisms of super sulphated slag cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 38, n° 7, p. 983-992, juill. 2008.
- [23] M. Öner, K. Erdoğan, et A. Günlü, « Effect of components fineness on strength of blast furnace slag cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 4, p. 463-469, avr. 2003.
- [24] P. Z. Wang, R. Trettin, et V. Rudert, « Effect of fineness and particle size distribution of granulated blast-furnace slag on the hydraulic reactivity in cement systems », *Advances in Cement Research*, vol. 17, n° 4, p. 161-167, oct. 2005.
- [25] Lee, « Effect of Fineness Levels of GGBFS on the Strength and Durability of Concrete », *Journal of the Korean Society of Civil Engineers*, vol. 34, n° 4, p. 1095, 2014.
- [26] C. M. Dordi, A. N. Vyasa Rao, et M. Santhanam, « Microfine Ground Granulated Blastfurnace Slag for high performance concrete », présenté à 3rd ICSCMT, Kyoto, 2013.
- [27] N. Nakamura, M. Sakai, et R. N. Swami, « Effect of slag fineness on the development of concrete strength and microstructure », présenté à Fly Ash, Silica Fume, Slag, and Natural Pozzolans in Concrete. Fourth International Conference, 1992, vol. 2.
- [28] Q. Niu, N. Feng, J. Yang, et X. Zheng, « Effect of superfine slag powder on cement properties », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 4, p. 615-621, avr. 2002.
- [29] P. Sharmila et G. Dhinakaran, « Compressive strength, porosity and sorptivity of ultra fine slag based high strength concrete », *Construction and Building Materials*, vol. 120, p. 48-53, sept. 2016.
- [30] D. P. Bentz et E. J. Garboczi, « Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model », *Cement and Concrete Research*, vol. 21, n° 2, p. 325-344, mars 1991.
- [31] T. Matschei, F. Bellmann, et J. Stark, « Hydration behaviour of sulphate-activated slag cements », *Advances in Cement Research*, vol. 17, n° 4, p. 167-178, oct. 2005.
- [32] P. J. Jackson, « 2 - Portland Cement: Classification and Manufacture », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, P. C. Hewlett, Éd. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003, p. 25-94.
- [33] I. Odler, « 6 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement A2 - Hewlett, Peter C. », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998, p. 241-297.
- [34] S. A. Greenberg et L. E. Copeland, « THE THERMODYNAMIC FUNCTIONS FOR THE SOLUTION OF CALCIUM HYDROXIDE IN WATER », *J. Phys. Chem.*, vol. 64, n° 8, p. 1057-1059, août 1960.
- [35] P. J. Tumidajski et M. L. Thomson, « Influence of cadmium on the hydration of C3A », *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n° 7, p. 1359-1372, janv. 1994.
- [36] R. Kondo, « Fundamental study on the manufacture of slag cement », Tokyo Institute of Technology, 1958.
- [37] S. M. Royak, « Blastfurnace slag hydraulic activity and structure », *Tsement*, vol. 8, 1978.
- [38] S. Murgier, H. Zanni, et D. Gouvenot, « Blast furnace slag cement: a ²⁹Si and ²⁷Al NMR study », *Comptes Rendus Chimie*, vol. 7, n° 3-4, p. 389-394, mars 2004.
- [39] Z. Rajaokarivony-Andriambololona, J. H. Thomassin, P. Baillif, et J. C. Touray, « Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0.1 N) at 40° C: structure, composition and origin of the hydrated layer », *J Mater Sci*, vol. 25, n° 5, p. 2399-2410, mai 1990.
- [40] C. Shi, D. Roy, et P. Krivenko, *Alkali-Activated Cements and Concretes*. CRC Press, 2006.
- [41] C. Shi et R. L. Day, « A calorimetric study of early hydration of alkali-slag cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n° 6, p. 1333-1346, août 1995.

- [42] F. Bellmann et J. Stark, « Activation of blast furnace slag by a new method », *Cement and Concrete Research*, vol. 39, n° 8, p. 644-650, août 2009.
- [43] C. Vernet, E. Demoulian, P. Gourdin, et F. Hawthorn, « Kinetics of slag cements hydration », présenté à 7th ICCR, Paris, 1980.
- [44] C. H. Bland et J. H. Sharp, « A conduction calorimetric study of gasifier slag-portland cement blends », *Cement and Concrete Research*, vol. 21, n° 2, p. 359-367, mars 1991.
- [45] C. A. Utton, M. Hayes, J. Hill, N. B. Milestone, et J. H. Sharp, « Effect of Temperatures up to 90°C on the Early Hydration of Portland–Blastfurnace Slag Cements », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, n° 3, p. 948-954, mars 2008.
- [46] E. Gruyaert, N. Robeyst, et N. D. Belie, « Study of the hydration of Portland cement blended with blast-furnace slag by calorimetry and thermogravimetry », *J Therm Anal Calorim*, vol. 102, n° 3, p. 941-951, mai 2010.
- [47] W. A. Gutteridge et J. A. Dalziel, « Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 20, n° 6, p. 853-861, nov. 1990.
- [48] P. Lawrence, M. Cyr, et E. Ringot, « Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 12, p. 1939-1947, déc. 2003.
- [49] B. Jönsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, et H. Wennerström, « Controlling the Cohesion of Cement Paste », *Langmuir*, vol. 21, n° 20, p. 9211-9221, sept. 2005.
- [50] A. C. A. Muller, « Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR », EPFL, 2014.
- [51] T. C. Powers et T. L. Brownyard, « Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste », *JP*, vol. 43, n° 9, p. 101-132, sept. 1946.
- [52] B. Pichler *et al.*, « Effect of gel–space ratio and microstructure on strength of hydrating cementitious materials: An engineering micromechanics approach », *Cement and Concrete Research*, vol. 45, p. 55-68, mars 2013.
- [53] P. Termkhajornkit, Q. H. Vu, R. Barbarulo, S. Daronnat, et G. Chanvillard, « Dependence of compressive strength on phase assemblage in cement pastes: Beyond gel–space ratio — Experimental evidence and micromechanical modeling », *Cement and Concrete Research*, vol. 56, p. 1-11, févr. 2014.
- [54] P. Termkhajornkit, R. Barbarulo, et G. Chanvillard, « Microstructurally-designed cement pastes: A mimic strategy to determine the relationships between microstructure and properties at any hydration degree », *Cement and Concrete Research*, vol. 71, p. 66-77, mai 2015.
- [55] A. Nonat, « The structure and stoichiometry of C-S-H », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 9, p. 1521-1528, sept. 2004.
- [56] X. Cong et R. J. Kirkpatrick, « ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate », *Advanced Cement Based Materials*, vol. 3, n° 3–4, p. 144-156, avr. 1996.
- [57] J. J. Beaudoin, L. Raki, et R. Alizadeh, « A ²⁹Si MAS NMR study of modified C–S–H nanostructures », *Cement and Concrete Composites*, vol. 31, n° 8, p. 585-590, sept. 2009.
- [58] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et J. Skibsted, « Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 5, p. 857-868, mai 2004.
- [59] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et J. Skibsted, « A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 1, p. 3-17, janv. 2006.

- [60] F. Brunet, P. Bertani, T. Charpentier, A. Nonat, et J. Virlet, « Application of ^{29}Si homonuclear and ^1H - ^{29}Si heteronuclear nmr correlation to structural studies of calcium silicate hydrates », *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, n° 40, p. 15494-15502, 2004.
- [61] I. G. Richardson, A. R. Brough, R. Brydson, G. W. Groves, et C. M. Dobson, « Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 76, n° 9, p. 2285-2288, sept. 1993.
- [62] J. Skibsted et M. D. Andersen, « The Effect of Alkali Ions on the Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Phase Resulting from Portland Cement Hydration Studied by ^{29}Si MAS NMR », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, n° 2, p. 651-656, févr. 2013.
- [63] G. K. Sun, J. F. Young, et R. J. Kirkpatrick, « The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples », *Cement and Concrete Research*, vol. 36, n° 1, p. 18-29, janv. 2006.
- [64] P. Faucon, T. Charpentier, A. Nonat, et J. C. Petit, « Triple-Quantum Two-Dimensional ^{27}Al Magic Angle Nuclear Magnetic Resonance Study of the Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 120, n° 46, p. 12075-12082, nov. 1998.
- [65] G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, et F. Frizon, « Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples—Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 182, n° 12, p. 3320-3329, déc. 2009.
- [66] E. M. L'Hôpital, « Aluminium and alkali uptake in calcium silicate hydrates », EPFL, 2014.
- [67] J. J. Chen, J. J. Thomas, H. F. W. Taylor, et H. M. Jennings, « Solubility and structure of calcium silicate hydrate », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, n° 9, p. 1499-1519, sept. 2004.
- [68] S. Gauffinet, É. Finot, E. Lesniewska, et A. Nonat, « Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alumine et de silice par microscopie à force atomique », *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, vol. 327, n° 4, p. 231-236, août 1998.
- [69] C. Plassard, E. Lesniewska, I. Pochard, et A. Nonat, « Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale », *Ultramicroscopy*, vol. 100, n° 3-4, p. 331-338, août 2004.
- [70] Diamond, S., « Hydraulic cement pastes: their structure and properties. », in *Cement and Concrete Association*, Slough, UK, 1976, vol. 2.
- [71] M. Grutzeck, A. Benesi, et B. Fanning, « Silicon- 29 Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, n° 4, p. 665-668, avr. 1989.
- [72] J. H. Taplin, « A method for following the hydration reaction in Portland cement paste », *Australian Journal of Applied Science*, vol. 10, p. 329-345.
- [73] E. T. Rodriguez, I. G. Richardson, L. Black, et A. Nonat, « Chemical structure and morphology of CSH synthesized by silica-lime reaction and by the controlled hydration of C3S », *CCSC Sheffield*, 2014.
- [74] D. A. Kulik, « Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models », *Cement and Concrete Research*, vol. 41, n° 5, p. 477-495, mai 2011.
- [75] R. J. Myers, S. A. Bernal, R. San Nicolas, et J. L. Provis, « Generalized Structural Description of Calcium-Sodium Aluminosilicate Hydrate Gels: The Cross-Linked Substituted Tobermorite Model », *Langmuir*, vol. 29, n° 17, p. 5294-5306, avr. 2013.

- [76] A. Nonat et X. Lecoq, « The Structure, Stoichiometry and Properties of C-S-H Prepared by C3S Hydration Under Controlled Condition », in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, D. P. Colombet, P. H. Zanni, D. A.-R. Grimmer, et P. P. Sozzani, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 1998, p. 197-207.
- [77] D. E. Macphee, K. Luke, F. P. Glasser, et E. E. Lachowski, « Solubility and Aging of Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions at 25°C », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 72, n° 4, p. 646-654, avr. 1989.
- [78] S.-Y. Hong et F. P. Glasser, « Alkali binding in cement pastes: Part I. The C-S-H phase », *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n° 12, p. 1893-1903, déc. 1999.
- [79] T. T. H. Bach *et al.*, « Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and Na⁺/K⁺ selectivity », *Cement and Concrete Research*, vol. 51, p. 14-21, sept. 2013.
- [80] I. Lognot, I. Klur, et A. Nonat, « NMR and Infrared Spectroscopies of C-S-H and Al-Substituted C-S-H Synthesised in Alkaline Solutions », in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, D. P. Colombet, P. H. Zanni, D. A.-R. Grimmer, et P. P. Sozzani, Éd. Springer Berlin Heidelberg, 1998, p. 189-196.
- [81] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, et A. Nonat, « ²⁷Al and ²⁹Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate », *Inorg. Chem.*, vol. 51, n° 3, p. 1827-1836, févr. 2012.
- [82] L. E. Copeland, E. Bodor, T. N. Chang, et C. H. Weise, « Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates », *Portland Cement Assoc R & D Lab Bull*, n° 0.
- [83] H. E. Petch et H. D. Megaw, « Crystal Structure of Brucite (MgOH₂) and Portlandite (CaOH₂) in Relation to Infrared Absorption », *Journal of the Optical Society of America*, vol. 44, n° 9, p. 744_1, sept. 1954.
- [84] H. Xu, Y. Zhao, S. C. Vogel, L. L. Daemen, et D. D. Hickmott, « Anisotropic thermal expansion and hydrogen bonding behavior of portlandite: A high-temperature neutron diffraction study », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 180, n° 4, p. 1519-1525, avr. 2007.
- [85] J. Stark et K. Bollmann, *Delayed ettringite formation in concrete*, vol. Bauhaus-university Weimar / Germany. 1998.
- [86] F. G. Buttler, L. S. Dent Glasser, et H. F. W. Taylor, « Studies on 4CaOAl₂O₃·13H₂O and the Related Natural Mineral Hydrocalumite », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 42, n° 3, p. 121-126, mars 1959.
- [87] M. François, G. Renaudin, et O. Evrard, « A Cementitious Compound with Composition 3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·11H₂O », *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications*, vol. 54, n° 9, p. 1214-1217, sept. 1998.
- [88] D. Damidot, S. Stronach, A. Kindness, M. Atkins, et F. P. Glasser, « Thermodynamic investigation of the CaO□Al₂O₃□CaCO₃□H₂O closed system at 25°C and the influence of Na₂O », *Cement and Concrete Research*, vol. 24, n° 3, p. 563-572, janv. 1994.
- [89] T. Matschei, B. Lothenbach, et F. P. Glasser, « The AFm phase in Portland cement », *Cement and Concrete Research*, vol. 37, n° 2, p. 118-130, févr. 2007.
- [90] R. T. Cygan, J.-J. Liang, et A. G. Kalinichev, « Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 4, p. 1255-1266, janv. 2004.
- [91] V. S. Ramachandran, « 5 - Accelerators », in *Concrete Admixtures Handbook (Second Edition)*, Park Ridge, NJ: William Andrew Publishing, 1996, p. 185-285.
- [92] C. R. Wilding, A. Walter, et D. D. Double, « A classification of inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry », *Cement and Concrete Research*, vol. 14, n° 2, p. 185-194, mars 1984.
- [93] V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology*. William Andrew, 1996.

- [94] M. C. Juenger et H. M. Jennings, « The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 31, n° 6, p. 883-892, mai 2001.
- [95] M. C. G. Juenger, P. J. M. Monteiro, E. M. Gartner, et G. P. Denbeaux, « A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration », *Cement and Concrete Research*, vol. 35, n° 1, p. 19-25, janv. 2005.
- [96] Q. Li, Y. Ge, G. Geng, S. Bae, et P. J. M. Monteiro, « CaCl₂-accelerated Hydration of Tricalcium Silicate: A STXM Study Combined with ²⁹Si MAS NMR », *J. Nanomaterials*, vol. 16, n° 1, p. 412:412–412:412, janv. 2015.
- [97] G. Plusquellec et A. Nonat, « Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate », *Cement and Concrete Research*, vol. 90, p. 89-96, déc. 2016.
- [98] M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, A. Scott, et H. Zibara, « The effect of supplementary cementitious materials on chloride binding in hardened cement paste », *Cement and Concrete Research*, vol. 42, n° 1, p. 1-7, janv. 2012.
- [99] R. Luo, Y. Cai, C. Wang, et X. Huang, « Study of chloride binding and diffusion in GGBS concrete », *Cement and Concrete Research*, vol. 33, n° 1, p. 1-7, janv. 2003.
- [100] J.-P. Rapin, G. Renaudin, E. Elkaim, et M. Francois, « Structural transition of Friedel's salt 3CaO·Al₂O₃·CaCl₂·10H₂O studied by synchrotron powder diffraction », *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n° 4, p. 513-519, avr. 2002.
- [101] A. C. Jupe, A. P. Wilkinson, K. Luke, et G. P. Funkhouser, « Slurry Consistency and In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction During the Early Hydration of Portland Cements With Calcium Chloride », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, n° 8, p. 2595-2602, août 2007.
- [102] I. Galan, L. Perron, et F. P. Glasser, « Impact of chloride-rich environments on cement paste mineralogy », *Cement and Concrete Research*, vol. 68, p. 174-183, févr. 2015.
- [103] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, et F. P. Glasser, « Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, n° 7, p. 1009-1022, juill. 2010.

II. Matériaux et méthodes

Table des matières

II. Matériaux et méthodes	53
II.1 Préparation des échantillons	55
II.1.1 Matériaux	55
II.1.1.1 Laitiers	55
II.1.1.2 Ciments	55
II.1.1.3 Quartz	55
II.1.1.4 Accélérateurs	55
II.1.2 Préparation des pâtes	56
II.1.3 Prélèvement et arrêt d'hydratation	58
II.1.4 Préparation des mortiers	59
II.2 Caractérisation de la microstructure	59
II.2.1 Observations MEB – Analyses EDS	59
II.2.1.1 Mesures de degré d'hydratation du laitier	60
II.2.1.2 Mesures de porosité	62
II.2.2 Diffraction des rayons X	63
II.2.3 Analyses thermogravimétriques (ATG)	63
II.2.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN MAS)	64
II.3 Suivi de l'hydratation	65
II.3.1 Temps de prise Vicat	66
II.3.2 Suivi de structuration par ultrasons	66
II.3.3 Mesures de dégagement de chaleur par calorimétrie isotherme	66
II.3.4 DRX in-situ	67
II.3.5 Relaxométrie 1H	69
II.3.6 Analyse de solutions poreuses	70
II.4 Essais mécaniques	71
II.5 Références	72

II.1 Préparation des échantillons

II.1.1 Matériaux

II.1.1.1 Laitiers

2 laitiers ont été utilisés. Le laitier issu du site de production de Dublin est le laitier de référence pour l'étude. Pour certains essais comparatifs (chapitre 3), du laitier de Fos sur Mer a été utilisé.

II.1.1.2 Ciments

Le ciment principal pour cette étude est un CEM I 52,5R Lafarge, de l'usine du Teil. De la même façon que pour le laitier, certains résultats ont été obtenus avec un ciment blanc CEM I 52,5N Lafarge.

II.1.1.3 Quartz

Un quartz de chez Sibelco a été utilisé dans des essais comparatifs en substitution totale du laitier afin de séparer les effets physiques et chimiques lors de l'hydratation. La référence C400 a été choisie avec un d_{50} de $12,0 \mu\text{m}$, proche du laitier de Dublin ($12,5 \mu\text{m}$).

II.1.1.4 Accélérateurs

Du chlorure de calcium dihydraté de formule $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ provenant de chez Sigma-Aldrich a été utilisé en tant qu'accélérateur principal pour ce travail. Pour certains essais comparatifs, un chlorure de sodium NaCl (Sigma-Aldrich) a été choisi.

Les compositions chimiques des différents matériaux sont récapitulées dans le Tableau 6.

	Laitier Dublin	Laitier Fos	CEM I 52,5R	CEM I Blanc
Pertes au feu (%)	0.78	0.00	2.45	2.65
%K ₂ O	0.39	0.40	0.16	0.41
%Na ₂ O	0.25	0.35	0.17	0.51
%SiO ₂	35.73	37.50	20.14	22.57
%Al ₂ O ₃	11.48	11.22	4.36	2.53
%CaO	41.47	42.75	65.68	68.13
%Cr ₂ O ₃	0.00	0.00	0.01	0.00
% Fe ₂ O ₃	0.56	0.40	2.22	0.24
% MgO	7.58	6.33	0.82	0.50
% Mn ₂ O ₃	0.35	0.20	0.05	0.00
% P ₂ O ₅	0.03	0.04	0.08	0.06
% TiO ₂	0.64	0.71	0.18	0.07
% SO ₃	0.71	0.07	3.56	2.24
% F	0.04	0.04	0.12	0.08
Finesse Blaine (m ² /g)	4350	4450	4150	/

Tableau 6 Composition chimique et finesse Blaine des matériaux utilisés

II.1.2 Préparation des pâtes

La plupart des analyses effectuées pour ce travail sont faites sur des pâtes, constituées de liant (poudre) et d'eau. Les pâtes sont formulées avec un rapport Eau/Liant fixé à 0,4. La nomenclature et la composition des échantillons sont présentées dans le Tableau 7

Echantillon	(% massique)			
	CEM I	Laitier	Quartz	CaCl ₂ .2H ₂ O
OPC	100	/	/	/
OPC C11	100	/	/	1
OPC C12	100	/	/	2
S70	30	70	/	/
S70C11	30	70	/	1
S70C12	30	70	/	2
S70WC11 (blanc)	30	70	/	1
Q70	30	/	70	/
Q70C11	30	/	70	1
Q70C12	30	/	70	2

Tableau 7 Nomenclature et composition des échantillons

Pour les essais de suivi de structuration par ultrasons, les pâtes sont fabriquées en suivant le protocole de malaxage de la norme NF EN 196-3 sur les malaxeurs normalisés CONTROLS Automix 65.

Pour les autres essais, demandant une quantité réduite de matière, le protocole suivant a été utilisé :

Protocole personnalisé de fabrication des pâtes :

Les échantillons sont préparés sur une base de 100g de liant sec et 40g d'eau.

Les poudres sèches sont pesées et mélangées dans un premier récipient.

L'eau est pesée dans un deuxième récipient. Le cas échéant, l'accélérateur est dilué dans l'eau. Lorsqu'un accélérateur est incorporé, la solution est laissée au repos 10 minutes afin dissiper les variations thermiques provoquées par le mélange eau-accélérateur (en particulier la dissolution exothermique du CaCl₂).

La solution est versée sur la poudre et l'ensemble est mélangé avec un malaxeur électrique réglé sur une vitesse de rotation de 1500 tours/minute pendant 2 minutes.

La pâte obtenue est versée dans un flacon tubulaire de 100mL. Le flacon est rempli entièrement et la surface de la pâte est recouverte de parafilm avant que le flacon soit fermé.

La pâte est conservée 24 heures avant d'être démoulée et placée en cure dans un flacon de 150mL rempli d'eau.

Pour les essais à 1 jour, la quantité d'échantillon nécessaire est prélevée avant la mise en cure.

Pour les essais in-situ, la pâte est placée dans les instruments de mesure directement après le mélange poudre-eau.

II.1.3 Prélèvement et arrêt d'hydratation

Aux échéances prévues pour les différentes analyses, les échantillons sont sortis de cure, et on vient couper des sections d'environ 2-3 mm d'épaisseur avec une scie à disque. Le reste de l'échantillon est replacé en cure.

Les observations au microscope électronique, les analyses thermogravimétriques (ATG), les diffractogrammes X (DRX) et les spectroscopies par RMN du solide nécessitent des temps d'acquisition variables et des échantillons stables, qui n'évoluent pas dans le temps.

Dans ce but, l'hydratation des échantillons doit être arrêtée. Différentes méthodes existent et ont fait l'objet d'une étude comparative [1]. Compte tenu des essais prévus, on retient la méthode par échange de solvants par immersion dans l'isopropanol.

Pour les essais nécessitant que l'échantillon soit réduit en poudre (ATG, DRX), les disques sont broyés grossièrement au mortier d'agate et la poudre est plongée dans de l'isopropanol pendant 10 minutes. La solution contenant la poudre est ensuite versée sur un filtre en montage Büchner. Une fois la solution filtrée, le filtrat est rincé à l'éther diéthylique, très volatil et séchant rapidement. Le filtrat est ensuite récupéré et broyé de façon à passer au tamis de 80 μ m. La poudre est ensuite stockée sous vide en dessiccateur contenant de l'hydroxyde de potassium pour réguler l'humidité.

Pour les essais sur échantillons monolithiques (MEB), les sections coupées sont plongées dans l'isopropanol pendant 24 heures. L'eau des premiers μ m de profondeur est assez rapidement chassée pour rendre l'échantillon représentatif de l'échéance ciblée lors d'observations microscopiques. Après 24 heures d'immersion, l'échantillon est placé à sécher dans un dessiccateur contenant de l'hydroxyde de potassium pour réguler l'humidité.

La durée de conservation est réduite au maximum afin d'éviter l'altération des échantillons.

II.1.4 Préparation des mortiers

Les mortiers destinés aux essais de résistances mécaniques sont préparés en suivant la norme NF EN 196-1, à l'aide de malaxeurs normalisés CONTROLS Automix 65.

Après démoulage à 24 heures, les prismes de mortiers ont été curés sous eau à 20°C jusqu'aux différentes échéances d'essai.

La nomenclature des échantillons correspond à celle des pâtes décrite plus tôt (Tableau 7)

II.2 Caractérisation de la microstructure

II.2.1 Observations MEB – Analyses EDS

Les observations microscopiques ont été réalisées sur un MEB-FEG JEOL JSM7100F au Centre de Micro-caractérisation Raymond Castaing à Toulouse avec Arnaud Proietti et Claudie Josse. Une tension de 15 KeV a été utilisée pour les prises de vues. Un Détecteur EDS SDD X-Max 80mm² Oxford Instruments AZtecEnergy a permis d'obtenir des cartographies chimiques pour les éléments d'intérêt.

Les observations ont été faites sur des échantillons séchés non résinés. A partir des tranches dont l'hydratation a été stoppée, des fragments d'environ 1x1 cm sont prélevés. Un Cross section Polisher (CP) JEOL est utilisé pour le polissage d'une surface à observer. Le CP utilise un faisceau d'argon transversal à la surface d'observation qui va pénétrer la matière et donner de l'énergie aux atomes de l'échantillon afin de les déloger.

Les échantillons n'étant pas résinés, le polissage et les observations sont faites immédiatement après l'arrêt d'hydratation afin d'éviter la carbonatation. Les prises de vues sont faites en mode électrons rétrodiffusés, ce qui permet d'obtenir une image en contraste de niveaux de gris (NG) dépendant du numéro atomiques des éléments sondés. Un exemple d'image est proposé en Figure II-1. L'image présente une zone composée de grains de laitier ayant partiellement réagi et reliés par un réseau de C-S-H. Au centre, le contraste permet de distinguer un grain de laitier

hétérogène dont les inclusions cristallines ont été nettement moins dissoutes que la partie vitreuse du grain.

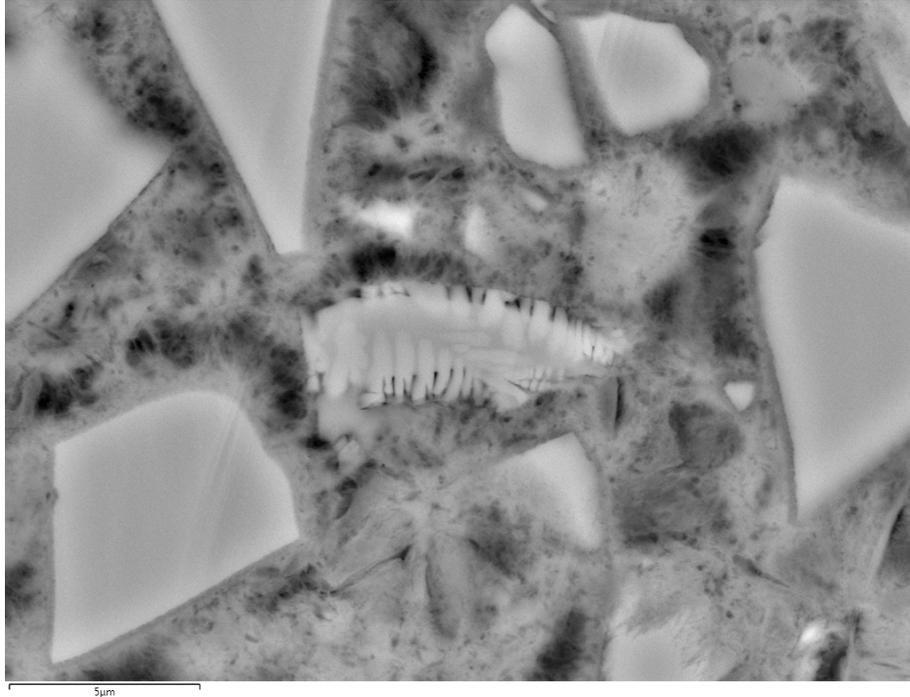


Figure II-1 Image MEB d'un échantillon S70C11 après 7 jours d'hydratation (x5000)

II.2.1.1 Mesures de degré d'hydratation du laitier

A partir des histogrammes NG des images MEB, on sait identifier des populations correspondant à différentes caractéristiques de la microstructure. Par exemple, la Figure II-2 présente l'histogramme correspondant à l'image présentée en Figure II-1. On distingue une population correspondant aux produits anhydres et une population correspondant aux produits d'hydratation. En prenant pour hypothèse une équivalence surface/volume, ces populations sont proportionnelles à leur quantité dans la pâte. Ces caractéristiques ont déjà été utilisées par Mouret et al pour mesurer le degré de réaction de ciment [2]. Cependant, la distinction entre les différentes phases anhydres n'est pas accessible par les variations de NG uniquement. Dans le cas des ciments au laitier, il est possible de discriminer le laitier via la localisation du magnésium dont la concentration est plus importante. Une méthode basée sur ce principe a été développée par Kocaba [3], en utilisant la cartographie EDS du Mg associée à l'image analysée pour discriminer les grains de laitier.

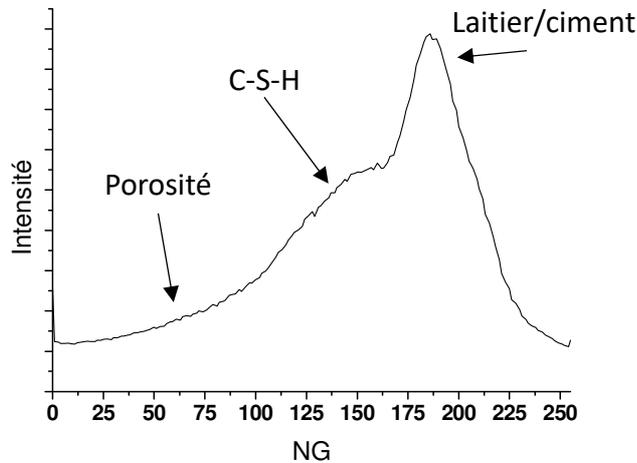
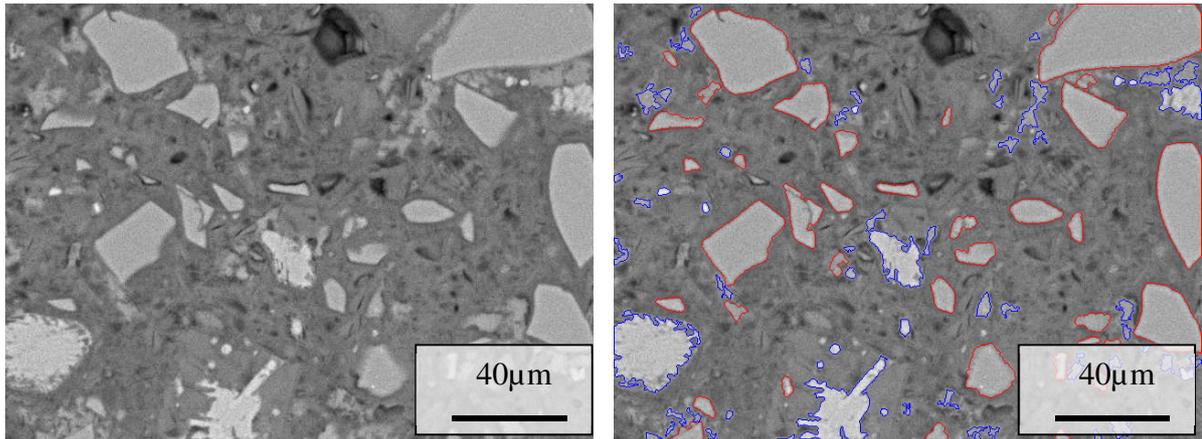


Figure II-2 Histogramme de NG de l'image MEB présentée en 2.2.1

Un programme d'analyse d'images (AI) a été développé au LMDC par Sandrine Geoffroy afin de mesurer la surface de grains anhydres en se basant sur les fonctions suivantes :

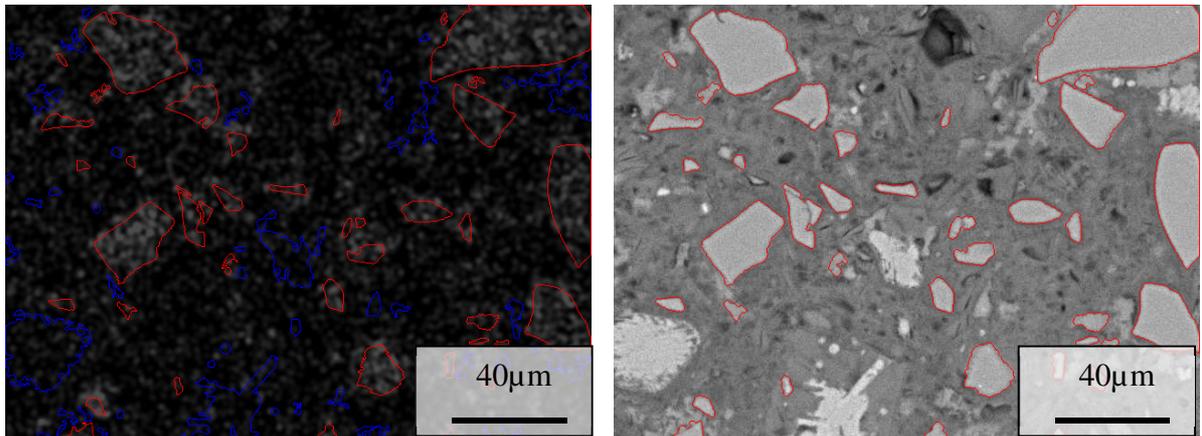
- un algorithme de segmentation par la méthode des k-moyennes (le nombre de segmentations k est défini par l'utilisateur), avec une binarisation sur une classe choisie.
- un filtre de corrélation avec la cartographie EDS par seuillage (défini par l'utilisateur)
- une série de filtres correctifs (facteur de circularité, taille de grain minimale)
- une automatisation pour le traitement de séries d'images

Un exemple de traitement issu de travaux antérieurs est donné en Figure II-3. Pour cette étude basée sur le jeune âge, un grandissement de 5000x a été préféré afin de comptabiliser les plus petits grains et gagner en précision. Des séries de 30 images avec cartographies associées ont été utilisées. Les détails métrologiques sont développés dans la partie résultats (IV.4.2.3)



a) Image originale (x900)

b) Sélection des grains après
segmentation



c) Corrélation chimique avec image
EDS

d) Image finale, laitier uniquement

Figure II-3 Exemple de traitement par analyse d'image (mélange à 40% de laitier après 28 jours)

II.2.1.2 Mesures de porosité

La porosité importante des matrices cimentaires à jeune âge les rend particulièrement fragile, notamment vis-à-vis des techniques de mesures intrusives (porosité mercure). Dans ce travail, le programme d'analyse d'images a également été utilisé pour mesurer la porosité, en sélectionnant la classe correspondant aux pixels les plus sombres après la segmentation.

II.2.2 Diffraction des rayons X

Dans cette étude, les analyses de DRX permettent d'identifier et de quantifier les phases cristallisées. Deux méthodes ont été mises en place, la première, quantitative, est décrite ici. Une variante pour des essais in-situ est présentée plus loin.

Les essais de DRX quantitatifs sont effectués sur des échantillons broyés dont l'hydratation est arrêtée (II.1.3). Les mesures sont faites sur un diffractomètre BRUKER D8 Advance sous radiation Cu ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) équipé d'un détecteur Lynx-Eye XE-T, sous une tension de 40kV avec une intensité de 40mA.

Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire de $5-70^\circ 2\theta$, avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps de 0,45 secondes par pas, pour une durée de 2h par mesure. La fente d'émission des rayons X est programmée en mode ouverture variable afin de conserver une surface irradiée fixe de $16 \times 16 \text{ mm}$ sur l'échantillon. Ce mode permet d'obtenir une intensité de signal plus importante aux bas angles, mais augmente le bruit aux plus grands angles.

Les quantifications sont faites par affinement Rietveld avec le logiciel TOPAS 5, à partir des structures des différentes phases identifiées. Le laitier et les C-S-H n'ont pas été modélisés et sont déduits du résidu amorphe.

II.2.3 Analyses thermogravimétriques (ATG)

L'ATG mesure la variation de masse d'un échantillon au fil de son échauffement. Dans les matrices cimentaires, les principales réactions que l'on cherche à suivre lors de l'échauffement sont la déshydratation et la déshydroxylation des phases hydratées et la décarbonatation des phases carbonatées.

Les mesures sont faites sur un instrument NETZSCH STA449-F3 et programmées pour une montée de température de $10^\circ\text{C}/\text{minute}$, sur une plage de $40-1000^\circ\text{C}$, sous atmosphère argon. On prélève environ 60mg d'échantillon pour une mesure. La quantification des variations est calculée avec le logiciel PROTEUS par la méthode des tangentes, d'après les recommandations de la littérature [1]. Le tracé de la dérivée de la courbe ATG (DTG) permet d'identifier certaines phases, lorsque les pics sont suffisamment dissociés.

La Figure II-4 trace les courbes ATG et DTG pour le système S70C11 après 2 jours d'hydratation. On identifie sur la courbe DTG (en bleu) la région correspondant à la déshydratation des C-S-H, de l'ettringite et des AFm entre 70 et 200 °C, la déshydroxylation de la portlandite vers 400-450 degrés et une décarbonatation attribuée à la calcite et aux phases carbonatées (AFm notamment). A partir de la courbe ATG (en rouge) on mesure la variation de masse totale des régions déshydratées et déshydroxylées, et de la portlandite spécifiquement. La valeur de la région déshydratée correspond à la différence entre les deux mesures précédentes. La quantité attribuée à la décarbonatation est mesurée directement.

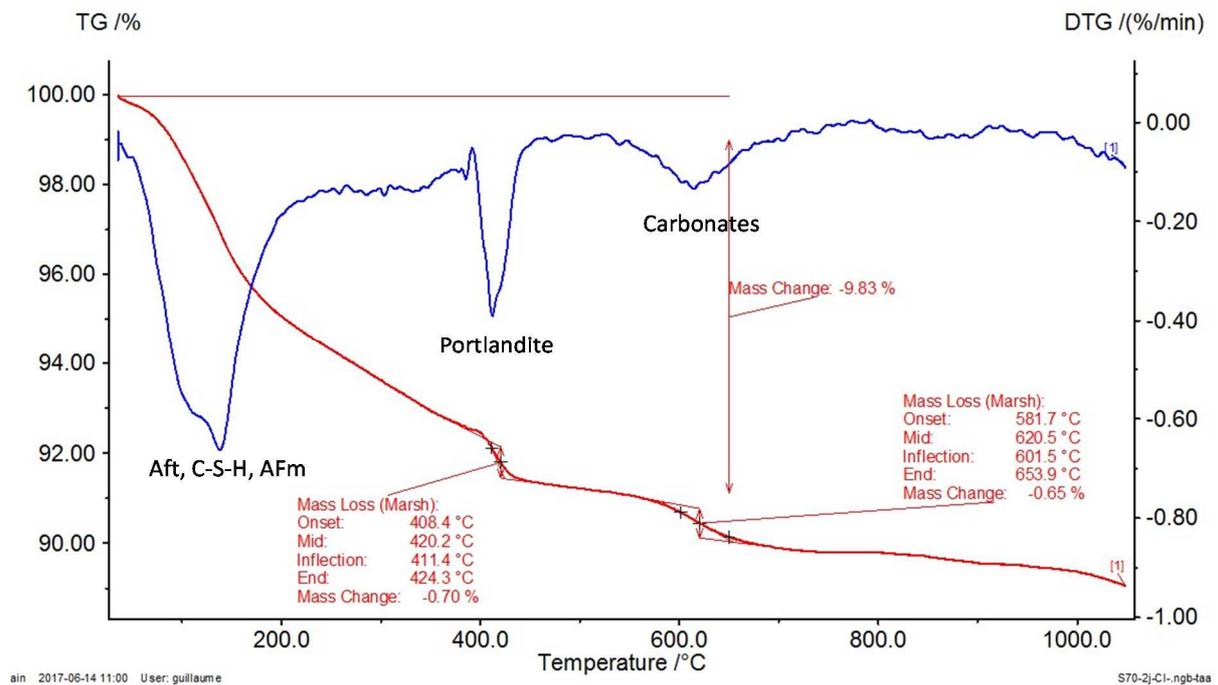


Figure II-4 Mesure ATG de l'échantillon S70C11 après 2 jours et courbe DTG associée

II.2.4 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN MAS)

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de caractériser la structure d'un matériau solide. Cette technique permet de sonder l'environnement local de noyaux grâce à l'existence d'interactions entre les spins nucléaires et les champs magnétiques ressentis localement dans l'échantillon. La technique MAS (magic angle spinning) permet d'améliorer la résolution du spectre en faisant tourner l'échantillon autour d'un angle de $\theta=54,74^\circ$ (appelé angle magique), ce qui a pour effet d'éliminer une partie des contributions indésirables des interactions.

Pour cette étude, les noyaux d'aluminium ont été sondés afin d'obtenir des informations sur l'évolution des composants anhydres (laitier, ciment via C_3A et inclusions d'Al dans C_3S et C_2S) ainsi que sur certains produits d'hydratation (ettringite, AFm et C-S-H via les inclusions d'Al). Une campagne de faisabilité sur le silicium n'a pas permis de découpler les phases laitier, ciment et C-S-H.

Les campagnes RMN ont été réalisées au CEMHTI à Orléans par Valérie Montouillout et Abel Danezan. Les échantillons utilisés pour les mesures sont sous forme de poudre broyée. Les spectres ^{27}Al ont été acquis sur un spectromètre BRUKER Advance 750MHz à la fréquence de 195,4MHz. Les échantillons sont placés dans des rotors de 2,5mm de diamètre et mis en rotation à l'angle magique (MAS) avec une fréquence de 30KHz. Un angle d'impulsion de $\pi/18$ a été appliqué et le délai de recyclage a été fixé à 1s pour être quantitatif. Les spectres ont été modélisés avec le logiciel Dmfit développé par Massiot et al. [4]

Des mesures par polarisation croisée 1H - ^{27}Al a été faite sur une série d'échantillons âgés de 4 à 24 heures, dans l'objectif de détecter la formation de C-S-H, dont l'environnement tétraédrique de l'aluminium (Al_{IV}) est confondu avec les précurseurs anhydres (laitier et C_3A). La polarisation croisée permet d'augmenter le signal de l'interaction entre les deux noyaux sondés via un transfert de polarisation. Cette technique a pour but d'isoler l'aluminium fortement lié à l'hydrogène, et de distinguer les phases hydratées dans l'environnement Al_{IV} , qui correspond à l'aluminium présent dans les C-S-H.

II.3 Suivi de l'hydratation

Les mesures de suivi de l'hydratation sont effectuées sur des pâtes de liant en cours de réaction, permettant d'obtenir des informations précises dès les premiers instants de l'hydratation tout évitant les difficultés liées à la préparation des échantillons à très jeune âge (découpe, arrêt d'hydratation)

II.3.1 Temps de prise Vicat

La caractérisation du temps de prise des différents mélanges permet de vérifier que les changements de formulations n'entraînent pas de comportements indésirables (prise trop rapide ou trop lente), ainsi que de déterminer l'impact de ces variations sur le départ de la prise du liant.

Les mesures de temps de prise ont été effectuées en suivant le protocole de la norme NF EN-196-3, avec un rapport E/C fixé à 0,4.

II.3.2 Suivi de structuration par ultrasons

La vitesse de propagation du son dans un milieu est caractéristique de ce milieu. Au fil de l'hydratation d'un liant hydraulique, le matériau va passer par une phase visqueuse, avant de se rigidifier par la formation de produits hydratés qui vont former un réseau solide. Cette rigidification peut être suivie en mesurant l'évolution de la vitesse de propagation (V_p) d'ondes ultrasoniques à travers un échantillon.

Les essais de suivi de structuration par ultrasons ont été menés sur un instrument Ultra Test IP-8 sur des pâtes de liant avec un E/C 0,4. Les V_p sont suivies pendant 3 jours à raison d'une mesure toutes les 2 minutes.

II.3.3 Mesures de dégagement de chaleur par calorimétrie isotherme

L'hydratation des liants hydrauliques conduit à un enchaînement de réactions de formation de produits hydratés. Ces réactions étant exothermiques, il est possible de suivre l'activité thermique du liant pendant l'hydratation, ce qui permet de caractériser l'intensité et la cinétique de la réaction.

Les mesures de chaleur dégagée sont obtenues par calorimétrie isotherme avec un calorimètre TAM air à 8 voies sur des échantillons de 10g de pâte coulés dans des ampoules en verre. L'appareil utilise en parallèle une référence de capacité calorifique équivalente à l'échantillon afin de minimiser les artefacts dus aux conditions extérieures. La référence est préparée avec

de l'eau. Avant le départ de la mesure, la référence doit être stabilisée et une ligne de base est établie à partir de données acquises sur 2 heures.

La préparation de l'échantillon (mélange + remplissage ampoule) est faite à l'extérieur du calorimètre. L'échantillon est ensuite placé dans la chambre de mesure. Cette méthode provoque une déstabilisation de la température de la chambre lors de l'introduction de l'échantillon et invalide les premières minutes de mesures. Cependant, les méthodes de mélanges « internes » ne permettent pas d'obtenir un mélange homogène dans le cas de liants visqueux tels que les pâtes de ciment et amènent à des comportements non représentatifs [1].

Le dégagement de chaleur est mesuré pendant 72 heures, avec un pas de 50 secondes entre chaque mesure. A la fin de la mesure, l'échantillon est sorti de la chambre de mesure. Après la stabilisation de la chambre, une ligne de base finale est établie sur 2 heures. Les données sont récupérées après compilation des valeurs de la mesure et des 2 lignes de base.

II.3.4 DRX in-situ

Des mesures de DRX sur un temps court ont permis de suivre l'évolution des phases cristallines au cours de l'hydratation. Les caractéristiques instrumentales sont identiques à celles décrites dans la partie II.2.2.

Pour raccourcir le temps d'acquisition tout en conservant un temps de scan suffisant à chaque pas pour obtenir un signal correct, le domaine angulaire scanné a été réduit à $8-45^\circ 2\theta$. Le temps de scan par pas est de 0,31s, pour un temps de mesure total de 10 minutes. Cette durée a été choisie pour éviter des modifications importantes de la microstructure pendant la mesure. Les mesures sont espacées d'un intervalle de temps de 30 minutes, permettant un roulement entre deux échantillons (A-B-A-B-...) en conservant un temps suffisant pour le déchargement et le chargement des échantillons entre deux mesures. Le changement d'échantillon est fait automatiquement par le bras robotisé de l'instrument.

Les échantillons sont sous forme de pâte. Les pâtes sont préparées 10 minutes avant la première mesure. Le porte échantillon est recouvert d'un film protecteur sur lequel sont déposés quelques grammes de pâte. L'ensemble est recouvert d'un film Kapton et est scellé par un cerclage afin d'encapsuler la pâte. L'échantillon est placé dans un rack dans la chambre du diffractomètre avant d'être chargé dans la cellule de mesure. Le suivi par DRX in-situ se déroule sur 48 heures.

Les diffractogrammes obtenus permettent d'identifier et de suivre qualitativement les différentes phases. Un exemple est donné en Figure II-5. On représente les principales phases anhydres et les produits d'hydratation cristallisés. Le Kapton donne un signal diffus entre 13 et 25 degrés.

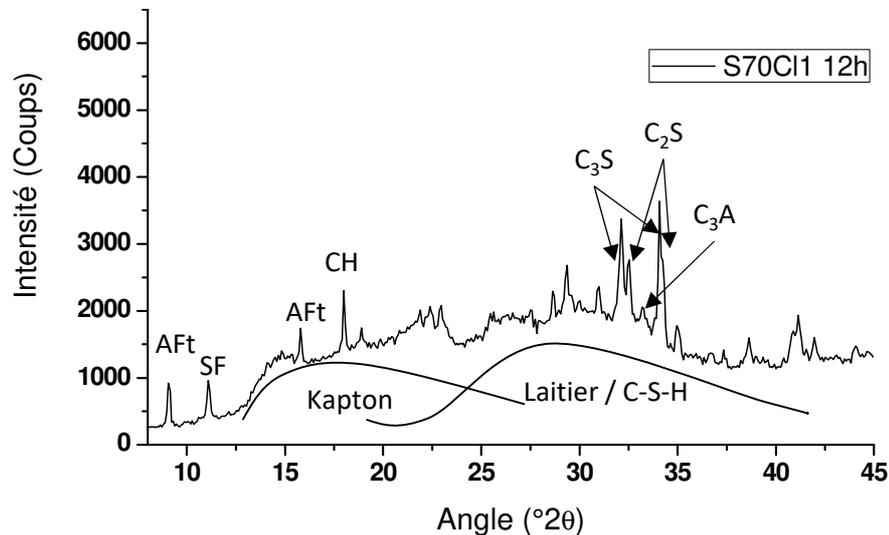


Figure II-5 Diffractogramme in-situ de l'échantillon S70Cl1 après 12 heures. AFt : Ettringite; SF : Sel de Friedel; CH : Portlandite

Le suivi de l'évolution des phases peut se faire en comparant l'évolution de la surface des pics entre les mesures, qui est proportionnelle à la quantité dans l'échantillon. Seuls les pics principaux de l'ettringite, du sel de Friedel et de la portlandite sont isolés. Une routine d'automatisation développée sur R permet de récupérer les aires des pics de ces phases pour chaque mesure. Les autres pics sont confondus avec d'autres, rendant la mesure de leur surface difficile.

A l'issue des mesures in-situ, l'échantillon est scanné avec le programme de mesure quantitative. Les quantités mesurées servent à calibrer les surfaces de pics obtenues par mesures in-situ afin de tracer l'évolution quantitative des phases.

Par ailleurs, on montre une bonne corrélation entre la surface des pics et leur intensité maximale, ce qui permet néanmoins une approche qualitative de l'évolution des phases du ciment portland notamment (Figure II-6).

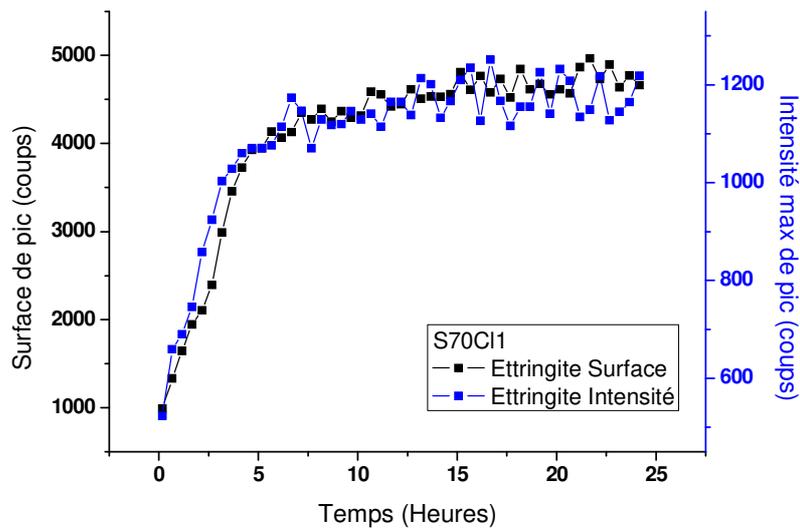


Figure II-6 Evolution de la quantité d'ettringite par DRX in-situ dans l'échantillon S70C11.
Corrélation entre surface de pic et intensité maximale

II.3.5 Relaxométrie 1H

Une campagne de mesures de temps de relaxation du proton a été menée à l'Université de Lorraine par Sandrine Bouguet-Bonnet et Sebastien Leclerc. La relaxation RMN du proton ^1H (de l'eau) permet de suivre l'évolution du réseau poreux lors du séchage du ciment car elle est très sensible à la dynamique de l'eau et à son confinement.

L'eau est en effet considérée en échange rapide entre une phase « bulk » (relaxation lente) et des molécules à la surface des pores et qui relaxent rapidement, ce qui permet d'écrire :

$$\frac{1}{T_i} = \frac{1}{T_{i,bulk}} + \frac{\varepsilon S}{V} \frac{1}{T_{i,surface}} \quad [5]$$

Avec :

$i=1$ (relaxation longitudinale) ou 2 (relaxation transverse)

ε : épaisseur de la couche de molécules d'eau en surface

S : surface poreuse

V : volume poreux

Le $T_{i,bulk}$ est négligeable car il est environ 3000 fois plus grand que $T_{i,surface}$ (1-10 μ s). Les vitesses de relaxation RMN sont ainsi directement liées aux propriétés de surface des matériaux étudiés.

T1 et T2 représentent de la relaxation. T1 est la magnétisation dans le champ initial B0 et implique des fréquences importantes (RMN MAS). T2 est la perte de cohérence dans le plan orthogonal au champ initial et dépend de fréquences plus faibles (relaxométrie)

Les mesures ont été effectuées sur un instrument BRUKER Minispec 20MHz, avec une séquence de pulse CPMG ($\tau=0,085$ ms avec un délai 90° - 140° de 40 μ s ; D1 :5s ; ns :32 ; 2000 points). Les données obtenues sont ensuite traitées via une méthode de transformée de Laplace inverse pour obtenir une répartition quantitative des temps de relaxation T2.

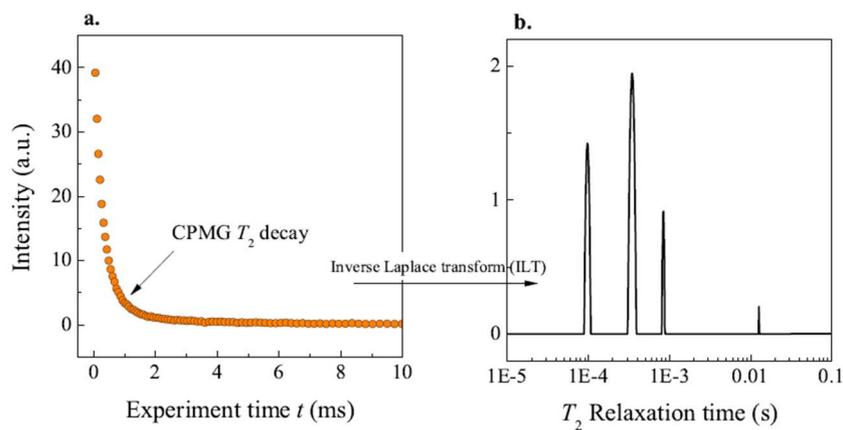


Figure II-7 Exemple d'évolution de relaxation en fonction du temps (a) et traitement par transformée de Laplace inverse associé (b), issu de [5]

II.3.6 Analyse de solutions porales

Un suivi des chlorures libres dans la solution interstitielle des échantillons à jeune âge (<24h) a été obtenu par l'analyse de solutions extraites de pâtes en cours d'hydratation.

Les solutions ont été extraites par mise sous pression de la pâte. L'appareil d'extraction utilisé a été développé par Cyr et al. [6]. Pour les extractions durant la période de solidification des pâtes, il a fallu rester vigilant durant la mise sous pression pour éviter que de la pâte encore visqueuse se mêle à la solution.

L'analyse des chlorures a été obtenue par chromatographie ionique.

II.4 Essais mécaniques

Les résistances mécaniques des différents mélanges ont été obtenus par des essais de rupture en compression, sur des éprouvettes de mortier normalisées préparées selon le protocole de la norme NF EN 196-1.

Les essais de rupture ont fait l'objet de deux campagnes :

- Les échantillons de 7 et 28 jours ont été testés selon le protocole de la norme NF EN 196-1 avec une presse normalisée 3R.
- Les échantillons âgés de 1 et 2 jours ont été testés sur une presse IGM, avec une mise en charge contrôlée pour ne pas écraser l'échantillon et une vitesse d'application de la charge réduite à 1200N/s (2400 N/s dans la norme).

II.5 Références

- [1] K. Scrivener, R. Snellings, et B. Lothenbach, *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. CRC Press, 2018.
- [2] M. Mouret, A. Bascoul, et G. Escadeillas, « Study of the degree of hydration of concrete by means of image analysis and chemically bound water », *Adv. Cem. Based Mater.*, vol. 6, n° 3, p. 109-115, oct. 1997.
- [3] V. Kocaba, E. Gallucci, et K. L. Scrivener, « Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, n° 3, p. 511-525, mars 2012.
- [4] D. Massiot *et al.*, « Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 70-76, janv. 2002.
- [5] A. C. A. Muller, « Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR », EPFL, 2014.
- [6] M. Cyr, P. Rivard, F. Labrecque, et A. Daidié, « High-Pressure Device for Fluid Extraction from Porous Materials: Application to Cement-Based Materials », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 8, p. 2653-2658, 2008.

**III. Effets de forts taux de substitution du ciment
par du laitier et de l'ajout de CaCl_2 : Propriétés
mécaniques et cinétiques de durcissement**

Table des matières

III. Effets de forts taux de substitution du ciment par du laitier et de l'ajout de CaCl_2 :

Propriétés mécaniques et cinétiques de durcissement	73
III.1 Introduction	75
III.2 Impacts de la substitution de CEM I par 70% de laitier sur le comportement macroscopique du liant en cours d'hydratation	76
III.2.1 Résistances en compression	76
III.2.2 Temps de prise et structuration	78
III.2.3 Mesures de chaleur dégagée au cours de l'hydratation	82
III.3 Effet de l'accélération par les chlorures sur les différents liants	84
III.3.1 Résistances en compression	84
III.3.2 Temps de prise et structuration	86
III.3.2.1 Temps de prise Vicat	86
III.3.2.2 Suivi de structuration par propagation d'ultrasons	89
III.3.3 Mesures de chaleur dégagée au cours de l'hydratation	92
III.4 Impact des chlorures en présence de laitier	94
III.5 Discussion	96
III.5.1 Effets de la substitution de 70% du ciment portland par du laitier	96
III.5.2 Effets de l'ajout de CaCl_2	97
III.5.3 Contribution du laitier dans les systèmes activés	99
III.6 Conclusion	100
III.6.1 Perspectives pour la suite du travail (chapitres suivants)	102
III.7 Références	103

III.1 Introduction

Ce chapitre porte sur la mise en évidence de l'action de forts taux de substitution du laitier (70% en masse) et de l'ajout de chlorure de calcium sur le développement de résistances mécaniques en compression à jeune âge et plus généralement sur la cinétique de durcissement d'un CEM I contenant un taux de remplacement de 70% de laitier broyé de haut-fourneau.

Les essais sur les systèmes contenant du laitier sont ainsi généralement comparés aux essais sur des mélanges ne contenant que du CEM I mais aussi sur des mélanges de CEM I avec 70% d'un filler considéré comme inerte (quartz de haute pureté et de granulométrie comparable à celle du laitier) afin d'évaluer la contribution purement physique de l'addition sur l'hydratation. Puis, dans une deuxième partie, le rôle plus spécifique de l'ajout de chlorure de calcium à différents taux est évalué, en essayant de dégager des effets spécifiques sur l'hydratation du laitier. Le développement des résistances mécaniques en compression est mesuré à 1 jour, 2 jours, 7 jours et 28 jours sur mortier normalisé (EN 196-1). L'étude de l'état frais et de la solidification des matrices cimentaires a été réalisée avec des mesures de temps de prise à l'aiguille Vicat, ainsi qu'un suivi de l'évolution de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores à travers des échantillons de pâte de liant au cours de l'hydratation. Les deux techniques se montrent complémentaires dans l'information fournie sur l'étude du durcissement. Une fois que le matériau a fait prise, sa microstructure va se développer. Ce développement va entraîner une activité thermique, issue des réactions d'hydratation, qui a été suivie par des mesures de calorimétrie isotherme. Différents temps caractéristiques seront ainsi identifiés et pourront être corrélés dans les chapitres suivants aux évolutions microstructurales. Cette étude à l'échelle de la pâte permettra également de définir le liant activé au chlorure de calcium qui sera étudié pour la suite de ce travail.

III.2 Impacts de la substitution de CEM I par 70% de laitier sur le comportement macroscopique du liant en cours d'hydratation

III.2.1 Résistances en compression

L'incorporation de laitier dans les CEM I est à l'origine d'un ralentissement de la cinétique d'évolution des performances mécaniques pendant les premiers jours de l'hydratation (cf. Chapitre 1). Les courbes présentées dans la Figure III-1 a) comparent l'évolution des performances mécaniques (ici les résistances en compression sur mortiers normalisés) d'un liant S70 (70% massique de CEM I remplacé par du laitier dont les propriétés physico-chimiques sont présentées dans le chapitre 2) avec le liant de référence CEM I noté OPC. La courbe en rouge montre la montée en résistance d'un mélange Q70 (70% massique de CEM I remplacés par du quartz de haute pureté et de même finesse que le laitier - cf. Chapitre 2). Il vise à mesurer spécifiquement l'effet de la dilution et l'effet physique de l'ajout d'une addition en enlevant l'effet de la réaction chimique de l'addition. Les valeurs numériques de ces résistances sont reportées dans le Tableau 8.

S70 vs OPC

Après 1 jour d'hydratation, le liant S70 est 6 fois moins résistant que la référence OPC alors qu'après 2 jours, on observe un facteur 4. Entre 1 jour et 2 jours, les performances du ciment Portland ont augmenté de 1,5 fois et celles du mélange S70 de 2,2 fois. Entre 2 jours et 7 jours, le mélange avec du laitier triple sa résistance en compression et arrive à 7 jours à un écart de performances avec la référence OPC de l'ordre d'un facteur 2. A 28 jours le CEM I affiche une progression de 15% par rapport aux performances à 7 jours. Le mélange S70 continue son hydratation plus fortement avec +72% entre 7 et 28 jours.

S70 vs Q70

Le liant Q70 affiche un résultat relativement comparable au mélange S70 à 1 jour, par rapport à la référence OPC. En revanche, dès le deuxième jour, l'écart se creuse avec le ciment au laitier, 2 fois plus résistant, traduisant une réaction chimique du laitier. Entre 2 et 7 jours, Q70 va doubler sa résistance en compression, ce qui traduit une plus forte progression que le ciment pur mais inférieure au mélange S70.

Résistances relatives

La Figure III-1 b) présente le développement des résistances mécaniques ramenées au pourcentage de CEM I dans le liant. S70 et Q70 se comportent de façon relativement comparable à la première échéance de 1 jour et montrent une contribution plus faible du CEM I sur les résistances mécaniques. Par la suite, on observe une forte progression du mélange contenant du laitier, jusqu'à se rapprocher de la référence vers 2 jours d'hydratation, pour ensuite la dépasser. Entre 2 et 7 jours, le système OPC et le système Q70 montrent une progression similaire, ce qui ne semble pas montrer de conséquences de l'effet de dilution (une plus forte teneur en eau par rapport au CEM I du mélange avec quartz) et de la surface de nucléation supplémentaire fournie par le quartz plus fin que le CEM I, sur le développement de résistances mécaniques normalisées par rapport à la teneur en CEM I. En revanche, le mélange avec du laitier montre une forte progression du fait de l'hydratation de ce dernier et donc de sa contribution au durcissement du système.

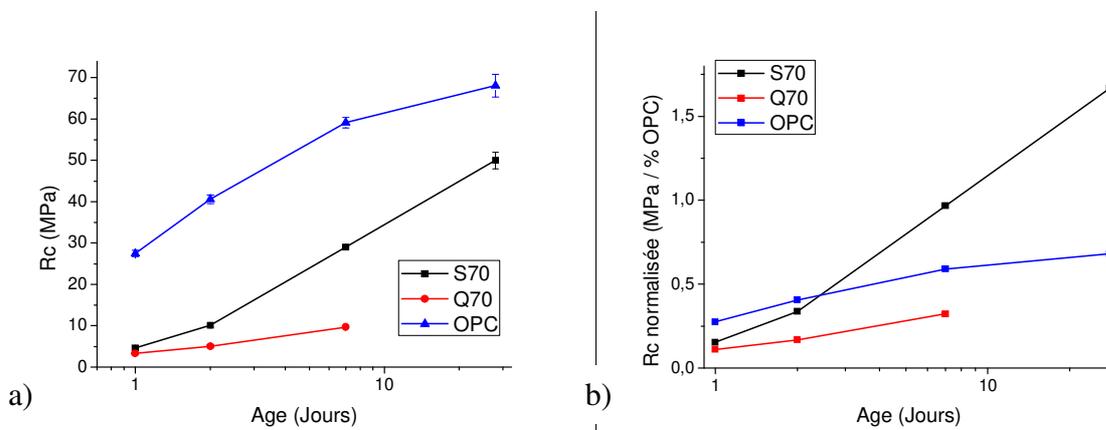


Figure III-1 Suivi de la résistance mécanique en compression des mélanges S70 et Q70 et de la référence OPC (échelle logarithmique) a - en valeur absolues ; b-relativement à la teneur en CEM I du mélange

Rc (MPa)	OPC	OPC IC	S70	S70 IC	Q70	Q70 IC
1 jour	27,5	0,8	4,6	0,1	3,3	0,0
2 jours	40,6	1,8	10,1	0,5	5,1	0,4
7 jours	59,1	1,3	29,0	0,4	9,7	0,2
28 jours	68,1	2,7	50,0	2,0	/	/

Tableau 8 Résistances mécaniques en compression des mélanges OPC, S70 et Q70 (IC : intervalle de confiance à 95%)

Ainsi, l'analyse de la Figure III-1 montre que laitier a peu d'effet sur les résistances mécaniques durant les 24 premières heures de l'hydratation. Cela peut être dû à sa faible réaction initiale, n'impactant que très peu les résistances à jeune âge. En revanche, l'écart qui apparaît dès 2 jours avec le système contenant du quartz montre un effet de la substitution du laitier sur le développement de résistances mécaniques. Cet effet est lié à la réaction du laitier dans le système. L'hydratation du système S70 se poursuit alors plus intensément que celle du mortier de référence. La substitution du laitier par du quartz montre que c'est le ciment qui semble gouverner le durcissement du mortier au cours de la première journée. A 7 jours, le laitier participe à l'augmentation des performances mécaniques. Rapidement, la vitesse de montée en résistance du ciment va ralentir alors que le mélange contenant du laitier va continuer jusqu'à s'approcher des performances du CEM I à plus long terme.

III.2.2 Temps de prise et structuration

Temps de prise Vicat

La transition de l'état fluide à l'état solide des pâtes de ciment s'opère via un raidissement de la pâte qui est la conséquence de la précipitation de produits d'hydratation à la surface des grains et dans la porosité. L'augmentation du volume des hydrates va progressivement amener une percolation en réseau et rigidifier l'ensemble de la matrice. En mesurant l'évolution au cours du temps de la distance d'enfoncement d'une aiguille à force constante depuis le fond d'un échantillon de pâte, la mesure au prisomètre Vicat permet une approche physique de l'observation du durcissement. La Figure III-2 compare la pâte de référence OPC avec le

mélange avec laitier S70. On remarque que la substitution d'une importante partie du CEM I par du laitier n'a pas d'influence remarquable sur la durée avant le début du raidissement, qui est de l'ordre de 4 heures. Le durcissement de la pâte S70 semble ensuite légèrement plus progressif que la référence.

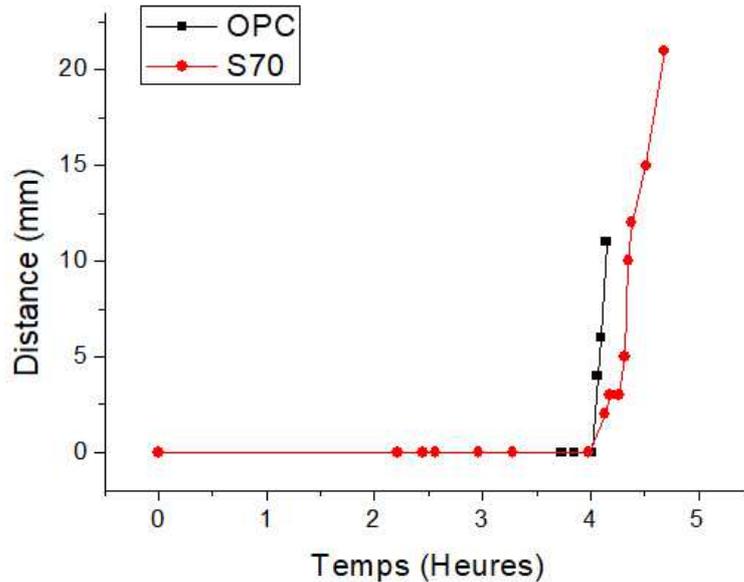


Figure III-2 Mesure au prismètre Vicat des systèmes OPC et S70

Ultrasons

Des mesures de suivi de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores (V_p) à travers des pâtes de ciment permettent de suivre la structuration des liants, qui peut également être mis en relation avec la prise mesurée par prismètre Vicat. La Figure III-3 compare le suivi de la pâte de référence OPC avec S70 et Q70 sur 3 jours d'hydratation. Les mesures démarrent avec des valeurs légèrement supérieures à la V_p dans l'air (340 m/s). A ce stade, les pâtes peuvent être décrites comme des suspensions contenant des grains solides, de l'eau et des bulles d'air. La vitesse de propagation est impactée par la présence de ces bulles [1], ce qui explique une V_p inférieure à celle dans l'eau (1340 m/s). On observe un écart dès les premiers instants entre la pâte OPC et les pâtes avec additions, qui peut s'expliquer par la finesse supérieure des additions (laitier et quartz) par rapport au ciment ainsi que par la densité plus faible (laitier : 2,91 et quartz : 2,65 versus OPC : 3,10), ce qui va diminuer l'espace entre les particules solides et

augmenter la vitesse de propagation. D'autres auteurs attribuent cette augmentation initiale de V_p à la formation de produits d'hydratation très rapide, comme l'ettringite [2], qui serait ici une conséquence de la substitution du CEM I par des additions minérales (effets de dilution et de germination [3]).

Les trois pâtes suivent ensuite un comportement d'augmentation de V_p similaire jusqu'à 4 heures. Cette augmentation suit la réaction des grains anhydres et la formation de produits d'hydratation qui vont consommer de l'eau, connecter les particules en créant des réseaux de percolation et progressivement remplir la porosité [4]. En s'intéressant aux flux de vitesses présentés en Figure III-4 a), b) et c) (dérivées des courbes de la Figure III-3), il en ressort que le ciment montre un pic de flux (3000 m/s²) plus élevé que les deux autres échantillons, qui sont comparables entre eux (2000 m/s²). Cet écart s'expliquerait en partie par la diminution de la quantité de CEM I dans les mélanges dilués. Par ailleurs, la diminution du flux n'est pas proportionnelle à la quantité de ciment substitué. L'excédent de flux proviendrait alors de l'augmentation du taux de réaction du ciment liée à sa dilution (plus fort rapport eau/ciment), comme l'ont montré Lawrence et al.[3].

Passé ce pic, tous les mélanges atteignent une V_p de l'ordre de 1500 m/s. Cette vitesse a été mise en évidence par plusieurs auteurs et attribuée à la période de prise des matériaux cimentaires[5]–[7]. Ces résultats concordent avec les mesures au prisomètre Vicat et montrent une faible dépendance de l'incorporation de laitier ou de quartz sur le temps de prise. Par la suite, la vitesse va ensuite augmenter à différents taux en fonction du développement de la microstructure, traduisant la densification de cette dernière. La courbe correspondant au mélange de référence OPC montre une augmentation de V_p plus importante que les deux autres.

On remarque par ailleurs que S70 et Q70 se superposent jusqu'à 10h environ, traduisant une cinétique identique et un effet très majoritairement physique, de type germination. Le mélange contenant du laitier va ensuite marquer une progression de V_p supérieure à celui contenant du quartz. A nouveau, l'analyse des flux de vitesses (Figure III-4) montre un deuxième pic pour tous les échantillons autour de 10 heures. Ce pic semble correspondre avec le pic de flux de chaleur principal mesuré par calorimétrie, lié au début de la période de diffusion (cf. III.2.3). A partir de ce moment, la courbe d'évolution de V_p associée au mélange S70 dépasse celle du quartz, et met en évidence une contribution spécifique à la présence de laitier. Enfin, on peut noter une progression de V_p plus importante pour le mélange contenant du laitier alors que les autres échantillons semblent tendre vers un palier, ce qui semble cette fois traduire une

densification continue dans le système contenant du laitier. Ces résultats sont en phase avec ceux de résistances mécaniques.

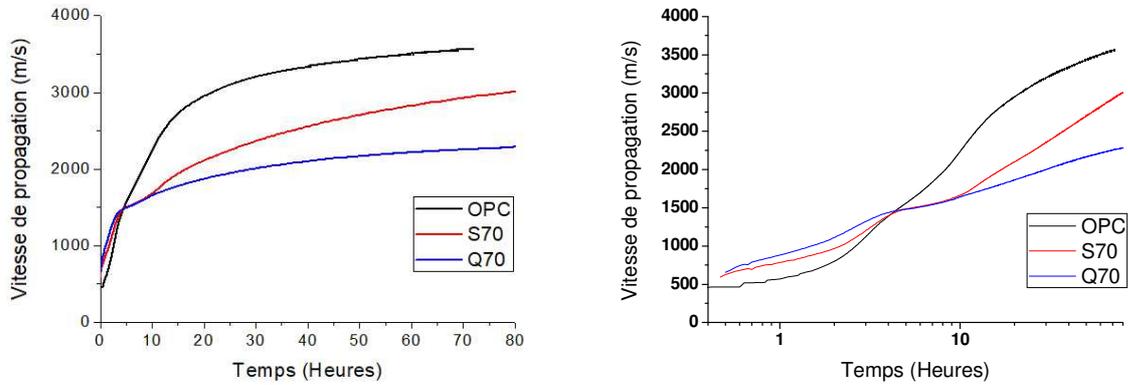


Figure III-3 Evolution de la vitesse de propagation d'ultrasons au cours du temps : OPC, S70, Q70. Echelle de temps en log10 à droite

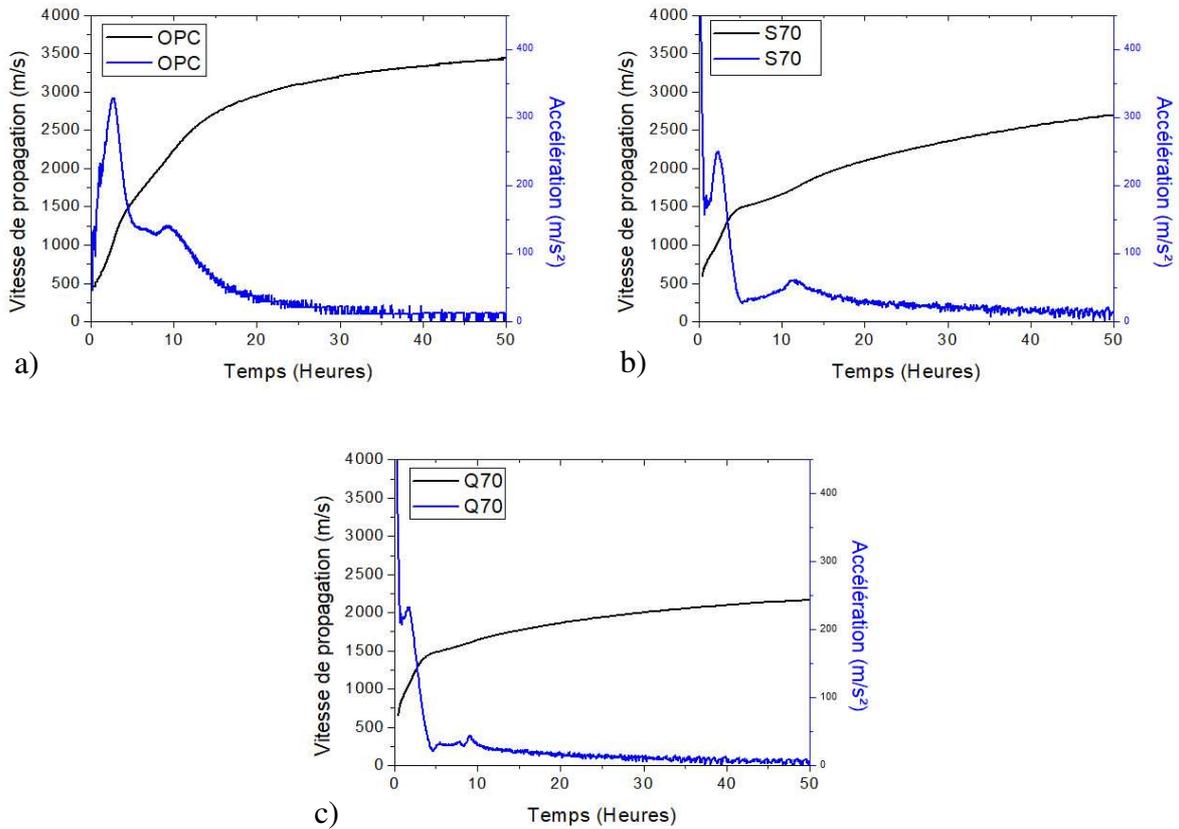


Figure III-4 V_p et flux (accélérations) sur les systèmes OPC (a), S70 (b) et Q70 (c)

III.2.3 Mesures de chaleur dégagée au cours de l'hydratation

L'hydratation des pâtes OPC, S70 et Q70 a été suivie par calorimétrie isotherme sur les 3 premiers jours de réaction. Les Figure III-5 a) et b) montrent respectivement la chaleur dégagée cumulée et le flux de chaleur au cours de la réaction d'hydratation. Dans un premier temps, on observe rapidement la similitude entre les allures des courbes de chaleur dégagée avec les mesures de V_p (cf III.2.2). En effet, la pâte de CEM I affiche une activité thermique nettement supérieure aux deux autres formules (effet de dilution). On retrouve également la superposition des pâtes S70 et Q70. La séparation des courbes a lieu après 15h de réaction avec la pâte contenant du laitier, qui affiche une progression plus importante sur la suite de la réaction. Toutefois, les écarts de valeur entre les courbes ne sont pas proportionnels avec les mesures par ultrasons. De plus, la corrélation entre les deux mesures se dégrade au fil de l'avancement la réaction, du fait de la différence de nature des grandeurs mesurées. L'analyse des flux de chaleur montre une forte période d'activité centrée autour de 10h pour le mélange OPC. L'observation des deux autres mélanges permet de distinguer la présence d'au moins deux pics durant cette période, attribués usuellement par ordre d'apparition à la réaction des phases silicatées (formation de C-S-H) et aluminates (formation d'ettringite et AFm). Le ralentissement post pic correspond à un changement du mécanisme d'hydratation, qui passe dès lors dans un régime diffusionnel, du fait du recouvrement des phases anhydres par des hydrates et du remplissage de la porosité, limitant les échanges ioniques nécessaires à la précipitation. A partir de 60h d'hydratation, le flux correspondant à l'activité thermique du mélange S70 dépasse OPC.

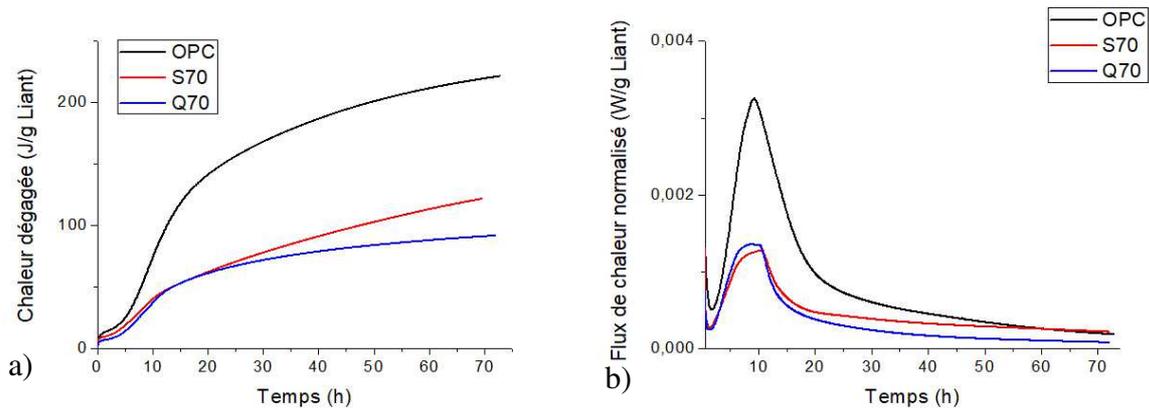


Figure III-5 Suivi par calorimétrie isotherme des échantillons OPC, S70 et Q70. a) Chaleur dégagée
 b) Flux de chaleur

En normalisant les courbes de chaleur dégagée par rapport à la quantité de ciment CEM I dans les mélanges, on observe les contributions des additions de substitution, à savoir le laitier et le quartz. La Figure III-6 présente les valeurs normalisées des formules S70 et Q70 en comparaison à la référence OPC. Il y a ici deux types d'effets en jeu, des effets physiques (dilution du ciment et donc augmentation locale du rapport E/C ; augmentation de la surface de nucléation disponible pour la précipitation d'hydrates) et des effets chimiques (réaction chimique du laitier). On remarque une contribution positive dès le début de la réaction. La comparaison entre le mélange S70 et Q70 permet de découpler les deux types de contributions et montre un départ de la réaction d'hydratation du laitier à partir de 15h de réaction.

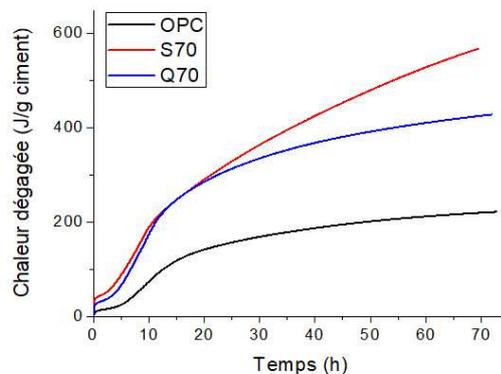


Figure III-6 Chaleur cumulée normalisée par gramme de ciment : OPC, S70 et Q70

III.3 Effet de l'accélération par les chlorures sur les différents liants

Dans cette partie, l'étude porte sur l'incorporation de sels chlorés et l'analyse des effets à partir des mêmes indicateurs que dans la partie précédente.

Une campagne sur mortier a permis de montrer une accélération du durcissement des différentes formules, ainsi qu'une interaction directe avec la présence de laitier. La mesure de structuration par suivi de la Vp a également permis de comparer certains paramètres tels que le type de laitier et différents sels chlorés (NaCl et CaCl₂) à différents taux afin de définir le système optimisé qui sera conservé pour la suite de cette étude. Enfin, les mesures de dégagement de chaleur ont servi à quantifier et situer dans le temps l'impact de l'accélérateur sur la contribution du laitier au fil de la réaction d'hydratation.

III.3.1 Résistances en compression

La Figure III-7 a) suit l'évolution des résistances en compression des mélanges binaires (ciment + addition) avec et sans accélérateur. La Figure III-7 b) suit l'évolution de la résistance en compression relative par rapport au mélange de référence S70. Sur cette dernière figure, un mortier de formulation équivalente (70% de laitier) avec un ciment blanc (dont les caractéristiques sont présentées dans le chapitre 2) issu d'une autre étude a été ajouté afin de fournir une information supplémentaire sur l'influence de l'accélérateur sur le type de ciment utilisé pour les mélanges. Dans ce cas, le mortier de référence pour le calcul de la résistance relative est composé de 30% de ciment blanc et de 70% de laitier identique au reste de ce travail.

S70 + CaCl₂

En suivant le mélange avec laitier et CaCl₂, on relève une amélioration des performances à 1 et 2 jours d'environ 50% (+52% et +56% respectivement pour S70Cl1) par rapport à la référence S70. Par la suite, l'hydratation se poursuit de façon similaire pour les deux mélanges et l'effet de l'accélérateur est difficilement détectable. L'analyse des résistances relatives jusqu'à 28 jours semblent montrer un ralentissement de la progression de la résistance du mélange

accélééré, même si les résistances demeurent plus élevées que sans accélérateur. Cependant, les mesures n'ont pas été poursuivies au-delà de 28 jours dans cette étude.

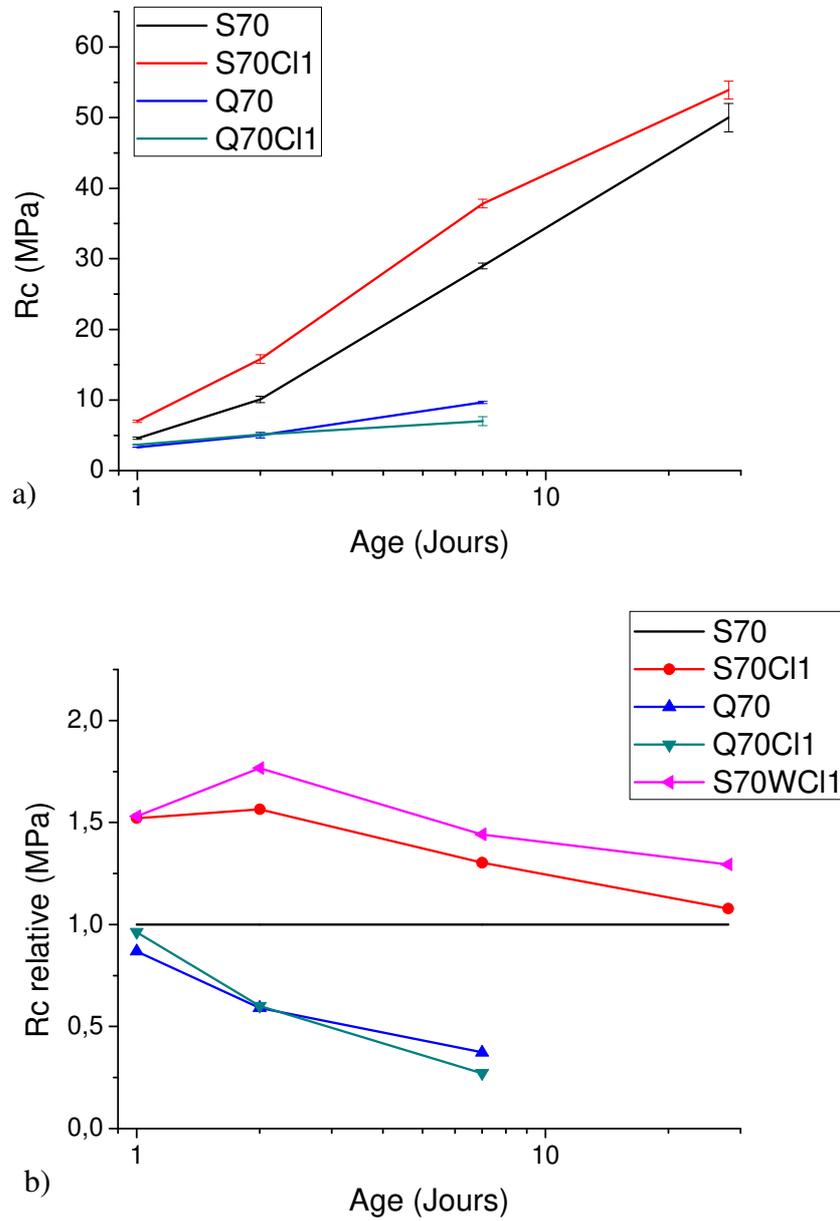


Figure III-7 Suivi des résistances en compression des mélanges accélérés

Q70 + CaCl_2

Après 1 jour d'hydratation, le système Q70 affiche une résistance en compression équivalente à la référence S70. En revanche, le système Q70Cl1 ne montre pas d'augmentation significative

de performance (à la différence de l'échantillon S70C11) et même une dégradation des performances mécaniques à 7 jours par rapport au mélange sans chlorures. Par la suite, les résistances relatives chutent pour les deux mélanges avec quartz.

S70 + CaCl₂ vs Q70 + CaCl₂

Jusqu'à 1 jour de réaction, la substitution de laitier par du quartz ne montre qu'un faible impact. On en déduit que le laitier participe très faiblement au durcissement du liant à très jeune âge. Pendant le deuxième jour d'hydratation, les comportements vont diverger et les mélanges contenant du quartz vont progressivement ralentir leur évolution par rapport aux mélanges avec laitier, attestant de la contribution due à la réaction de ce dernier à partir de 1 jour.

Bilan de l'effet du CaCl₂

La Figure III-7b) représentant les résistances relatives permet d'isoler l'impact du CaCl₂ sur l'addition minérale (laitier ou quartz) présente dans le mélange. On constate un effet positif non négligeable pour les formules contenant du laitier, alors qu'on observe une faible contribution supplémentaire (positive à 1 jour et négative à 7 jours) dans les formules avec quartz. Ceci tend à montrer un impact direct de l'accélérateur sur la réaction du laitier dès le début de son hydratation. Une forte activité de l'accélérateur semble se dérouler entre le premier et le deuxième jour de la réaction pour les deux types de ciment. Par la suite, les effets semblent diminuer au fil du temps. Toutefois, ils restent positifs pour les performances mécaniques sur les 28 jours mesurés.

III.3.2 Temps de prise et structuration

III.3.2.1 Temps de prise Vicat

La Figure III-8 montre l'effet de l'incorporation des sels chlorés sur le temps de prise des pâtes, mesuré au prisomètre Vicat. La courbe a) présente les mélanges OPC avec et sans ajout de chlorure de calcium à deux taux différents d'ajout (1% et 2% massiques de CaCl₂.2H₂O, soit 0,5 et 1% massiques de Cl). Le graphique b) montre les résultats des systèmes S70. Sur le

graphique c), le type de laitier a été modifié (S70 Fos). Enfin, le graphique d) présente les effets de l'accélération par du chlorure de sodium, sur le système S70. L'objectif de cette dernière série de résultats est de séparer l'effet potentiel du contre ion. Pour ces cas, on a cherché à conserver la quantité de Cl (soit 0,5% Cl dans la nomination Cl1). Les formulations sont détaillées dans le chapitre 2.

Effet du type de laitier

La première partie de la Figure III-8a) compare les pâtes de ciment pur avec les mélanges avec 70% de laitier de l'usine de Dublin (S70) (partie b). L'ajout d'un pourcent de chlorure de calcium (Cl1) entraîne une diminution du temps de prise de 48% (4 h sans CaCl₂ à 2,1h avec CaCl₂) pour la pâte de ciment et 41% (4h sans CaCl₂ à 2,4h) pour le mélange S70, indiqué dans le Tableau 9. La partie c) présente les résultats sur un mélange avec un laitier d'une source différente, ici provenant de Fos sur Mer (S70 Fos). L'incorporation d'un pourcent de CaCl₂ provoque une diminution du temps de prise de 51%. L'effet accélérateur du sel chloré est du même ordre de grandeur pour les trois échantillons. Cependant, le laitier de Dublin et celui de Fos affichent un décalage de début de prise d'environ 2 heures.

On voit donc une importante différence au niveau du début de prise. Ceci donne à penser que le ciment n'est pas le seul acteur dès ces premières heures. En revanche, l'influence de l'accélérateur est similaire, quelle que soit la source de laitier, et est comparable à celle de la pâte de ciment pur. Il est donc envisageable que l'accélérateur n'influe que sur le ciment à ce stade.

Effet du contre ion des sels chlorés

Le changement de contre ion de Ca à Na du sel chloré (Figure III-8 d) provoque une accélération de 14% du temps de prise pour 0,5% de Cl (4h sans CaCl₂ à 3,5h), ce qui est nettement plus faible qu'avec le CaCl₂.

On met en évidence ici l'impact du choix du cation, déjà relevé par plusieurs auteurs[8], [9], avec une action plus importante pour le calcium par rapport au sodium.

Pour les parties suivantes de cette étude, le choix s'est porté sur le produit montrant les effets les plus importants, à savoir le chlorure de calcium, au taux le plus efficace, à savoir 0,5% Cl soit le mélange S70Cl1 ($1\% \text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

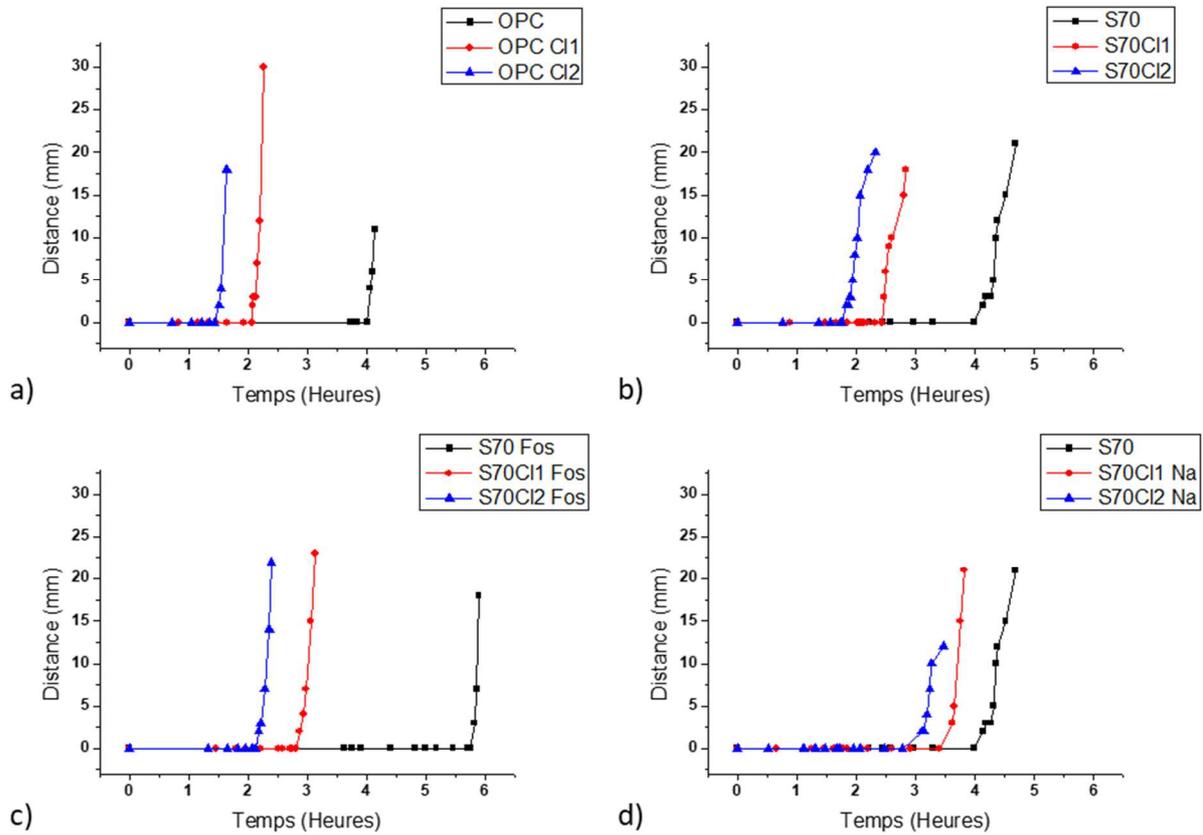


Figure III-8 Temps de prise des formules avec ciment pur et CaCl_2 (a), mélange ciment/laitier Dublin et CaCl_2 (b), mélange ciment/laitier Dublin et NaCl (c), mélange ciment/laitier Fos et CaCl_2 (d) (Rappel : la nomenclature Cl1 correspond à 0,5% de chlorures, Cl2 à 1% de chlorures)

	Gain de temps de prise (%)			
% Cl	OPC	S70 Ca	S70 Na	S70 Ca Fos
0.5	48	41	14	51
1	62	55	25	62

Tableau 9 Gain de temps de prise en fonction des ajouts successifs de chlorures (Rappel : la nomenclature Cl1 correspond à 0,5% de chlorures, Cl2 à 1% de chlorures)

Effet de l'ajout supplémentaire de sel chloré

On remarque également que dans chaque cas, l'ajout supplémentaire de sel chloré (0,5%Cl supplémentaires) diminue encore le temps de prise (Figure III-9, a)). Cependant, l'effet de diminution du temps de prise est atténué avec l'augmentation de l'incorporation de sel, comme le montre la Figure III-9, b) dans le cas de l'utilisation de chlorure de calcium. On peut remarquer que l'effet accélérateur du chlorure de sodium est plus faible, mais reste constant avec l'ajout de 0,5% Cl supplémentaires. Il semble donc qu'un optimum d'efficacité du CaCl_2 existe en dessous de 2% $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

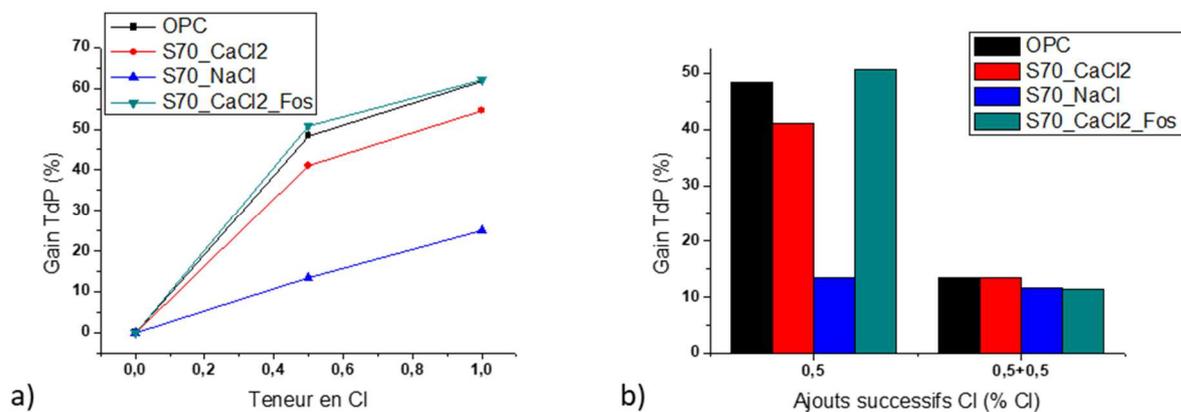


Figure III-9 Gains de temps de prise (TdP) : a) en fonction de la quantité de chlorures et b) en fonction des ajouts supplémentaires

III.3.2.2 Suivi de structuration par propagation d'ultrasons

Les mesures de suivi de structuration par propagation d'ultrasons (V_p) des mélanges avec accélérateurs pendant les 3 premiers jours de l'hydratation sont présentées sur la Figure III-10.

OPC + CaCl_2

La partie a) de la Figure III-10 suit l'évolution de V_p sur une pâte de référence OPC accélérée avec deux taux de CaCl_2 . L'action des sels chlorés est observée essentiellement la première journée d'hydratation, avec une accélération principalement visible entre 5 et 10 heures. A partir de 25h (3000 m/s), les courbes se rejoignent et les cinétiques sont les mêmes pour les

différents échantillons. L'addition supplémentaire de chlorure de calcium montre une accélération supplémentaire.

S70 + CaCl₂

La partie b) de la Figure III-10 montre l'effet du chlorure de calcium sur les mélanges S70. L'impact du sel chloré se fait sur deux aspects : 1) la progression globale de V_p est plus importante sur l'ensemble de la mesure et 2) l'accélération est maintenue après la première déflexion de la courbe à une V_p de 1500 m/s. En revanche, le surdosage en CaCl₂ n'améliore pas la cinétique de structuration et les deux mélanges accélérés se superposent sur l'ensemble de la mesure.

S70 + NaCl

En comparatif, la partie c) de la figure 1-10 présente le mélange S70 accéléré avec du chlorure de sodium afin de dégager l'effet du contre ion. Comme pour le chlorure de calcium, la structuration de la pâte est accélérée sur la durée de l'essai. En revanche, dans ce cas de figure, l'augmentation du taux de sel chloré améliore l'accélération et la structuration globale. Cependant, les gains apportés par le chlorure de sodium restent inférieurs au CaCl₂. C'est pourquoi le chlorure de calcium est retenu pour le reste de l'étude.

Q70 + CaCl₂

La partie d) de la Figure III-10 montre l'effet du CaCl₂ sur les pâtes de ciment « diluées » avec quartz (Q70). On observe un effet d'accélération de la structuration sur les premières heures avec l'arrivée au palier de 1500 m/s dès 2h. Par la suite, l'effet diminue et après 35h, la vitesse de structuration progresse moins rapidement que dans l'échantillon sans accélérateur.

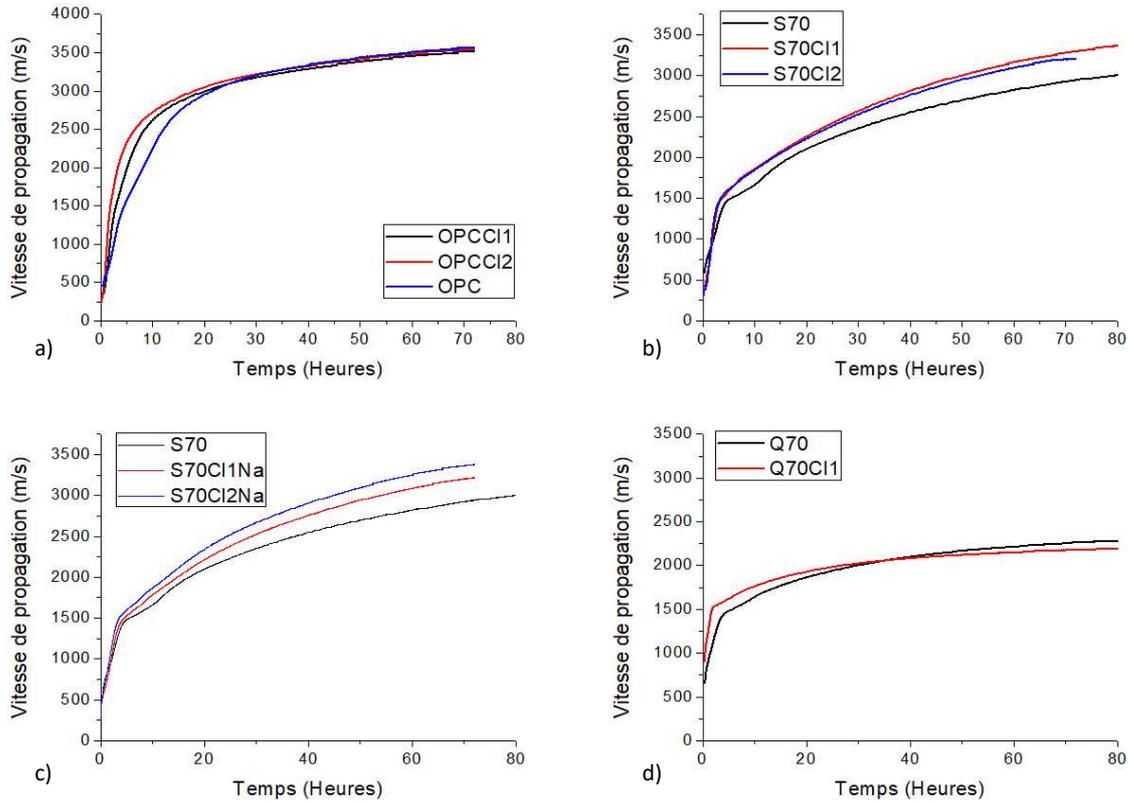


Figure III-10 Evolution des vitesses de propagation (V_p) au cours de l'hydratation des mélanges accélérés

L'analyse des V_p permet de dégager les observations suivantes :

- Dans les mélanges sans laitier (OPC et Q70), l'ajout de sel chloré montre un effet d'accélération principalement à très jeune âge, en avançant le temps pour atteindre la vitesse caractéristique de 1500m/s. Durant cette période, la pâte structure son réseau poreux et on passe d'une porosité très peu saturée avec des V_p qui augmentent depuis environ 340m/s, soit la vitesse de propagation dans l'air, vers une porosité saturée. On a vu dans les hypothèses d'action des sels chlorés (I.3) leur capacité à augmenter l'affinité de l'eau avec la surface des grains [10]. Cet aspect pourrait expliquer une réorganisation plus rapide de la structure poreuse et permettre une meilleure répartition de l'eau à la surface des grains anhydres.
- Dans les mélanges contenant du laitier, c'est l'ensemble de la période mesurée qui est affectée par l'ajout de chlorure de calcium. En plus de l'effet sur les premières heures observable avec les pâtes de ciment, l'accélérateur semble avoir un effet direct sur l'hydratation du laitier.

III.3.3 Mesures de chaleur dégagée au cours de l'hydratation

L'hydratation à jeune âge des pâtes S70 et Q70, accélérée avec du chlorure de calcium, a été suivie par calorimétrie isotherme. Les mesures de chaleur dégagée sont présentées dans la Figure III-11 a) et b). La partie b) reproduit les résultats sur une échelle de temps logarithmique pour dégager l'activité à jeune âge. Autour de 2 heures, une première séparation se fait entre le groupe des mélanges sans chlorure et le groupe avec accélérateur. On retrouve également cette temporalité sur les mesures au prismomètre des formules accélérées. S70Cl1 et Q70Cl1 subissent un effet comparable en intensité et simultanément. L'effet accélérateur proviendrait à ce moment principalement d'une action du CaCl_2 sur les phases du ciment. Par la suite, une contribution supplémentaire au dégagement de chaleur s'observe à partir de 15 heures de réaction pour les mélanges contenant du laitier. On peut noter que la présence de chlorure de calcium ne semble pas avoir d'effet sur le temps de démarrage de ce regain d'activité thermique. En revanche, le mélange S70Cl1 présente un écart croissant du dégagement de chaleur par rapport au mélange sans accélérateur sur les trois premiers jours (résultats présentés dans le Tableau 10). Par ailleurs, cet écart est décroissant pour les mélanges Q70 et Q70Cl1 sur la même période de temps.

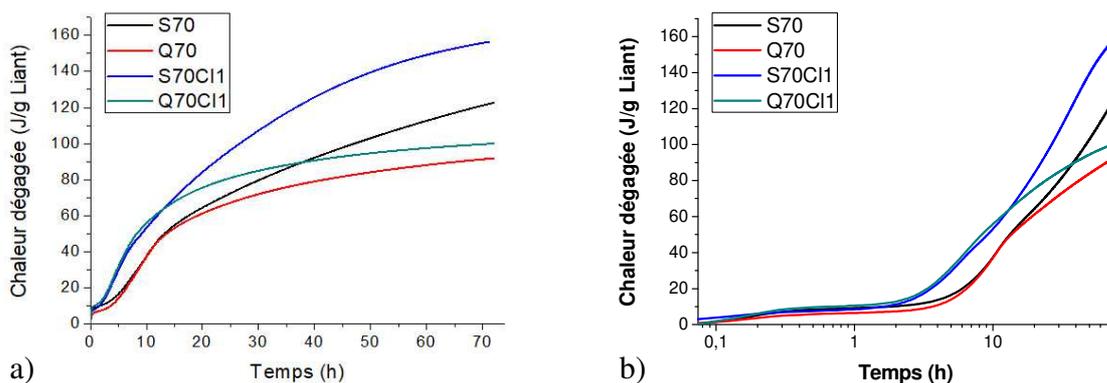


Figure III-11 Chaleurs cumulées des formules S70 et Q70 avec et sans accélérateurs a) ; représentation du temps en échelle logarithmique b)

Echéance	Chaleur (J/g liant)					
	S70	S70C11	Ecart	Q70	Q70C11	Ecart
6h (Q_6)	23	36	13	18	38	20
12h (Q_{12})	46	60	14	46	61	15
24h (Q_{24})	69	94	25	66	80	14
48h (Q_{48})	101	137	36	83	93	10
72h (Q_{72})	122	156	34	92	99	7

Tableau 10 Chaleurs dégagées caractéristiques et écarts avec les systèmes accélérés

L'analyse des flux de chaleur présentée en Figure III-12 illustre l'effet accélérateur de CaCl_2 sur le démarrage de la période d'activité principale ainsi que son intensification. Sur la Figure III-12a), présentant les mélanges contenant du laitier, la courbe présentant le système S70 montre un pic d'activité principal attribué à la précipitation de C-S-H, avec un pic secondaire centré vers 12 heures. Avec l'incorporation de chlorure de calcium, on semble observer, en plus du démarrage prématuré du dégagement de chaleur, une intensification plus importante du pic principal. En s'intéressant aux courbes représentant les formules Q70 et Q70C11, on peut observer l'effet de l'accélérateur de façon similaire. En revanche, à partir de 15 heures de réaction, le flux de chaleur de Q70C11 recolle celui de Q70, alors que le flux du système S70C11 reste supérieur à S70 pendant les 2 premiers jours d'hydratation au moins. De plus, sur la courbe S70C11, on distingue un pic centré vers 12 heures qui pourrait être attribué à la contribution due à la réaction du laitier.

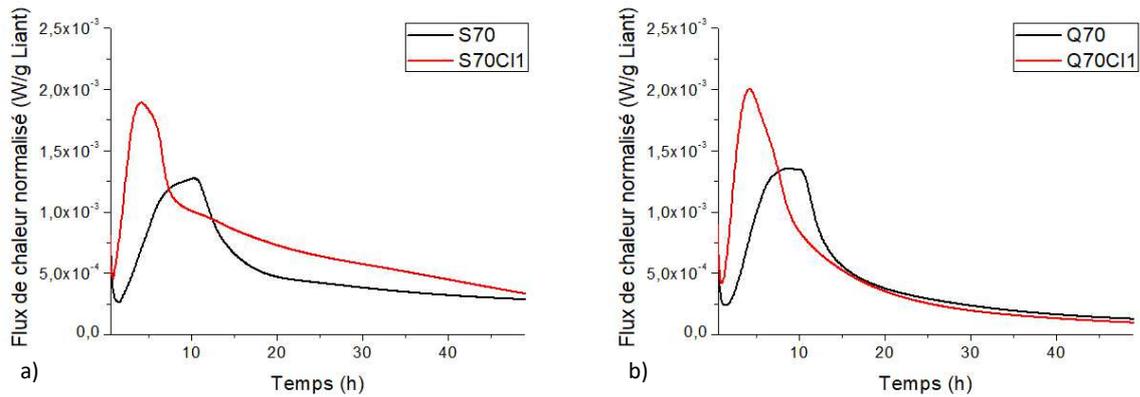


Figure III-12 Flux de chaleur par calorimétrie isotherme sur les formules S70 (a) et Q70 (b) avec et sans accélérateur

III.4 Impact des chlorures en présence de laitier

A partir des résultats et observations des parties précédentes, on propose de dégager la contribution spécifique du laitier sur l'augmentation de la réactivité des systèmes accélérés par du chlorure de calcium.

Dans le cas du suivi de dégagement de chaleur, cette contribution spécifique représente l'écart entre l'effet de l'accélérateur dans le système S70 et Q70. L'effet de l'accélérateur représente la différence entre un système avec et sans accélérateur, exprimée en contribution propre à l'addition minérale selon le calcul présenté ci-dessous :

$$Q_i = Q_{i,cl} - Q_{i,\emptyset} \left(\frac{J}{g} \text{ ciment} \right)$$

Avec Q_i représentant la contribution du dégagement thermique propre à l'addition i , $Q_{i,cl}$ la chaleur dégagée par le mélange accéléré et $Q_{i,\emptyset}$ la chaleur dégagée par le mélange sans accélérateur.

Les résultats sont présentés sur la Figure III-13.

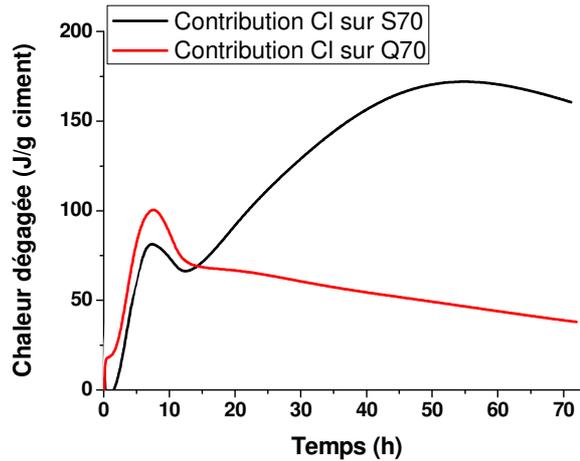


Figure III-13 Comparaison des contributions de l'ajout de CaCl_2 sur le dégagement de chaleur pour les mélanges S70 et Q70

La figure montre deux périodes d'intérêt : de 0 à 12 heures environ et de 12 heures jusqu'à la fin de la mesure. La première période correspond à la période d'activité principale identifiée sur les flux de chaleur (cf. III.3.3). On observe un effet similaire de l'ajout de chlorure de calcium sur les deux formules, ce qui tend à montrer que le CaCl_2 agit essentiellement sur l'hydratation du ciment pendant cette période. L'écart visible pourrait s'expliquer par la faible différence de granulométrie entre les deux additions, ainsi que par une différence d'affinité de surface vis-à-vis de la nucléation. Sur la seconde période, les deux courbes divergent clairement. L'impact de l'ajout de CaCl_2 est croissant jusqu'à environ 55 heures dans le mélange contenant du laitier, alors qu'il est régulièrement décroissant tout au long de la mesure dans le mélange avec quartz. Cette divergence semble montrer un impact direct de la présence de chlorures sur la réaction du laitier à partir du départ de sa réaction, estimée à 12 heures environ.

La même démarche a été utilisée pour analyser les résultats du suivi de V_p . Les courbes sont présentées sur la Figure III-14. L'interprétation de ces courbes se limitera aux allures, car l'écart de valeurs, notamment aux premières heures, provient très probablement des conditions de la mesure, en plus des éléments relevés précédemment pour la calorimétrie. La première partie entre 0 et 5 heures correspond à la période de prise. L'allure du pic est similaire, les deux systèmes semblent affectés de la même façon par l'accélérateur. Par la suite, on retrouve les deux périodes décrites ci-dessus, avec un comportement remarquablement similaire, attestant d'une synergie laitier- CaCl_2 sur la structuration du mélange S70C11.

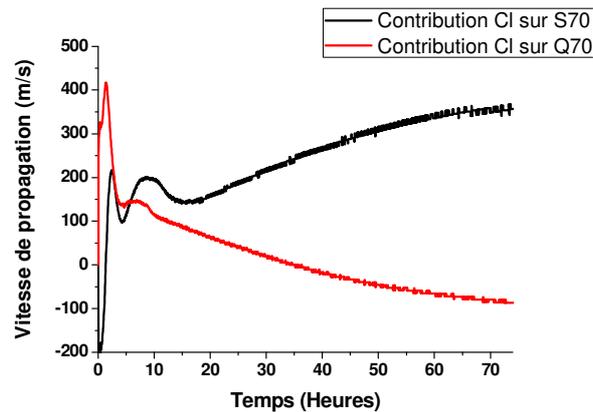


Figure III-14 Comparaison des contributions de l'ajout de CaCl_2 sur la V_p pour les mélanges S70 et Q70

III.5 Discussion

III.5.1 Effets de la substitution de 70% du ciment portland par du laitier

La première partie de ce chapitre a permis de quantifier et de temporaliser les effets de la substitution de 70% du ciment par du laitier sur le développement de résistances mécaniques en compression, la prise, la structuration, et l'activité thermique, notamment pendant les premiers jours de l'hydratation. On retrouve un comportement globalement admis pour des liants dont le taux de substitution du ciment dépasse les 50%, à savoir, le ralentissement du durcissement. Ainsi les résistances mécaniques sont plus faibles à jeune âge en comparaison d'un système CEM I seul : autour de 17% à 1 jour et de 25% à 2 jours des valeurs du CEM I. En revanche, le temps de prise est peu affecté, se situant autour de 4h par mesure au prisomètre Vicat. Cette observation est soutenue par les résultats de mesure de V_p qui montrent une cinétique de structuration similaire entre pâte de CEM I et pâte de CEM I substitué (par quartz ou laitier) sur la période d'hydratation correspondant à la prise (jusqu'à environ 5h). Par la suite, les comportements vont diverger, avec une nette progression de la vitesse de propagation dans le système OPC jusqu'à la fin de la mesure à 80h. Les vitesses de propagation des systèmes Q70 et S70 évoluent de manière similaire jusqu'à environ 10h, puis le système S70 commencent à présenter des vitesses qui augmentent sensiblement par rapport au mélange Q70. Les mesures de chaleur dégagée par calorimétrie isotherme confirment globalement cette différence de

réactivité entre le laitier et le ciment avec une chaleur nettement supérieure du système OPC par rapport aux systèmes substitués à partir de 5h (période de dissolution initiale + période d'induction). De la même manière Q70 et S70 se différencient alors un peu plus tard (autour de 15h) avec une chaleur dégagée plus importante pour le système S70. Ce dégagement de chaleur supplémentaire intervient juste après les pics principaux de chaleur (silicates et aluminates) au moment de la période dite de décélération au cours de laquelle les phénomènes de diffusion jouent un rôle clé. Ainsi, la réactivité supplémentaire des anhydres et plus spécifiquement du laitier mais aussi la mobilité des ions en vue de la précipitation dans l'espace poreux disponible jouent un rôle clé.

Par ailleurs, on montre que dès le très jeune âge (avant 24 heures d'hydratation), les effets constatés ne sont pas proportionnels à la quantité de ciment substituée. Par exemple, la chaleur dégagée par les mélanges « dilués » est d'environ 50 % de la chaleur du CEM I à 24 heures, alors que le taux de substitution est de 70%.

Les essais en remplaçant le laitier par du quartz permettent de dégager des effets purement physiques (dilution du ciment et nucléation hétérogène [3]) qui vont augmenter le taux de réaction du ciment. De la même façon, ces mélanges simplifiés ont été utilisés pour dégager la contribution à l'évolution des différents paramètres mesurés imputables directement à la réaction du laitier[11].

III.5.2 Effets de l'ajout de CaCl₂

Dans un second temps, le même travail a été fait avec des mélanges accélérés par des sels chlorés. Le suivi des résistances mécaniques en compression (durcissement) montre un effet positif significatif de l'ajout de chlorure de calcium qui se manifeste dès la première mesure à 24h, impliquant une accélération de l'hydratation du système. La progression la plus nette par rapport au système de référence sans chlorures se produit entre 1 et 2 jours alors que l'écart semble diminuer entre 7 et 28 jours. Au contraire, l'ajout de chlorure de calcium dans le système Q70 ne semble pas montrer d'effet significatif sur les résistances mécaniques entre 1 et 2 jours puis contribue à une faible augmentation entre 2 et 7 jours (dernière échéance réalisée sur ce système). Ainsi, ces résultats mettent en évidence une synergie laitier-CaCl₂.

Les essais de temps de prise et de suivi de structuration ont permis de converger vers un dosage d'accélérateur correspondant à 1% massique de chlorure de calcium (CaCl₂.2H₂O) de la part de liant. Le temps de prise est systématiquement diminué avec l'ajout de chlorures. Il passe d'environ 4h (sauf pour le système avec le laitier de Fos qui est autour de 6h) à un temps situé entre 1 et 3h selon le dosage et la nature de l'accélérateur. De manière générale, plus on ajoute de chlorures dans la gamme mesurée (0,5 et 1%) et plus on diminue le temps de prise. Il est d'ailleurs tout à fait possible que l'optimum en termes d'accélération soit au-delà de ces valeurs. On arrive ainsi à un temps de prise de 2 à 3h pour 0,5% de Cl⁻ sous forme CaCl₂ d'environ 2h pour un ajout de 1% de Cl⁻ sous forme CaCl₂ (allant même jusqu'à 1,5 pour le système OPC). L'ajout de chlorures sous forme NaCl induit en comparaison une réduction de temps de prise plus faible (entre 3h et 3,5h). Les mesures de vitesses de propagation ultrasonores confirment l'effet accélérateur des chlorures (sous forme CaCl₂) avec cette fois-ci des différences limitées entre 0,5 et 1% de chlorures. Si le système OPC ne connaît un gain significatif de V_p qu'entre 4-5h et 30h par rapport au système sans chlorures, le mélange Q70 avec chlorures connaît une augmentation plus modérée au début mais qui augmente continuellement au-delà de 5h. Cet effet est en lien direct avec la réactivité du quartz puisque le mélange Q70 ne présente un effet positif sur le V_p en présence de chlorures que jusqu'à environ 40h. V_p diminue même au-delà par rapport à celle du système référence, en corrélation avec les faibles gains de résistance mécanique. A partir des résultats de V_p, on montre donc que le chlorure de calcium a un effet assez comparable jusqu'à 1 jour entre le système avec laitier et avec quartz, ce qui illustre un effet principal de l'accélérateur sur les phases du CEM I. Cependant, une contribution supplémentaire tout au long de la mesure est présente dans le liant Q70, attestant de sa réaction et d'un effet spécifique de l'accélérateur sur ce dernier.

L'analyse des mesures de dégagement de chaleur sur les systèmes accélérés supportent les mêmes observations décrites précédemment en affichant une accélération de la cinétique de fin de la période d'induction et d'apparition des maximums des pics principaux (associés aux réactions type silicates et aluminates). Ces pics sont d'ailleurs plus étroits en présence de chlorures, traduisant un taux de dégagement de chaleur plus importants, directement imputable à une nucléation-croissance des produits d'hydratation amplifiée. La chaleur cumulée totale est plus importante en présence de chlorures notamment au cours de la période de décélération au cours de laquelle des réactions supplémentaires d'hydratation semblent se produire. En revanche, alors que la mesure de V_p montre l'évolution globale de la structuration, les essais

de calorimétrie ont permis de montrer que l'ajout de chlorures de calcium ne semble pas avoir d'effet sur le début de la réaction du laitier.

L'action du chlorure de calcium aurait un effet accélérateur sur le départ de l'hydratation du ciment ainsi que sur son taux de réaction. En revanche, il influencerait uniquement sur le taux de réaction du laitier, sans diminuer sa période dormante, en considérant la fin de la période dormante du laitier comme le moment de la divergence de la chaleur dégagée avec le mélange contenant du quartz.

Enfin, les effets synergiques du chlorure de calcium en présence de laitier ont pu être investigués et montrent un impact significatif sur la chaleur de réaction et l'évolution de la vitesse de structuration des liants. A ce stade, il devient intéressant de quantifier l'impact de l'accélérateur sur le taux de réaction du laitier. Cependant, il reste encore certaines incertitudes qui montrent les limites des techniques employées dans cette partie.

III.5.3 Contribution du laitier dans les systèmes activés

En comparant l'activité thermique de S70 et Q70, on cherche à discriminer l'effet physique imputé au filler inerte de la contribution supplémentaire due à la présence de laitier. On est alors enclin à penser que cette contribution supplémentaire provient exclusivement de la réaction du laitier. Si on peut effectivement attribuer le départ de la divergence entre le système S et Q comme le début d'une contribution significative due à la réaction du laitier, il n'est pas évident que l'intégralité de cette contribution au fil de l'hydratation soit uniquement imputable à celle-ci. En effet, les éléments apportés en solution par la dissolution du laitier modifient la composition de la solution interstitielle et peuvent alors influencer l'hydratation du CEM I. La question se pose d'autant plus lorsqu'on compare l'effet du chlorure de calcium sur la contribution thermique imputée à l'addition minérale présente, étant donné que l'on montre dans ce chapitre une forte influence de l'accélérateur sur le CEM I. Il paraît néanmoins justifié de définir cette activité thermique supplémentaire comme la conséquence de la réaction du laitier, au moins après les premières heures, comme le montre des corrélations entre chaleurs dégagées par calorimétrie isotherme et mesures directes de degré de réaction du laitier par MEB-EDS-analyses d'images dans la littérature [12]. Par ailleurs, on peut rappeler que la part majoritaire de l'activité thermique provient de la précipitation de phases hydratées dont la nature dépend directement de la composition de la solution interstitielle. On sait par exemple

que la présence de chlorures favorise la formation de phases spécifiques telles que les sels de Friedel ou de Kuzel [13]–[15]. Une modification de l'assemblage de phases formées aura donc également un impact sur l'activité thermique associée à la réaction du laitier.

Afin de pouvoir isoler la part de cette augmentation d'activité thermique attribuable à la réaction du laitier, il sera nécessaire d'obtenir les informations suivantes :

- Séparer et quantifier l'effet de la dilution du CEM I sur le taux de réaction.
- Séparer et quantifier l'effet de CaCl₂ sur le taux de réaction du CEM I en milieu dilué.
- Identifier et quantifier l'assemblage de phases issu des différents systèmes au cours de l'hydratation.

III.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence l'effet de l'ajout de 70% massique de laitier avec et sans chlorures sur les résistances mécaniques jusqu'à 28 jours ainsi que sur la structuration des mélanges à jeune âge grâce à des mesures de temps de prise (prisomètre Vicat), des mesures de propagation d'ondes ultrasonores et des mesures de chaleur dégagée par calorimétrie isotherme.

Les principaux temps caractéristiques ainsi que les gains relatifs de résistance mécanique (mortier normalisé) et les gains de chaleur (calorimétrie isotherme) associés aux principaux systèmes testés sont résumés dans le Tableau 11.

Paramètre	Résistance en compression (Rc)	Suivi de structuration (Vp)		Dégagement de chaleur (calorimétrie)	
		Sans Cl	Avec Cl	Sans Cl	Avec Cl
Début de la période d'induction du mélange	/	3h	2h	3h	2h
Début de la réaction du laitier	Entre 24 et 48h	10h (avec et sans Cl)		15h (avec et sans Cl)	

Tableau 11 Estimations du temps de départ de la réaction du laitier

La valeur du début de réaction relevée pour les résistances mécaniques est à considérer comme une période à partir de laquelle la formule contenant du laitier montre une évolution notable vis-à-vis de la formule contenant du quartz. Il est possible que des différences plus fines puissent apparaître plus tôt au cours de l'hydratation.

La diminution des résistances mécaniques à jeune âge des mélanges avec laitier peut être fortement compensée par l'ajout de chlorures sous forme de chlorure de calcium (+ 50%). L'effet accélérateur avec du quartz à la place du laitier est beaucoup plus mitigé, montrant une forte synergie entre accélérateur et laitier.

De même les temps de prise diminuent sensiblement tandis que les vitesses de propagation ultrasonore augmentent avec l'ajout de chlorures. La diminution du temps de prise est d'autant plus importante que le taux massique de chlorures ajouté (0,5% et 1%) augmente avec un effet plus significatif avec le chlorure de calcium (CaCl₂) qu'avec le chlorure de sodium (NaCl). Ainsi, dans les chapitres suivants, les efforts se sont concentrés sur l'étude d'un mélange activé au chlorure de calcium avec 0,5% massique de chlorures (ou 1% massique de CaCl₂). Le taux de 1% massique de chlorures n'a pas été étudié par la suite car au-delà des valeurs tolérées dans la norme NF EN 197-1 (0,65% de chlorures pour les CEM III). La structuration mesurée par vitesses de propagation ultrasonores confirme une forte influence sur le CEM I (système OPC) du liant mais qui reste temporaire (jusqu'à 30h) en l'absence de laitier. Au contraire, les mélanges contenant du laitier (Q70) montrent un effet positif de l'accélérateur continu au-delà de 5h.

Les essais de mesure de chaleur par calorimétrie isotherme confirment ces effets et montrent une diminution de la période d'induction, une augmentation du taux de réaction lors de la période d'accélération, une occurrence plus précoce des pics principaux silicates-aluminates ainsi qu'une période de décélération donnant lieu à des réactions amplifiées par rapport au système sans chlorure. La comparaison avec le système contenant du quartz à la place du laitier, tend à montrer une forte interaction entre l'accélérateur et le laitier. Toutefois cet effet peut aussi être en partie lié à la réactivité initiale du CEM I présent avec les chlorures à jeune âge ainsi qu'aux conditions porales (chimie de la solution, capacité de diffusion, pores disponibles pour la précipitation) nécessaires à la précipitation et à la densification de produits d'hydratation.

III.6.1 Perspectives pour la suite du travail (chapitres suivants)

Dans le chapitre suivant, les mesures macroscopiques et en particulier les résistances mécaniques en compression seront comparées aux évolutions microstructurales afin d'identifier les effets :

- de la porosité totale de la matrice cimentaire,
- de la nature et de la quantité de phases hydratées formées,
- de la réactivité des phases anhydres (laitier et CEM I)
- de la distribution de ces phases au sein de la matrice hydratée

sur le développement de ces dernières. Il sera montré à cette occasion, des effets marqués de l'ajout de chlorures sur la microstructure corrélés avec le développement des propriétés macroscopiques.

III.7 Références

- [1] M. J. W. Povey, *Ultrasonic Techniques for Fluids Characterization*. Burlington: Elsevier, 1997.
- [2] N. Robeyst, E. Gruyaert, C. U. Grosse, et N. De Belie, « Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 10, p. 1169-1176, oct. 2008.
- [3] P. Lawrence, M. Cyr, et E. Ringot, « Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 12, p. 1939-1947, déc. 2003.
- [4] G. Ye, P. Lura, K. van Breugel, et A. L. A. Fraaij, « Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, n° 5, p. 491-497, juill. 2004.
- [5] H. W. Reinhardt et C. U. Grosse, « Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete », *Constr. Build. Mater.*, vol. 18, n° 3, p. 145-154, avr. 2004.
- [6] T. Kamada, S. Uchida, et K. Rokugo, « Nondestructive Evaluation of Setting and Hardening of Cement Paste Based on Ultrasonic Propagation Characteristics », *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 3, n° 3, p. 343-353, 2005.
- [7] N. De Belie, C. U. Grosse, J. Kurz, et H.-W. Reinhardt, « Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 11, p. 2087-2094, nov. 2005.
- [8] V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology*. William Andrew, 1996.
- [9] F. Bellmann et J. Stark, « Activation of blast furnace slag by a new method », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 8, p. 644-650, août 2009.
- [10] Y. Elakneswaran, T. Nawa, et K. Kurumisawa, « Zeta potential study of paste blends with slag », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 31, n° 1, p. 72-76, janv. 2009.
- [11] V. Kocaba, « Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags », 2009.
- [12] V. Kocaba, E. Gallucci, et K. L. Scrivener, « Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes », *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, n° 3, p. 511-525, mars 2012.
- [13] A. K. Suryavanshi, J. D. Scantlebury, et S. B. Lyon, « Mechanism of Friedel's salt formation in cements rich in tri-calcium aluminate », *Cem. Concr. Res.*, vol. 26, n° 5, p. 717-727, mai 1996.
- [14] M. Balonis, B. Lothenbach, G. Le Saout, et F. P. Glasser, « Impact of chloride on the mineralogy of hydrated Portland cement systems », *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, n° 7, p. 1009-1022, juill. 2010.
- [15] A. Mesbah, C. Cau-dit-Coumes, G. Renaudin, F. Frizon, et F. Leroux, « Uptake of chloride and carbonate ions by calcium monosulfoaluminate hydrate », *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, n° 8, p. 1157-1165, août 2012.

**IV. Etude des conséquences microstructurales
de l'ajout de chlorure de calcium sur
l'hydratation des mélanges à forte teneur en
laitier**

Table des matières

IV. Etude des conséquences microstructurales de l'ajout de chlorure de calcium sur l'hydratation des mélanges à forte teneur en laitier	105
IV.1 Introduction	108
IV.2 Mesures de porosité	109
IV.3 Impacts du CaCl_2 sur la microstructure	115
IV.3.1 Observations à 24h de réaction :	115
IV.3.2 Observations à 48h de réaction	122
IV.3.3 Observations à 7 jours de réaction	125
IV.3.4 Apports de l'EDS sur l'analyse de l'effet du CaCl_2 sur la composition des C-S-H et AFm	126
IV.3.4.1 Composition des C-S-H	126
IV.3.4.2 Composition des AFm	129
IV.4 Suivi de l'évolution de la microstructure	131
IV.4.1 Etude de la formation des produits d'hydratation	132
IV.4.1.1 Mesures d'eau liée	132
IV.4.1.2 Formation de portlandite	135
IV.4.1.3 Formation d'ettringite	137
IV.4.1.4 Formation d'AFm	140
IV.4.1.5 Formation de C-S-H	143
IV.4.1.6 Bilan de l'impact du CaCl_2 sur la formation des phases hydratées	145
IV.4.2 Etude des phases anhydres	146
IV.4.2.1 Degré de réaction du ciment	146
IV.4.2.1.1 Suivi du Clinker	146
IV.4.2.2 Suivi des phases principales du Clinker	148
IV.4.2.2.1 Suivi du C_3S	148
IV.4.2.2.2 Suivi du C_3A	149
IV.4.2.3 Degré de réaction du laitier	151
IV.4.3 Assemblage de phases	155
IV.4.3.1 Systèmes OPC	157
IV.4.3.2 Systèmes Q70	158
IV.4.3.3 Systèmes S70	160
IV.5 Discussion	162
IV.5.1 Sur l'analyse de la porosité et les résistances mécaniques de mélanges	162
IV.5.2 A propos des observations microstructurales	165
IV.5.3 Suivis quantitatifs et assemblages de phases	167

IV.6	Conclusion	169
IV.7	Références	171

IV.1 Introduction

Le chapitre précédent a montré les impacts macroscopiques de l'ajout de sels chlorés sur la cinétique d'hydratation des pâtes S70, en étudiant la cinétique de durcissement, la vitesse de structuration et le développement de chaleur des réactions. Pour la suite de l'étude, l'emphase sera mise sur les évolutions microstructurales du mélange de référence S70, en le comparant à des échantillons dont on fera varier deux paramètres : la présence de chlorure de calcium et/ou la substitution du laitier par du quartz. L'objectif de cette partie est d'analyser les conséquences de l'intégration de CaCl₂ sur l'évolution de la microstructure à jeune âge. Cinq paramètres ont été retenus pour caractériser les systèmes :

- La porosité totale
- La répartition de la porosité
- La nature des hydrates
- La quantité d'hydrates
- Le degré de réaction des phases anhydres

Ces paramètres seront à mettre en lien avec la résistance mécanique, qui est le principal indicateur de performance de cette étude.

Le cheminement du chapitre est le suivant. Dans un premier temps, des mesures de porosité ont été réalisées sur les pâtes S70 et S70Cl1 au cours des premiers jours de réaction et mettent en évidence un remplissage plus rapide en présence de chlorures.

Par la suite, une campagne d'observations de la microstructure par microscopie électronique a permis de préciser la répartition des produits d'hydratation et leur rôle dans le remplissage de la porosité. On observe une modification du comportement des C-S-H et des AFm en présence de chlorures.

Une troisième partie propose un suivi quantitatif de l'évolution des différentes phases sur les 7 premiers jours de l'hydratation à partir d'analyses DRX et les quantifications Rietveld associées pour les phases cristallisées. Le suivi du degré de réaction du laitier est mesuré par couplage entre des mesures par analyse d'image et des suivis de dégagement de chaleur par calorimétrie isotherme. La production de C-S-H est déduite à partir des résultats des mesures obtenus pour les autres phases avec l'appui d'hypothèses simplificatrices. La mise en commun de l'ensemble des résultats permet de remonter à un assemblage de phases « expérimental » et d'illustrer d'une

part le rôle de chaque phase dans l'évolution volumique de la pâte, et d'autre part l'impact des modifications apportées par l'utilisation de chlorure de calcium.

Enfin, une discussion reprend l'ensemble des résultats afin de dégager les principaux impacts du CaCl₂ sur l'évolution de la microstructure. On montre également une bonne compatibilité du modèle Gel Space Ratio (GSR), corrélé avec les performances mécaniques, pour comparer des mélanges de formulation équivalente avec et sans accélérateurs.

IV.2 Mesures de porosité

La résistance mécanique est systématiquement liée à la porosité des mélanges cimentaires. L'effet des chlorures sur ce paramètre a donc été déterminé pour les mélanges avec laitier. Dans le chapitre précédent (III.3.1), on a mis en évidence un gain de performance de +50% dans un mélange S70 à 24 heures avec l'ajout de chlorure de calcium. On peut s'attendre à percevoir des différences visibles entre les microstructures des deux systèmes (avec et sans accélérateur) dès 24 heures.

Les Figure IV-1 et Figure IV-2 présentent des images MEB en électrons rétrodiffusés, affichant des contrastes en niveau de gris en fonction du numéro atomique des éléments sondés. Les images sont prises avec un faible grandissement (x1000) et montrent une vue d'ensemble de la microstructure après 24 heures d'hydratation. Les observations sont faites sur des échantillons non résinés préparés par polissage ionique, dont l'hydratation a été arrêtée par échange de solvant (détails de la procédure de préparation en partie II.1.3).

Dans un premier temps, on constate qu'il est difficile de distinguer visuellement une différence de porosité entre les deux échantillons. Cependant, on peut remarquer des caractéristiques spécifiques pour les deux mélanges.

- Sur l'échantillon sans CaCl₂ (S70), on observe un développement de C-S-H relativement compacts autour des grains anhydres. Le détail A montre par exemple une population de grains de petite dimension recouverts par des C-S-H. Les grains plus gros sont également recouverts.

- Sur l'échantillon avec CaCl_2 (S70Cl1), on distingue un développement plus important de phases cristallisées, comme le montre le détail B. Ces formations sont réparties dans tout le volume. Les détails des différentes phases seront décrits plus loin (IV.3). Par ailleurs, les C-S-H formés dans l'échantillon S70Cl1 semblent moins compacts que dans S70, mais la connectivité du réseau d'hydrates semble plus développée.

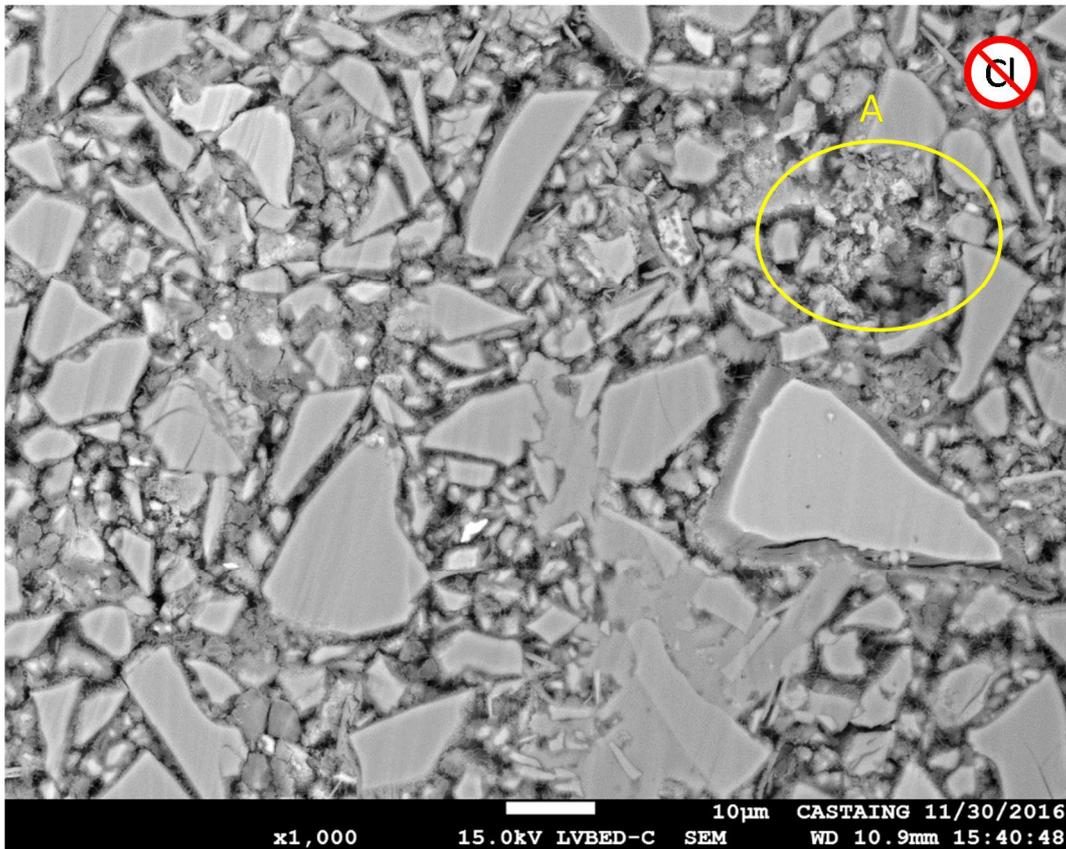


Figure IV-1 Image MEB BSE de l'échantillon S70 à 24 heures. Vue d'ensemble de la microstructure à grandissement $\times 1000$. Le détail A représente une zone présentant de nombreux petits amas de C-S-H compacts entourant des petits grains.

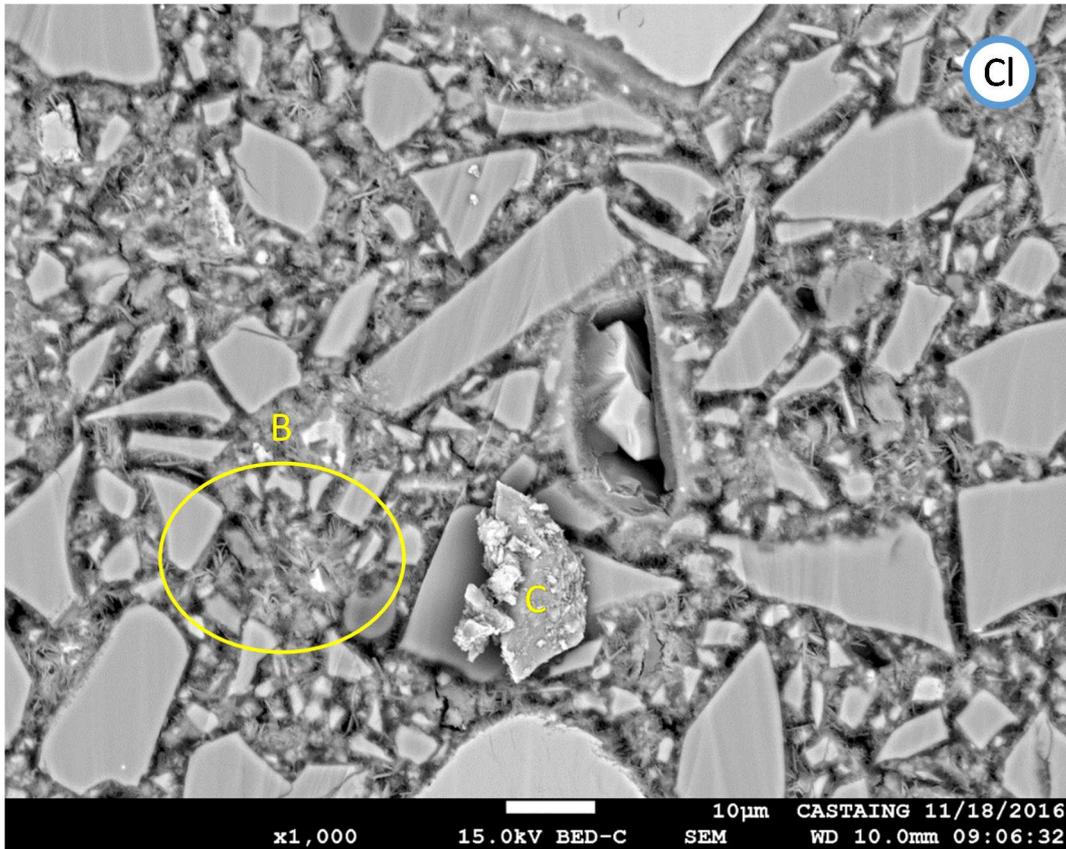


Figure IV-2 Image MEB BSE de l'échantillon S70Cl1 à 24 heures. Vue d'ensemble de la microstructure à grossissement $\times 1000$. La zone B présente une concentration importante en AFm. Le détail C est un grain de laitier déchaussé de son emplacement initial situé au-dessus.

La Figure IV-3 montre une vue détaillée, assez représentative de ce qui a été observé à plus fort grossissement, illustrant le meilleur remplissage de la microstructure par les hydrates lors de l'utilisation de CaCl_2 . Ces nombreuses vues à fort grossissement ont par la suite été utilisées pour quantifier le remplissage de la microstructure à jeune âge et ainsi comparer les mélanges avec et sans chlorures.

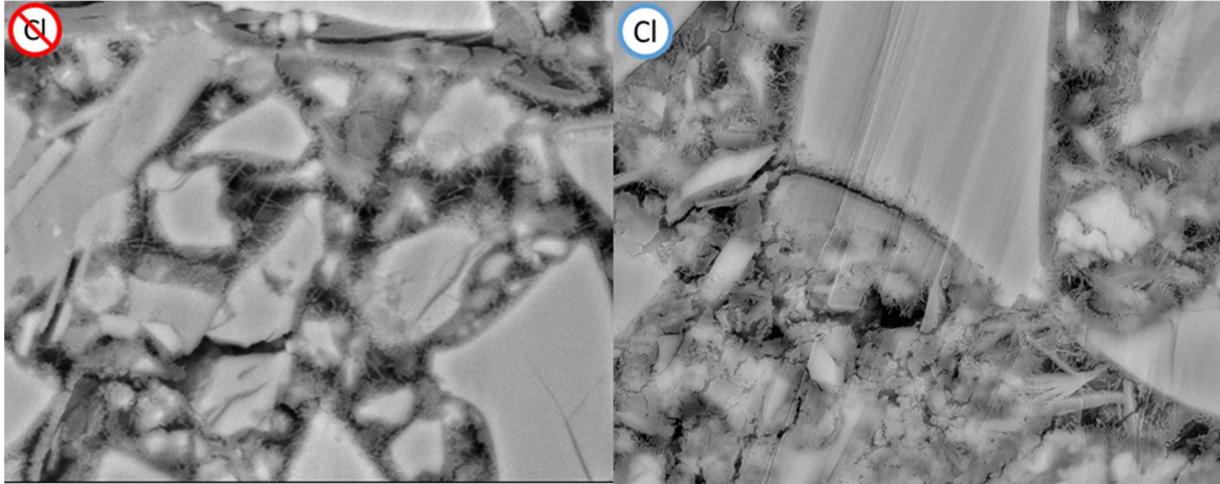


Figure IV-3 Comparaison des microstructures S70 et S70Cl1 après 24 heures de réaction (grandissement x5000)

On s'intéresse donc ensuite à quantifier et comparer l'évolution de la porosité dans les deux systèmes au cours de la réaction.

Considérations métrologiques :

La porosité a été mesurée par analyse d'images, à partir d'images MEB BSE contrastées sur 256 niveaux de gris. Les images sont segmentées en un nombre réduit de classes, dont celles d'intérêt sont conservées et leur surface totale mesurée. Les détails de la procédure sont donnés dans le chapitre 2 (II.2.1). Le réglage des paramètres de segmentation et de sélection est fait par l'utilisateur sur une première série de données. Ces paramètres sont conservés pour les autres jeux de données. Les mesures sont faites sur des séries de 30 images, avec une erreur type inférieure à 2% à 1 jour et de l'ordre du pourcent aux échéances ultérieures. Un exemple de résultat du traitement des images est présenté sur la Figure IV-4. Les zones à l'intérieur des sélections en rouge correspondent à la porosité.

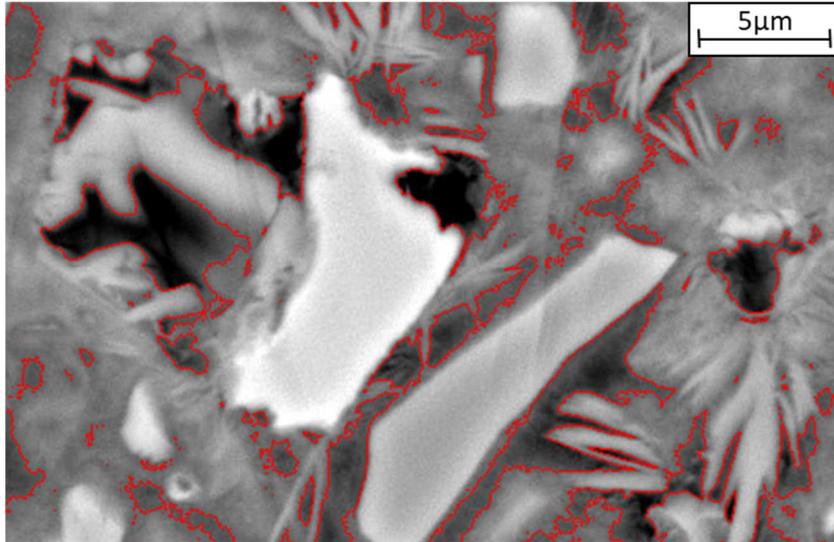


Figure IV-4 Résultat de la mesure de porosité par analyse d'image. Les zones encadrées représentent la porosité. Echantillon S70C11 après 7 jours

Résultats

Les résultats des mesures de porosité sont présentés sur la Figure IV-5. La porosité initiale est calculée sur la base de la fraction volumique initiale de l'eau. La présence de bulles d'air n'a pas été prise en compte, sous-estimant cette valeur initiale. En revenant aux résultats, on remarque que la porosité des pâtes S70 diminue plus rapidement en présence de CaCl_2 . On peut distinguer trois phases dans l'évolution de la porosité. Un écart de 7,7% est mesuré après 24 heures de réaction, correspondant à l'augmentation de précipitation d'hydrates dans le système accéléré. Ensuite, la présence de CaCl_2 maintient un taux de remplissage supérieur avec un écart de porosité de 8,7% après 48 heures. Après 7 jours d'hydratation, l'écart de porosité entre les deux mélanges est quasi nul, traduisant un ralentissement de l'évolution de la porosité dans le système S70C11.

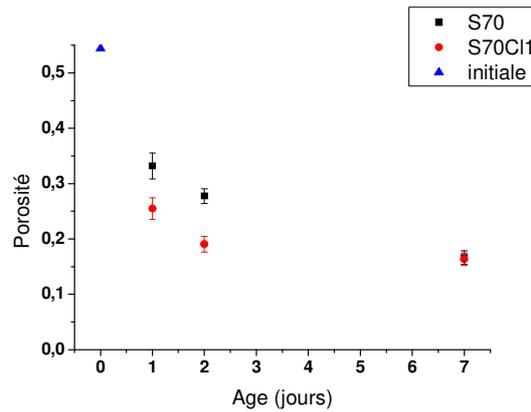


Figure IV-5 Mesure de la porosité par analyse d'images MEB. Porosité initiale calculée.

La corrélation avec les résistances mécaniques est présentée selon une loi exponentielle de type Ryshkevitch [1] en Figure IV-6. Il existe plusieurs autres modèles basés sur des lois de puissances ou logarithmiques, présentés dans le travail de synthèse en référence [2]. Ces modèles restent cependant très qualitatifs, et les théories d'homogénéisations actuelles dépassent le seul critère de porosité en faisant intervenir le Gel Space Ratio et la contribution individuelle de chaque phase aux performances mécaniques [3], [4]. Néanmoins, le modèle choisi ici permet d'établir une corrélation simple entre la porosité et la résistance en compression des échantillons.

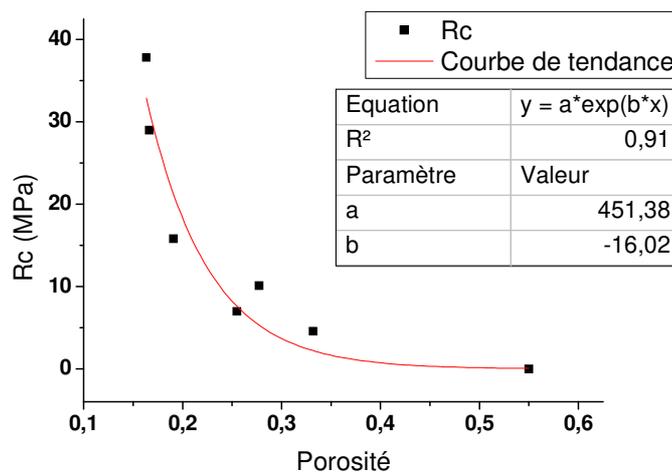


Figure IV-6 Corrélation entre résistance mécanique et porosité (résultats S70 et S70Cl1 combinés)

IV.3 Impacts du CaCl₂ sur la microstructure

On a montré dans la partie précédente que les résistances mécaniques semblent corrélées à la porosité de l'échantillon. On montre également qu'à échéance équivalente, les systèmes accélérés par du CaCl₂ montrent un remplissage plus rapide de la porosité.

Dans cette partie, on cherche à mettre en évidence et décrire des différences entre les microstructures des systèmes avec et sans accélérateur à partir d'observations par MEB. Les observations sont supportées par des analyses chimiques (EDS) et minéralogiques (DRX).

IV.3.1 Observations à 24h de réaction :

La Figure IV-7 compare la microstructure des systèmes S70 et S70Cl1 après 24 heures de réaction. La colonne d'images de gauche correspond au mélange sans CaCl₂, marqué sans Cl, avec les cartographies EDS du Mg, Al et Si à la suite. La colonne de droite présente une image de l'échantillon S70Cl1 avec les cartographies Mg, Al et Cl. Les grains de laitier sont reconnaissables par la présence de magnésium et identifiés par la lettre L, les grains de ciment par les lettres S et A selon la nature de la phase (silicate et aluminat respectivement). Les grains marqués C sont des grains de carbonate de calcium. La zone grise notée CH dans l'échantillon sans chlorures représente un amas de portlandite. On remarque notamment un appauvrissement en silicium dans cette région. La surface des grains (hors de la zone de portlandite) est recouverte de C-S-H. Dans l'échantillon S70, les C-S-H montrent une morphologie fibreuse, relativement compacte. Dans l'échantillon S70Cl1, les C-S-H apparaissent plus poreux.

Les zones incluses dans les surfaces jaunes montrent des AFm (principalement monosulfates dans S70 et sels de Friedel dans S70Cl1). Les AFm sont identifiés par leur morphologie hexagonale (Figure IV-8) et confirmés par EDS avec la présence d'aluminium, ainsi que de chlore dans l'échantillon S70Cl1. On peut également repérer des cristaux aciculaires, notamment dans l'échantillon S70 (Figure IV-9), correspondant à l'ettringite. Cependant, les diffractogrammes montrent la présence d'ettringite dans les deux systèmes (Figure IV-11).

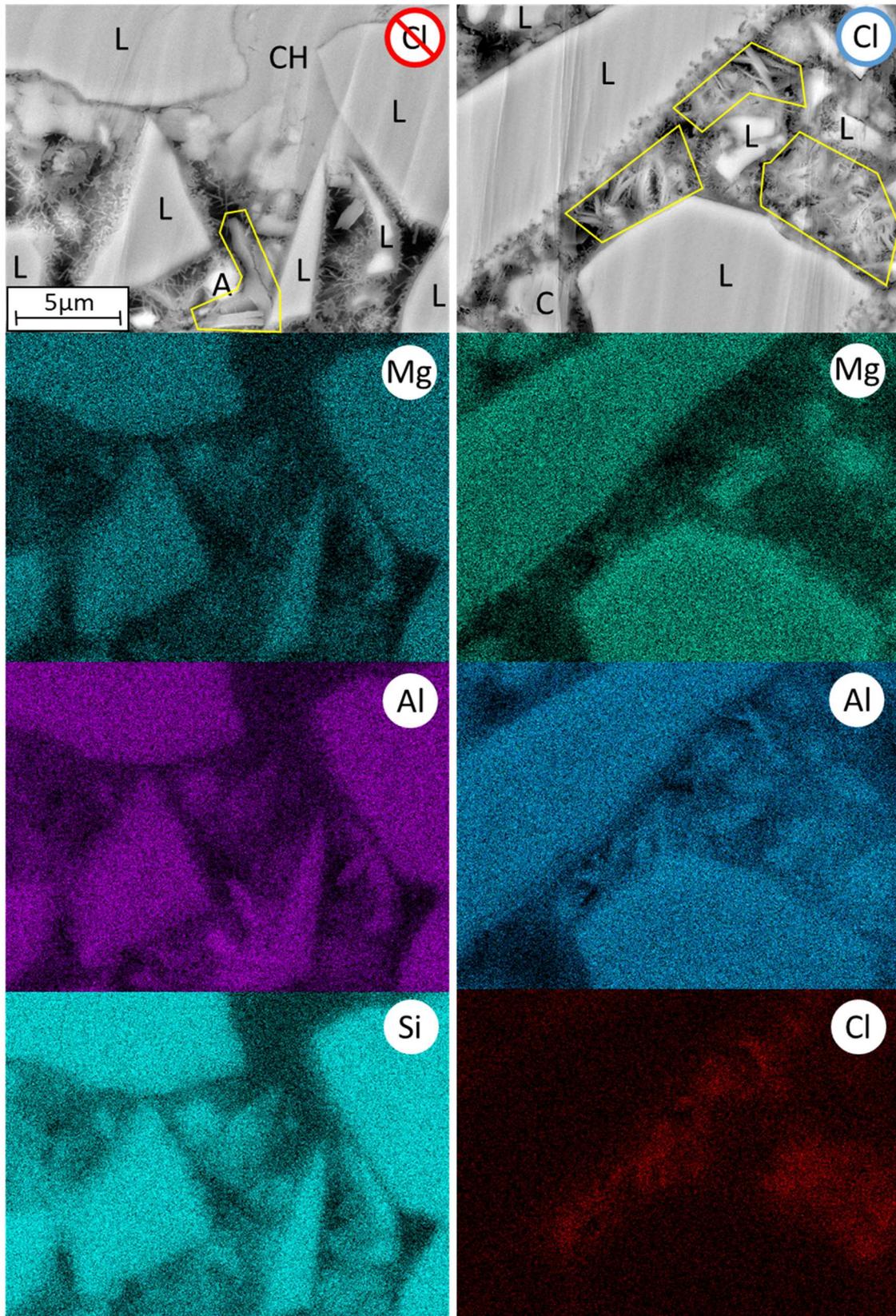


Figure IV-7 Microstructure des systèmes S70 et S70Cl1 après 24 heures. Images MEB et cartographies EDS associées

Dans l'échantillon S70, la croissance des C-S-H est peu avancée et recouvre à peine les grains de laitier. Des AFm et de l'ettringite ont précipité dans l'environnement de C₃A. Par ailleurs, on remarque une quantité nettement plus importante d'AFm dans le système avec chlorure de calcium, qui a pour effet de combler d'avantage la porosité. De plus, alors que les AFm semblent isolés dans le système S70, ils paraissent mieux inclus dans le réseau d'hydrates formé principalement par les C-S-H.

Dans le mélange S70Cl1, on distingue une surface très irrégulière d'un grain de laitier. L'origine de ces irrégularités n'est pas clairement identifiée et deux hypothèses sont proposées :

- Il s'agit d'un front de dissolution, initié par des conditions locales particulières entraînant une augmentation de la réactivité. En effet, on peut distinguer une production de C-S-H plus importante sur cette surface, en comparaison avec les surfaces plus lisses.
- Il s'agit initialement de bulles de gaz piégées lors de la trempe à la sortie du haut fourneau. Lors du broyage, ces zones de fragilité deviennent des surfaces de grains. Localement, ces irrégularités amènent de la surface supplémentaire, ce qui se traduit par une réactivité accrue.

Néanmoins, ce type de surface est relativement rare, et les grains de laitier ne montrent globalement pas de signes significatifs d'une dissolution avancée après 24 heures de réaction.

Sur les agrandissements présentés sur les Figure IV-8 et Figure IV-9, les surfaces des cristaux d'AFm de l'échantillon S70 (monosulfates principalement) paraissent indépendantes du réseau d'hydrates. A l'inverse, les chloro-AFm identifiés dans l'échantillon S70Cl1 (Figure IV-10) montrent une affinité plus importante avec les C-S-H.

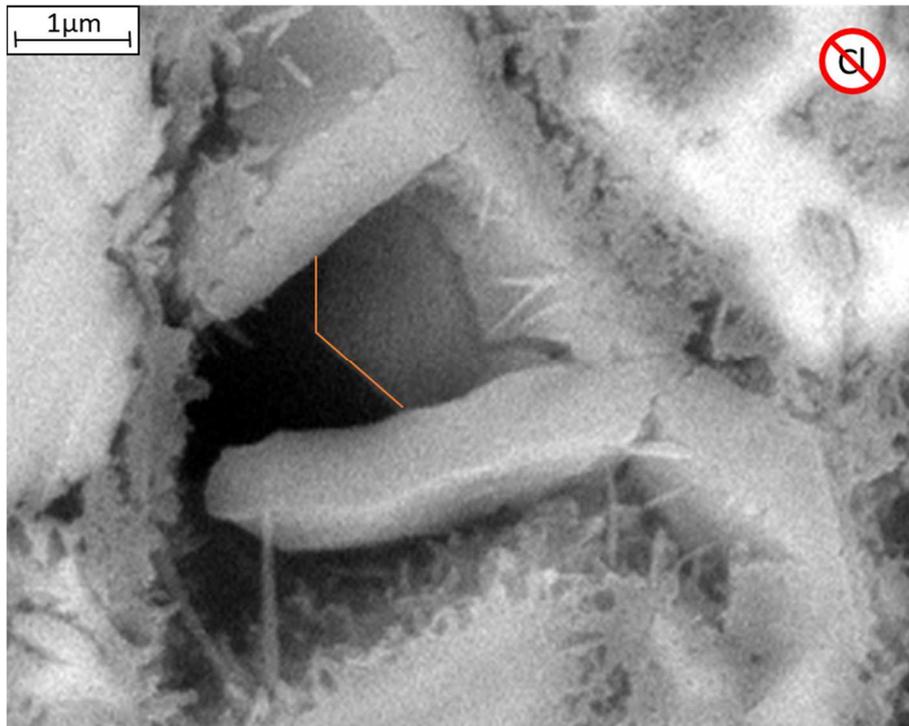


Figure IV-8 Image S70 à 24h de réaction. Identification de la structure hexagonale des AFm.

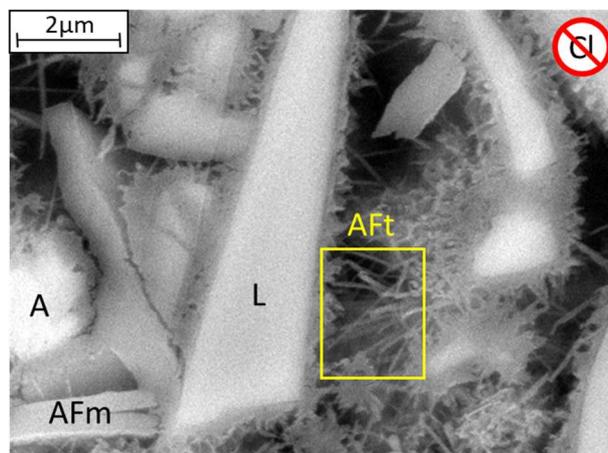


Figure IV-9 Image S70 à 24h de réaction, zoom sur l'ettringite

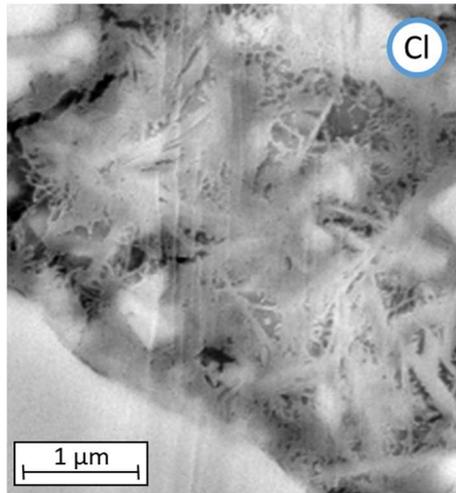


Figure IV-10 Image S70Cl1 à 24 heures. Zoom sur des chloro-AFm liés aux C-S-H

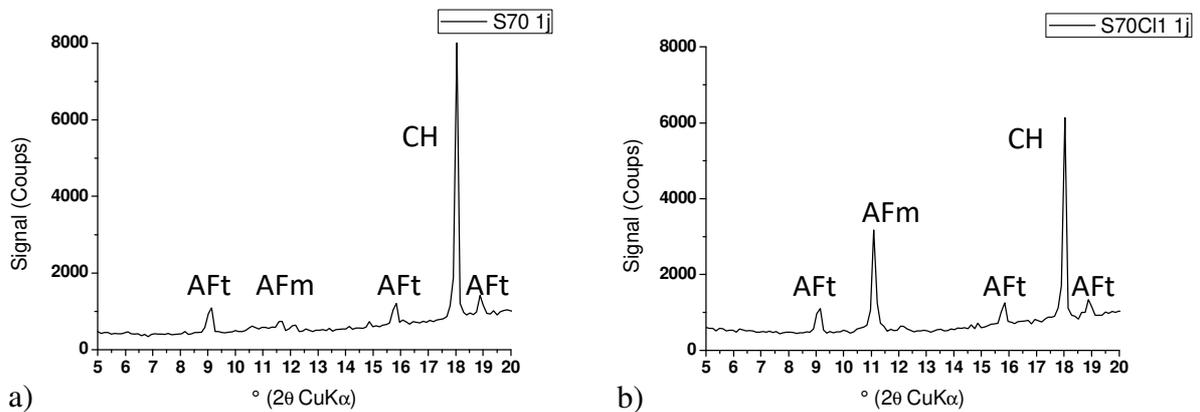


Figure IV-11 Comparaison des Diffractogrammes des échantillons S70 (a) et S70Cl1 (b) à 1 jour. Centrage sur les phases AFt, AFm (différentes signatures sont détectées correspondant à différents AFm, notamment des sels de Friedel dans S70Cl1) et CH

Dans l'échantillon S70Cl1, on observe des zones présentant un remplissage important de la porosité, principalement par des C-S-H, comme le montre la Figure IV-12. Trois types différents peuvent être distingués par leur différence de contraste en niveaux de gris, correspondant à une différence de densité. Ces différences sont mises en évidence sur le profil d'évolution de niveau de gris (NG) présenté en Figure IV-13. Le profil suit le tracé de la ligne jaune sur l'image MEB, en partant du grain de ciment (S), en direction du grain de laitier (L). Une densité plus faible est observée pour les produits internes (Ip) concentrés aux abords des grains de silicates de calcium, à l'intérieur du contour initial du grain délimité par les lignes rouges. A l'extérieur de la bordure initiale du grain de silicate de calcium, l'augmentation du

NG indique une densité supérieure de C-S-H. En s'éloignant, on remarque une variation nette du niveau de gris moyen, marquant un changement dans la densité du produit. Cette variation semble aller toujours dans la même direction, à savoir, du plus dense à la périphérie initiale des grains de silicates de calcium au moins dense en s'éloignant vers l'extérieur. En périphérie des grains de laitier/phases alumino-ferriques, les C-S-H montrent également une densité plus faible. De fait, ce gradient de densité semble traduire une direction principale de croissance vers l'extérieur des grains de ciment, et une contribution moins importante du laitier et des phases aluminates par rapport aux phases silicatées (C_3S principalement), à 24 heures.

Par ailleurs, la dissolution du ciment est nettement visible. Les grains de dimensions inférieures à $5\mu\text{m}$ ont totalement réagi. A l'inverse, les grains de laitier semblent n'avoir que très peu réagi.

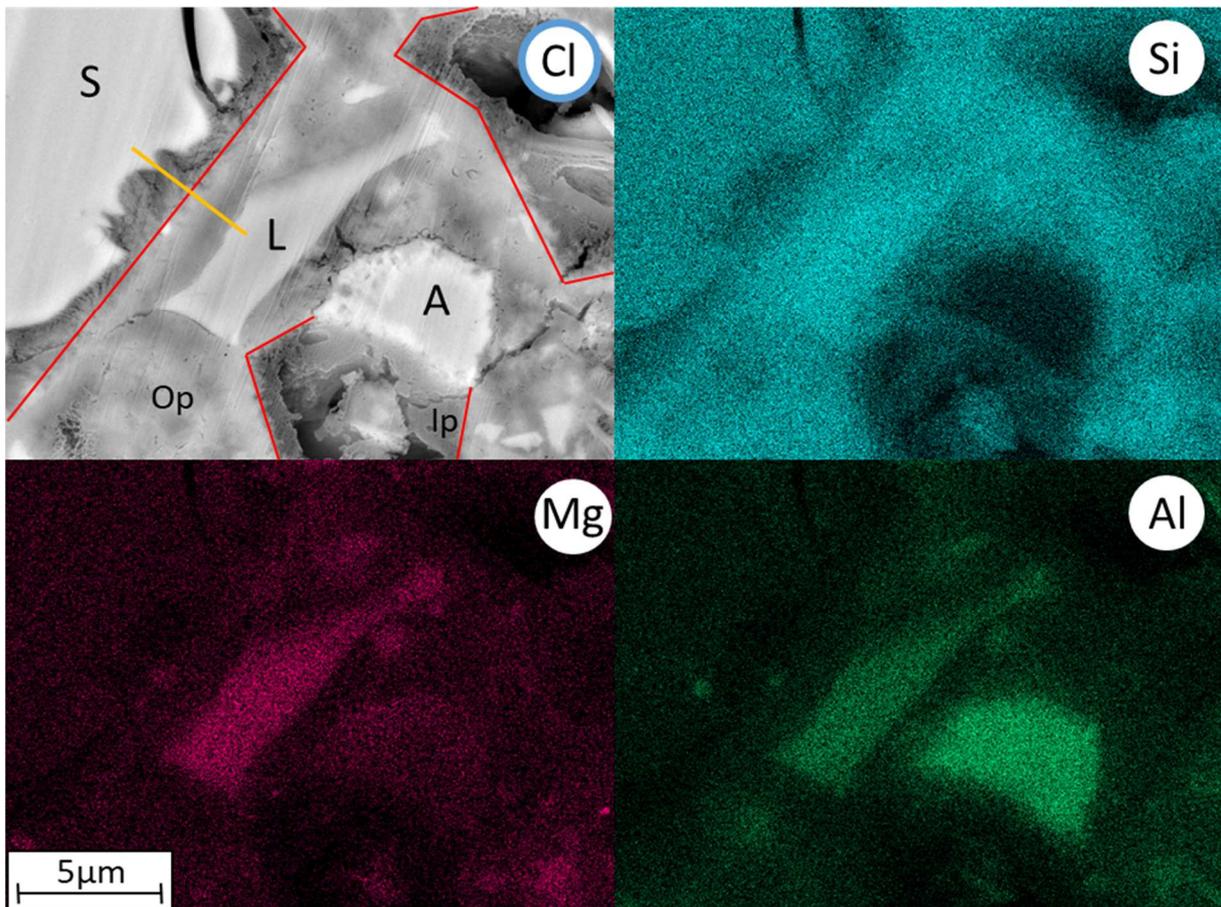


Figure IV-12 Image S70Cl1 à 24h. Zone dont la porosité est remplie par des C-S-H. On distingue les C-S-H internes (Ip) et externes (Op). Le trait jaune localise le profil de niveau de gris tracé ci-après.

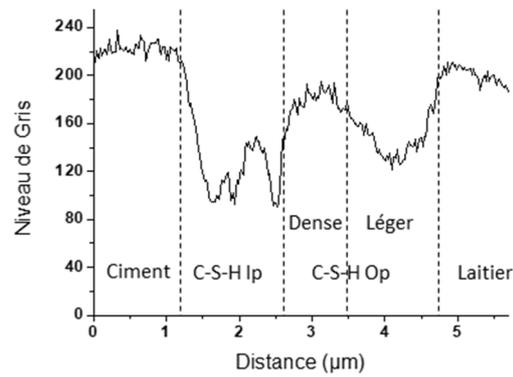


Figure IV-13 Evolution du niveau de gris suivant le profil de l'échantillon S70Cl1 à 24 heures.

On peut comparer les morphologies des C-S-H Ip entre les échantillons avec et sans chlorures à partir des Figure IV-12 et Figure IV-14. On distingue une porosité nettement inférieure de C-S-H Ip dans l'échantillon S70. Une hypothèse de modification de morphologie des C-S-H en présence de chlorure de calcium a été développée par Juenger et al[5]. D'après les auteurs, la présence de chlorure de calcium tend à flocculer les particules colloïdales hydrophiles. Cet effet toucherait principalement les C-S-H Ip et aurait pour effet de permettre une meilleure diffusion de l'eau et des ions, accélérant la réaction avec les surfaces anhydres. L'image MEB de la Figure IV-12 semble représenter cet aspect, mais on ne détecte pas la présence de chlorures par EDS. Néanmoins, on montre dans le chapitre 5 (V.2.3.2) de ce manuscrit qu'après 24 heures de réaction, les chlorures sont presque totalement fixés dans les AFm. L'action catalytique des chlorures sur la morphologie de C-S-H se déroulerait avant la fin de la formation des chloro-AFm.

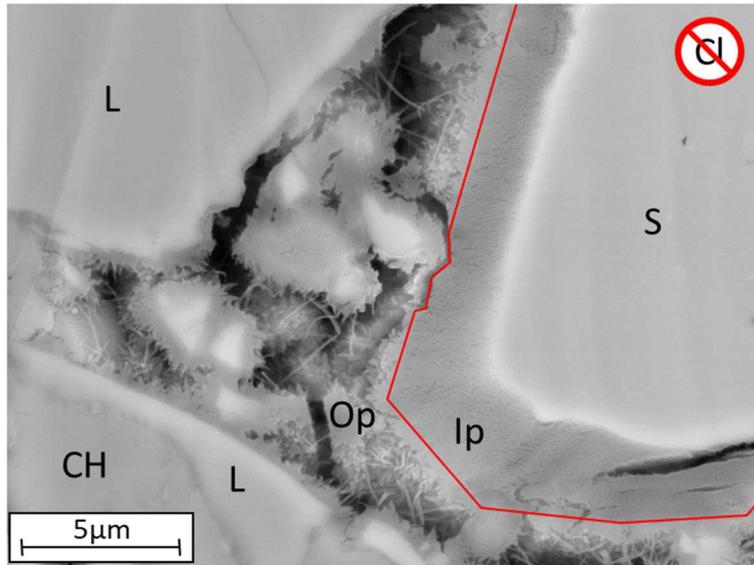


Figure IV-14 Image S70 à 24h. Zoom sur C-S-H

IV.3.2 Observations à 48h de réaction

La Figure IV-15 Images S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) à 48h de réaction montre des images représentatives (plusieurs zones observées) des systèmes S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) après 2 jours de réaction. Le label AF présent sur l'image d) correspond à une phase contenant de l'aluminium et du fer (type C_4AF).

Le remplissage de la porosité par des C-S-H est visiblement plus important dans l'échantillon S70Cl1 que dans l'échantillon S70. Ce surplus de formation de C-S-H semble issu de la réaction du laitier. En effet, dans l'échantillon accéléré (d), des surfaces de laitier montrant une attaque importante ont été observées. Par ailleurs, la présence d'AFm représente à nouveau la principale différence avec l'échantillon sans CaCl_2 . Néanmoins, on ne distingue pas d'évolution particulière de la quantité des aluminates de calcium hydratés depuis les 24 heures de réaction. Le paramètre responsable de l'augmentation des performances mécaniques entre 1 et 2 jours semble donc être l'accélération du taux de réaction du laitier et la formation supplémentaire de C-S-H.

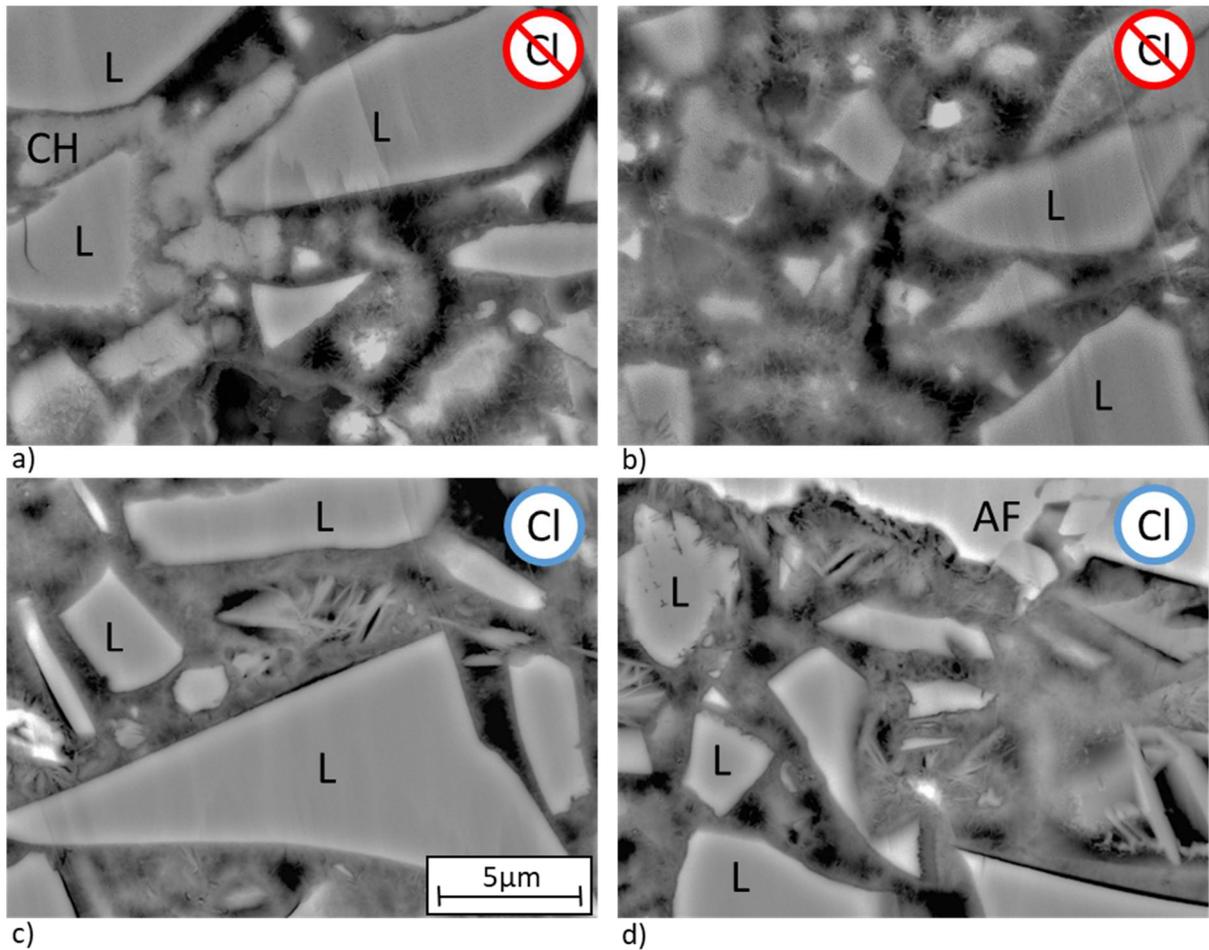


Figure IV-15 Images S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) à 48h de réaction

L'image est reprise et présentée avec les cartographies EDS associées en Figure IV-16, où on s'intéresse aux phases aluminates hydratées. On peut distinguer deux sources d'aluminium (cartographie jaune), en haut, le grain de C_4AF et au centre, partie basse, un petit grain. En localisant les sulfates (cartographie verte) et les chlorures (rouge), on s'aperçoit d'une part que les deux anions ne se mélangent pas. D'autre part, les sulfates semblent situés en bordure proche des surfaces de phases aluminates, alors que les chlorures se concentrent dans une forme de deuxième couche, ou plus loin dans la porosité. Cette distribution pourrait provenir de l'ordre chronologique de la formation des aluminates hydratés, à savoir, ettringite puis AFm. Enfin, alors que les chlorures sont concentrés dans les AFm, on détecte des sulfates répartis de façon variable dans l'ensemble de la microstructure hydratée.

Conséquences microstructurales de l'ajout de CaCl_2 sur l'hydratation

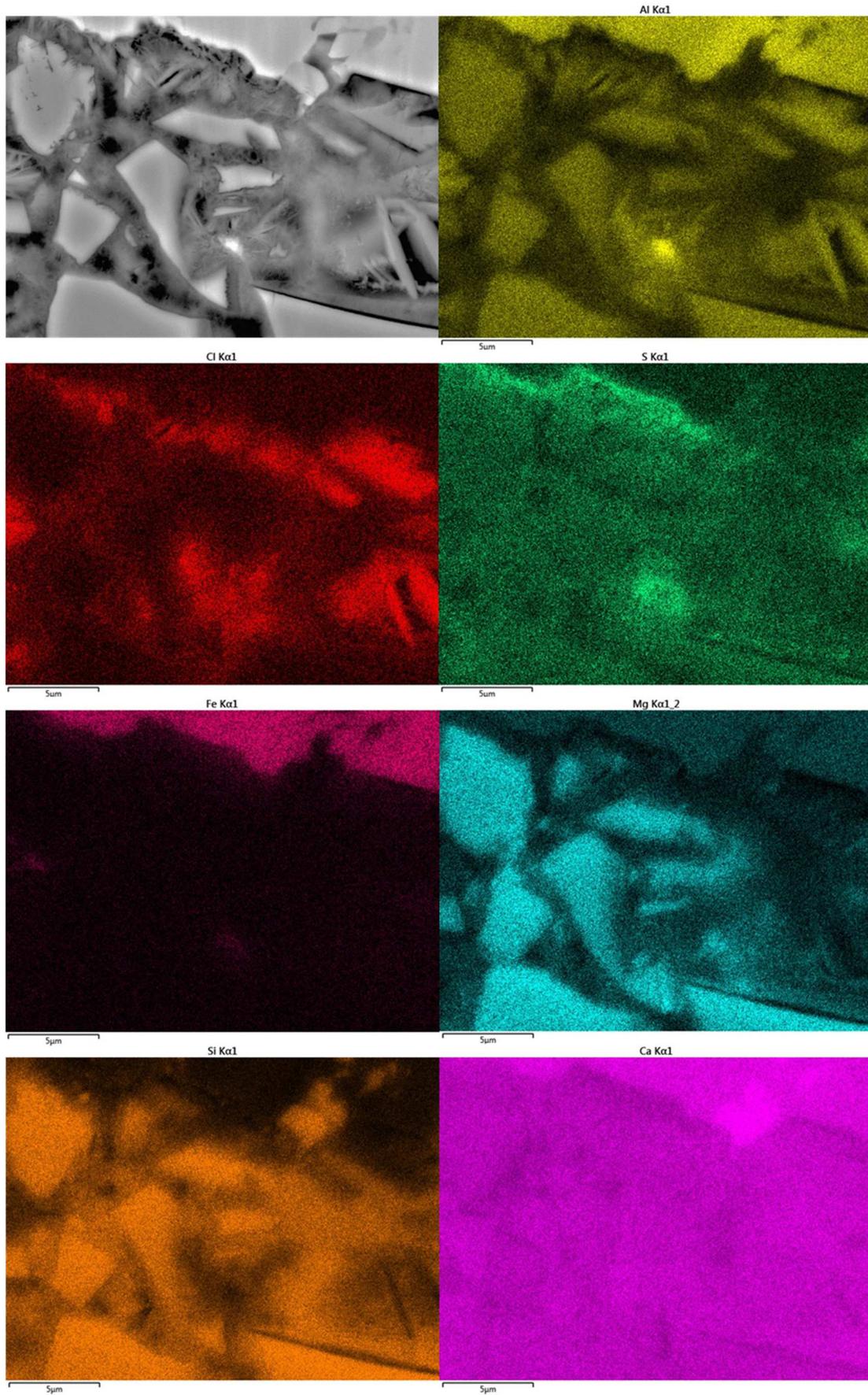


Figure IV-16 Image S70C11 à 48h de réaction avec cartographies EDS associées

IV.3.3 Observations à 7 jours de réaction

La Figure IV-17 présente la microstructure de systèmes S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) après 7 jours de réaction. On remarque que la répartition et l'aspect des C-S-H est comparable entre les deux systèmes. Cependant, la quantité d'AFm dans l'échantillon S70Cl1 est nettement supérieure (entourés en jaune).

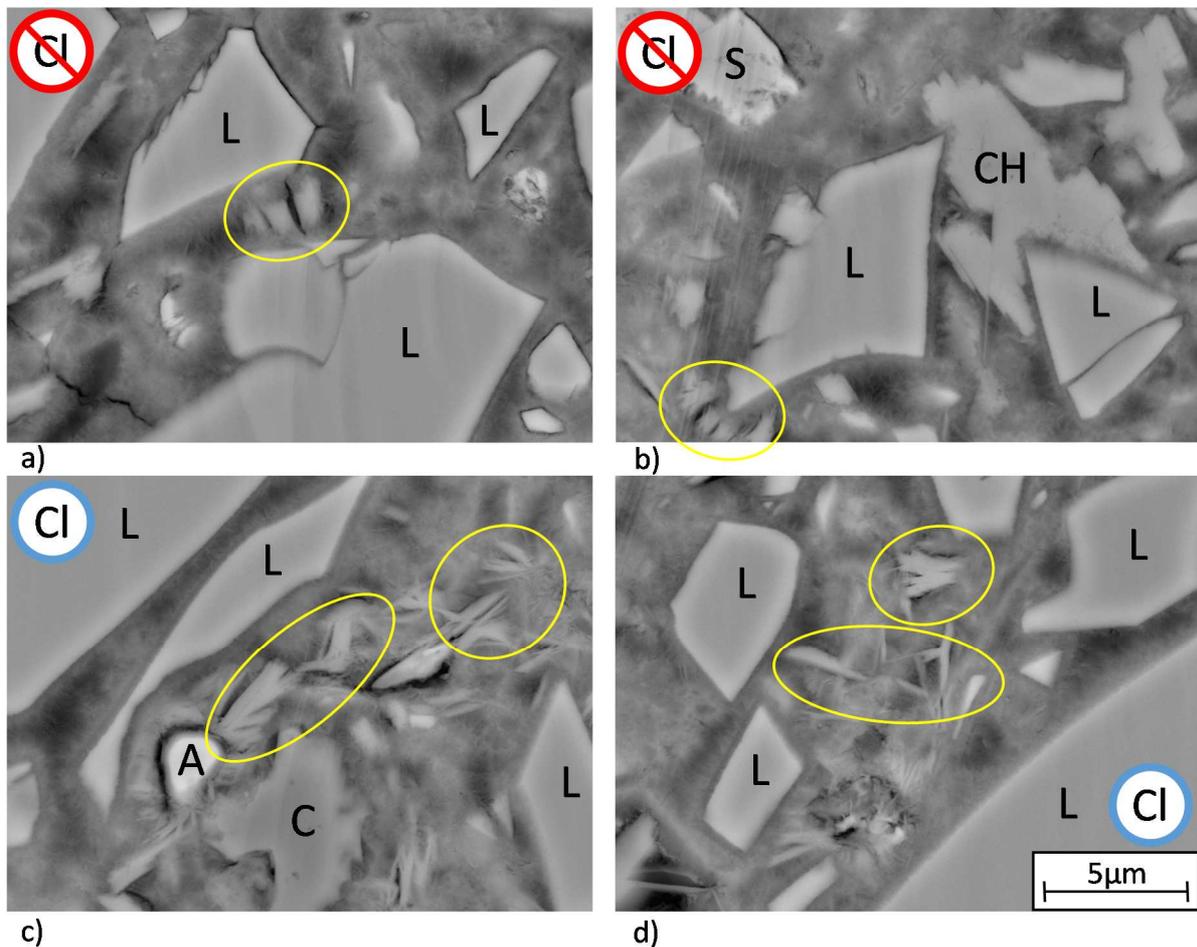


Figure IV-17 Images S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) à 7 jours de réaction. Les zones entourées en jaune montrent des AFm

Par ailleurs, la réaction du laitier est désormais identifiable visuellement. On peut distinguer les couronnes autour des grains représentant leur surface initiale. De l'image d), un grain a été isolé en Figure IV-18. On peut distinguer les C-S-H internes (I_p) contenus dans le contour initial du

grain ainsi que des C-S-H externes (Op) qui sont orientés perpendiculairement à la surface et différents des amas de C-S-H formés dans la porosité.

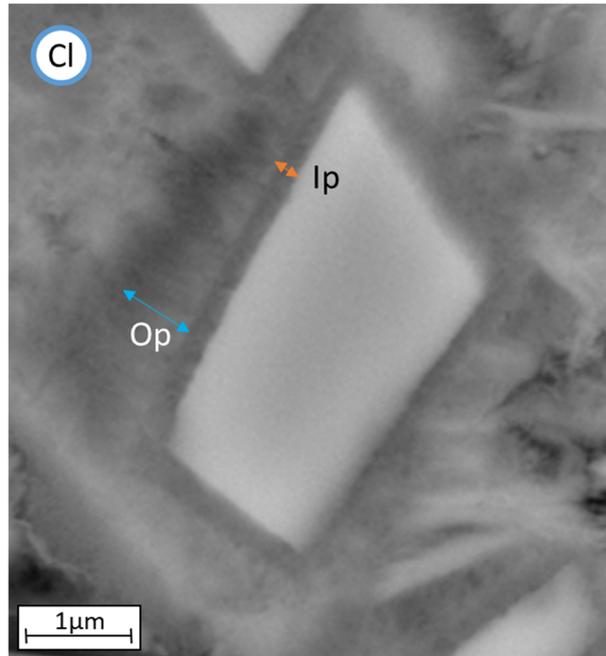


Figure IV-18 Image S70ClI à 7 jours de réaction. Zoom sur Laitier et C-S-H Ip et Op

IV.3.4 Apports de l'EDS sur l'analyse de l'effet du CaCl_2 sur la composition des C-S-H et AFm

IV.3.4.1 Composition des C-S-H

- A 24h de réaction

Afin d'obtenir des informations sur les C-S-H, indétectables par DRX du fait de la superposition du signal avec celui du laitier et ayant une structure cristalline désordonnée, des séries de pointés EDS ont été réalisées en se focalisant sur les zones riches en hydrates contenant du calcium et du silicium. La Figure IV-19 place les compositions moyennes selon les ratios élémentaires Al/Ca et Si/Ca. Les cercles sur les graphiques correspondent à des compositions moyennes de C-S-H issues de travaux de Rossen sur des matrices ciment et ciment composé [6], [7] et adaptables sur les matrices de cette étude. Les ratios correspondant à la composition

de phases spécifiques sont identifiés et marqués par des flèches. Le chemin entre ces points et la zone de C-S-H « purs » indique un mélange de plusieurs phases dans le volume de détection.

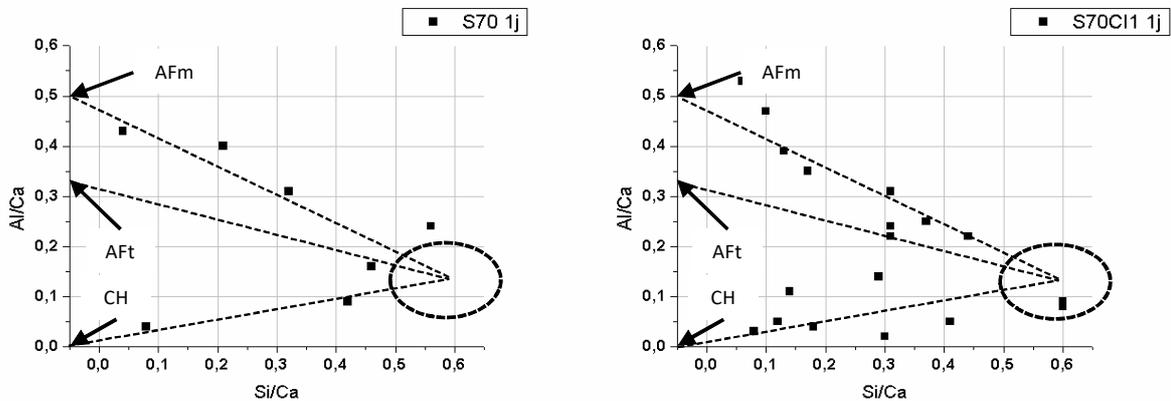


Figure IV-19 Ratios Al/Ca et Si/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 1j. La surface du cercle représente une composition moyenne de C-S-H purs

Ces résultats montrent des compositions d'hydrates très variables, ce qui illustre l'imprécision de la mesure à ce niveau de réaction. De plus, des parties anhydres ont probablement contribué à polluer les analyses. De fait, il n'a pas été possible d'isoler des C-S-H dans la matrice S70. Cependant, on peut retrouver des compositions qui attestent de la présence de phases AFm dont la composition sera précisée par la suite. Dans le système S70Cl1, on peut trouver quelques points rentrant dans la gamme de composition sélectionnée pour représenter les C-S-H. On peut remarquer que l'inclusion d'aluminium est relativement faible avec un ratio Al/Ca inférieur à 0,1. Les autres pointés montrent la présence d'ettringite, d'AFm et de portlandite, mêlés avec les C-S-H.

Rappelons que la méthode est difficilement employable à de jeunes échéances, comme c'est principalement le cas ici à 24 heures de réaction, du fait de la faible quantité de produits d'hydratation formés vis-à-vis de la taille de la poire électronique induite par la tension de 15KeV du faisceau du MEB (estimée à $2\mu\text{m}$ de largeur). En effet, seules des épaisseurs de C-S-H de l'ordre de quelques centaines de nanomètres ont été observées sur l'échantillon S70.

- A 48h de réaction

De la même façon que pour l'échéance précédente, des pointés EDS concentrés sur les C-S-H sont tracés en fonction de divers ratios atomiques afin de caractériser leurs compositions. Les résultats des systèmes avec et sans CaCl_2 sont comparés.

La Figure IV-20 présente la répartition des analyses EDS en fonction de leur rapport Al/Ca versus Si/Ca. On peut voir que plusieurs valeurs des 2 échantillons se situent dans la zone de C-S-H purs. Ces informations permettent notamment de montrer que la densité de C-S-H a considérablement augmentée depuis la première journée de réaction puisqu'il a été possible de contenir des zones d'analyses (poire d'interaction électronique) composés principalement de C-S-H. Par ailleurs, la composition des deux formules semble relativement proche avec un Al/Ca autour de 0,1. En s'intéressant aux phases « diluées », on peut remarquer une présence plus importante d'AFm et d'ettringite dans les zones analysées de l'échantillon accéléré, alors qu'on trouve plus de portlandite dans le système S70.

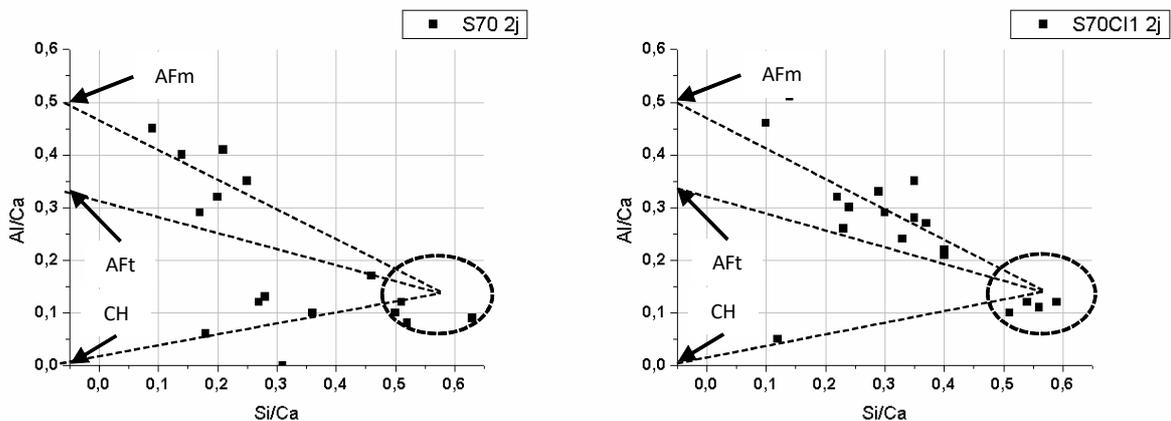


Figure IV-20 Ratios Al/Ca et Si/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 2j. La surface du cercle représente une composition moyenne de C-S-H purs

- A 7 jours de réaction

La composition des C-S-H après 7 jours pour les deux mélanges est donnée en Figure IV-21. Indépendamment de la présence de CaCl_2 , la composition reste relativement similaire dans les deux échantillons. De plus elle se montre stable sur les 7 jours d'hydratation suivis.

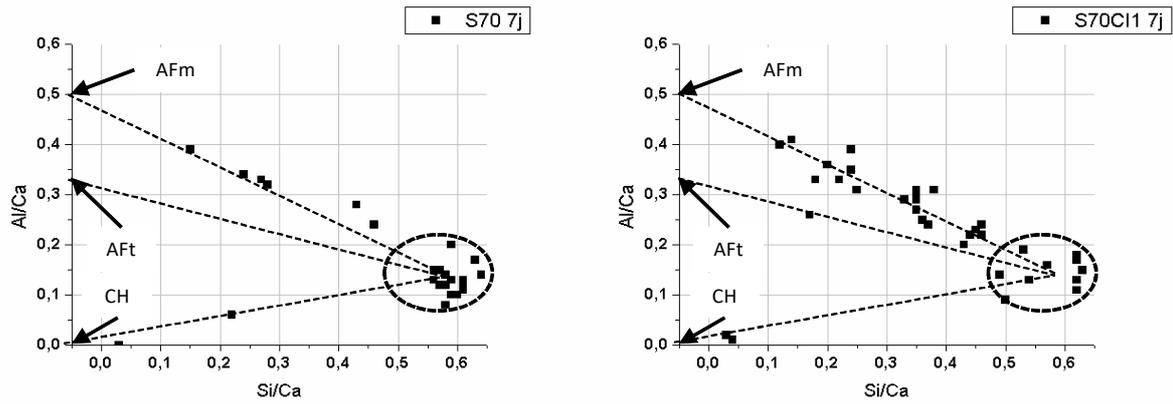


Figure IV-21 Ratios Si/Ca et Al/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 7j. Les lignes se rejoignent sur une composition moyenne de C-A-S-H pur

IV.3.4.2 Composition des AFm

A 24h de réaction

Les graphiques de la Figure IV-22 présentent les mêmes pointés et les traçant par leur ratio S/Ca en fonction du ratio Al/Ca . Cette représentation permet de préciser la composition des AFm, dont les ratios caractéristiques sont indiqués par des flèches. L'ettringite est repérée, ainsi que les monosulfoaluminates (Ms). La dernière flèche correspondant à un ratio attribuable aux monocarboaluminates (Mc) et aux sels de Friedel (FS), mais également aux hémicarboaluminates. Les lignes convergent vers une composition de C-S-H/portlandite.

Sur le graphique correspondant au mélange S70, les points sont principalement inclus dans la surface formée par les points C-S-H, Ms et Mc/FS. Ceci indique la présence des différentes phases au sein du volume analysé. On peut néanmoins remarquer une composition moyenne plus proche des AFm non sulfatés, de type mono/hémi-carbonates. En effet, les zones présentant ettringite et monosulfate étant discernables visuellement (sur les images BSE), elles n'ont pas été sondées. On confirme ici l'assemblage de phases identifié par DRX (Figure IV-11). La formation d'hémicarbonates et monocarbonates est due à la présence de carbonate de calcium dans le CEM I, d'après les travaux de Lothenbach et al [8].

Le graphique présentant les données du système S70Cl1 montre une distribution similaire au système non accéléré. Cependant, on peut distinguer deux populations de points. Une première proche de la zone C-S-H et une seconde autour du ratio $\text{Al}/\text{Ca}=0,3$. L'isolement d'une population autour de la zone de C-S-H indique qu'un volume assez important de C-S-H a été

formé pour limiter la présence d'autres phases pour l'analyse EDS. Cette remarque alimente les observations d'une densification plus importante de la microstructure dans le système accéléré.

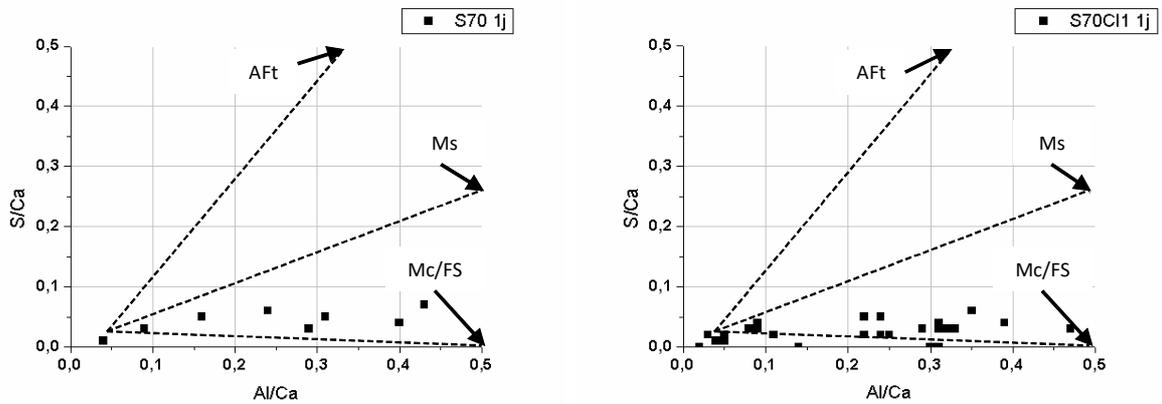


Figure IV-22 Ratios S/Ca et Al/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 1j. Les lignes se rejoignent sur une composition moyenne de C-S-H purs

- A 48h de réaction

En analysant les ratios S/Ca et Al/Ca , présentés en Figure IV-23, on obtient des informations supplémentaires sur la composition des AFm. Dans les deux mélanges, la population des points analysés se situe entre les monosulfoaluminates et les AFm non sulfatés. La répartition des points de l'échantillon S70 semble indiquer une proportion plus importante d'AFm sulfatés que dans l'échantillon accéléré au CaCl_2 . En comparant avec l'échéance précédente, on observe une stabilisation de la composition des AFm dans les deux mélanges.

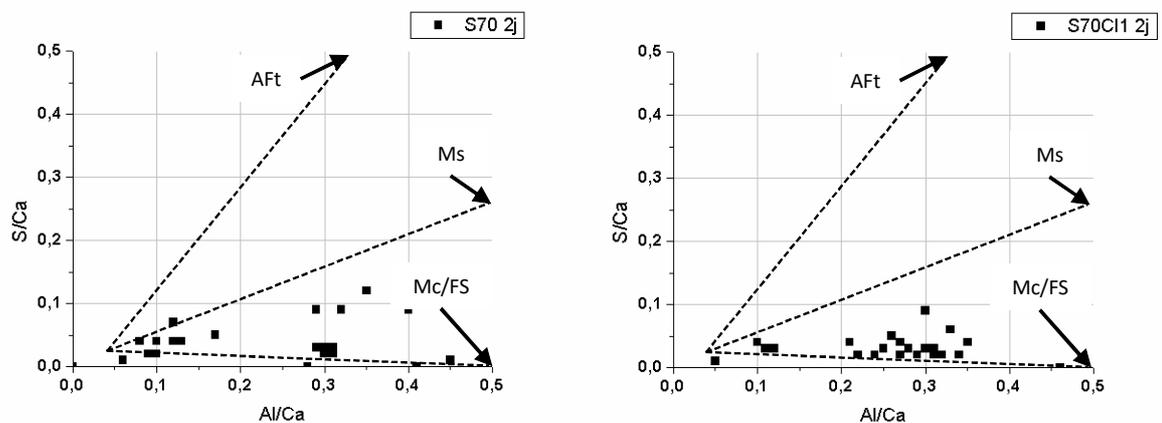


Figure IV-23 Ratios S/Ca et Al/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 2j. Les lignes se rejoignent sur une composition moyenne de C-S-H purs

- A 7 jours de réaction

Comme le montre la Figure IV-24, les AFm présents dans les deux mélanges sont relativement pauvres en sulfates. De plus, on remarque des ratios Al/Ca supérieurs aux ratios correspondants à des AFm basés sur des feuilletés aluminocalciques. On peut expliquer ces valeurs par l'incorporation de magnésium, issu de la réaction du laitier, en substitution du calcium. Cette variation est caractéristique des AFm du type hydrotalcite. Cependant, la présence d'hydrotalcite n'est pas confirmée par DRX. Il est également possible que des zones riches en aluminium puissent former des complexes plus ou moins cristallisés de formule $\text{Al}(\text{OH})_3$ de type gibbsite par exemple. D'une manière générale, ce surplus d'aluminium est significatif de la réaction du laitier. Par ailleurs, la présence de chlorures ne provoque pas de différences significatives au niveau de la mobilisation de l'aluminium.

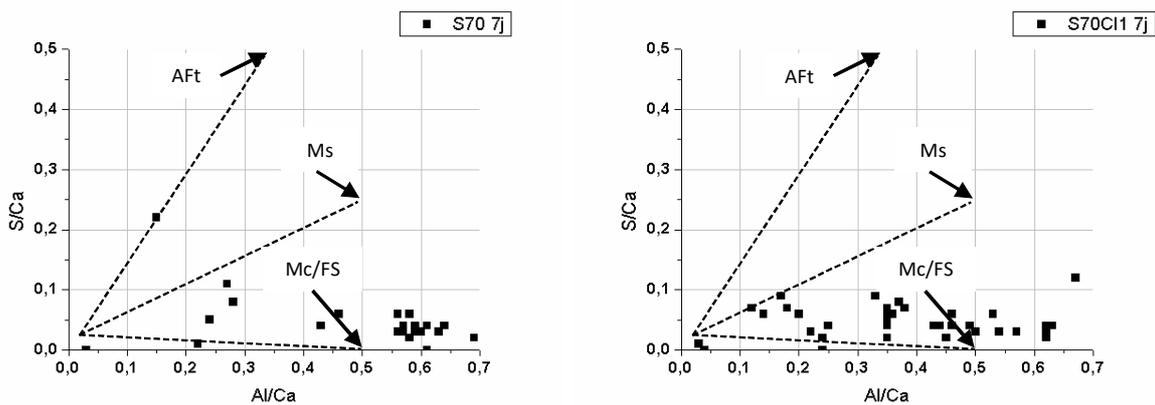


Figure IV-24 Ratios Al/Ca et Si/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 7j. La surface du cercle représente une composition moyenne de C-S-H purs

IV.4 Suivi de l'évolution de la microstructure

Cette partie a pour objectif de caractériser quantitativement l'impact de l'utilisation de chlorure de calcium comme accélérateur d'hydratation. Une étude expérimentale approfondie par couplage de techniques a permis de suivre les quantités de chaque phase spécifiquement et de mesurer le degré de réaction du ciment et du laitier séparément aux différentes échéances observées dans la partie précédente.

IV.4.1 Etude de la formation des produits d'hydratation

IV.4.1.1 Mesures d'eau liée

Avec l'avancement de la réaction d'hydratation, l'eau libre disponible va progressivement être mobilisée pour former des hydrates avec les éléments présents en solution. La mesure de l'eau liée permet d'apprécier l'avancement de l'hydratation des systèmes cimentaires. A partir d'analyses thermogravimétriques, on récupère la perte de masse de l'échantillon à 500°C. Cette valeur correspond à la masse d'eau fixée par la formation de C-A-S-H, d'ettringite, d'AFm et de portlandite. Cependant, la formation de portlandite étant liée à la réaction du ciment et pouvant être partiellement consommée en présence d'additions minérales, il est également intéressant de la découpler des autres phases. En conséquence, on choisit ici de retenir la quantité d'eau liée entre 25°C et 380°C. Les résultats de mesure d'eau liée seront également utilisés lors de la quantification des phases sur les systèmes hydratés afin de normaliser les valeurs par rapport à leur masse initiale anhydre.

La Figure IV-25 présente l'évolution de la quantité d'eau liée entre 1 et 7 jours d'hydratation pour les mélanges S70, Q70 et OPC. On présente ensuite l'impact du chlorure de calcium, par différence entre les valeurs des pâtes avec et sans ajout de sel.

Conséquences microstructurales de l'ajout de CaCl_2 sur l'hydratation

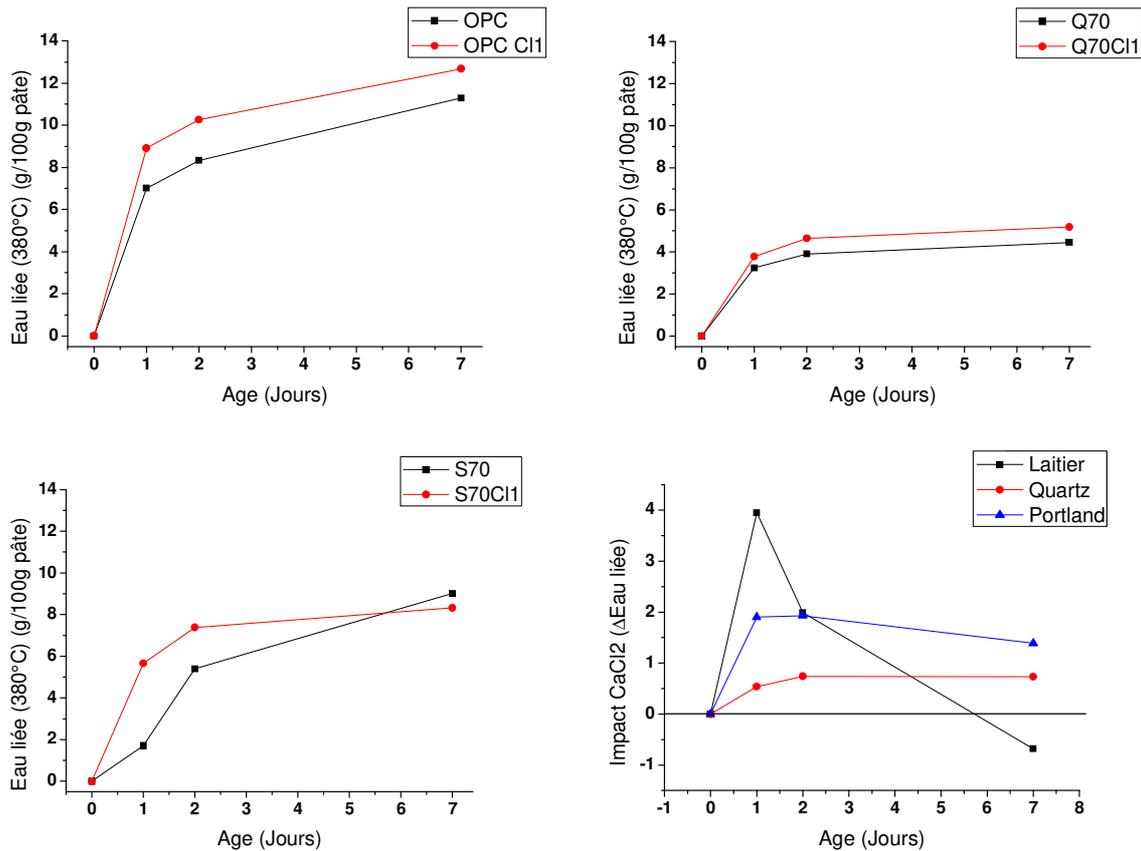


Figure IV-25 Mesures d'eau liée (20-380C) par ATG pour les systèmes S70, Q70 et OPC, avec et sans CaCl_2

Les échantillons OPC et Q70 montrent une phase d'activité intense à très jeune âge, puis une décélération après un jour de réaction sur l'ensemble de la période suivie. Les quantités d'eau liée sont plus faibles dans l'échantillon Q70 en raison de la diminution de la quantité de ciment dans le liant. La proportion d'eau liée par rapport à la quantité de ciment est légèrement supérieure dans l'échantillon Q70, indiquant une réaction plus avancée dans le mélange dilué.

Par ailleurs, l'échantillon S70 montre une accélération croissante sur les deux premiers jours d'hydratation, ce qui induit une augmentation de la formation d'hydrates après 24h. Ensuite, la quantité d'eau liée continue de croître à un rythme plus soutenu mais supérieur aux mélanges sans laitier.

L'ajout de chlorure de calcium amène une augmentation du taux de formation d'hydrates à jeune âge (jusqu'à deux jours au moins) pour tous les systèmes. La cinétique d'hydratation du système S70Cl1 montre désormais une allure comparable aux deux autres mélanges, avec une décélération du taux de formation d'hydrates après le premier jour de réaction.

Le dernier graphique compare l'impact de l'accélérateur dans chaque mélange. A un jour de réaction, l'impact du CaCl_2 est le plus important sur le liant avec du laitier, avant la pâte de ciment et la pâte de ciment dilué. A deux jours de réaction, l'impact du CaCl_2 diminue de façon importante sur le mélange S70 jusqu'à devenir identique pour les pâtes S70 et OPC. Par la suite, l'impact du CaCl_2 continue de diminuer pour le mélange avec laitier jusqu'à devenir légèrement négatif. On observe une faible diminution pour la pâte de ciment et un palier pour le mélange Q70.

En normalisant l'impact du CaCl_2 sur la part de ciment des mélanges, comme illustré sur la Figure IV-26, on peut remarquer une allure comparable pour les systèmes OPC et Q70, traduisant un impact négligeable du quartz sur l'action du CaCl_2 . Ce dernier agirait donc uniquement sur la fraction de ciment présente dans le mélange. A l'inverse, la courbe du mélange S70 montre une affinité importante de l'accélérateur avec le laitier avec un impact positif montrant un pic à un jour, puis une diminution de cet impact jusqu'à devenir négatif au bout de sept jours.

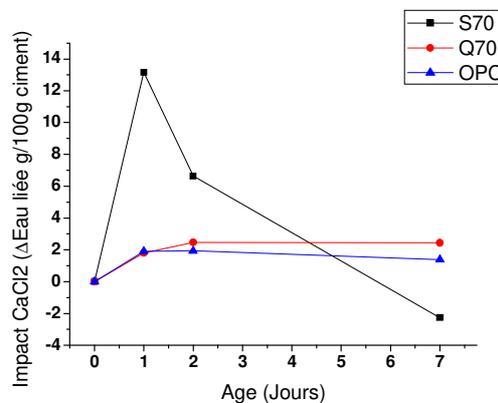


Figure IV-26 Impact du CaCl_2 sur l'eau liée, normalisé sur la part de ciment

Néanmoins, on a montré dans le chapitre précédent que l'activité macroscopique perceptible du laitier ne démarrait pas avant 10 heures de réaction. Des mesures de degré de réaction du laitier présentées plus loin dans ce chapitre permettront de préciser cette période de latence (cf. IV.4.2.3).

IV.4.1.2 Formation de portlandite

Dans les mélanges ciment/laitier, la formation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) est attribuée principalement à la réaction du clinker, de par la libération rapide de calcium en solution. Ensuite, la réaction du laitier tend à consommer une faible proportion de portlandite en formant des C-S-H [9], [10]. Dans cette étude, la formation de portlandite a été suivie par ATG (méthode des tangentes) et par DRX (affinement Rietveld) pour les mélanges S70 et Q70 (Figure IV-27), ainsi que pour les mélanges OPC (Figure IV-28), avec et sans CaCl_2 .

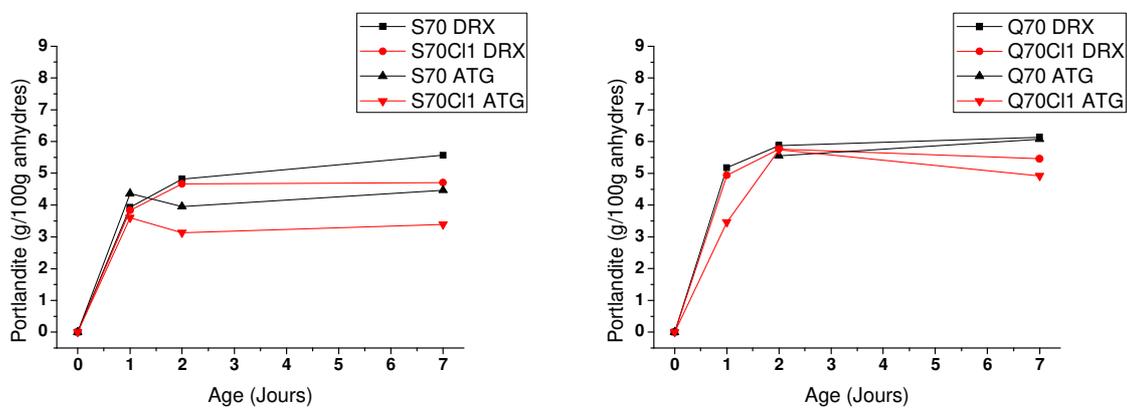


Figure IV-27 Comparaison des mesures de portlandite par DRX et ATG pour les mélanges S70 (gauche) et Q70 (droite) avec et sans CaCl_2

Pour les deux méthodes, les résultats sont du même ordre de grandeur. Les hiérarchies entre mélanges avec et sans accélérateur sont respectées. L'échantillon S70 montre un comportement légèrement différent selon la méthode de mesure, ce qui ne permettra pas de déduire une consommation de portlandite par le laitier. Pour la suite de l'étude, on retiendra les valeurs obtenues par affinement Rietveld.

Les systèmes OPC et OPC Cl1 sont présentés en Figure IV-28. On ne présente que les résultats des mesures par ATG car les résultats DRX se sont montrés incohérents et n'ont pas pu être répliqués. L'échantillon OPC Cl1 présente une formation légèrement supérieure de portlandite à l'échantillon OPC. Cet écart est plus important à 1 et 2 jours et diminue par la suite.

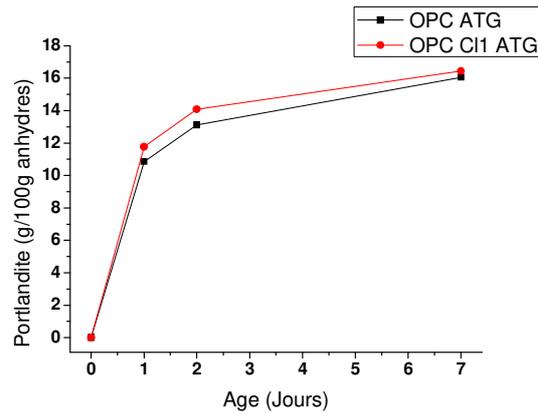


Figure IV-28 Mesures de portlandite par ATG du système OPC avec et sans CaCl_2

La Figure IV-29 présente l'ensemble des résultats sélectionnés plus tôt, normalisés sur la quantité de ciment. La partie de gauche montre l'impact de la substitution de ciment par les additions de laitier ou de quartz. La partie de droite montre l'impact du chlorure de calcium sur les différents mélanges. On peut faire les observations suivantes :

- Dans les pâtes avec laitier ou quartz, la quantité de portlandite formée ramenée à la quantité de ciment initiale est plus importante que dans la pâte de ciment seul. Néanmoins, la pâte Q70 semble atteindre un palier après les premiers jours de réactions, alors que les échantillons S70 et OPC montrent une progression similaire de formation de portlandite.
- Dans les pâtes de ciment brut, l'ajout de chlorure de calcium provoque une légère augmentation de la formation de portlandite. Cet effet est observable sur les trois échéances investiguées.
- Dans les systèmes S et Q70, l'addition de CaCl_2 semble réduire la quantité de portlandite formée par la réaction du ciment dès le premier jour de l'hydratation. De plus, cet effet est du même ordre pour le mélange avec laitier ou quartz.

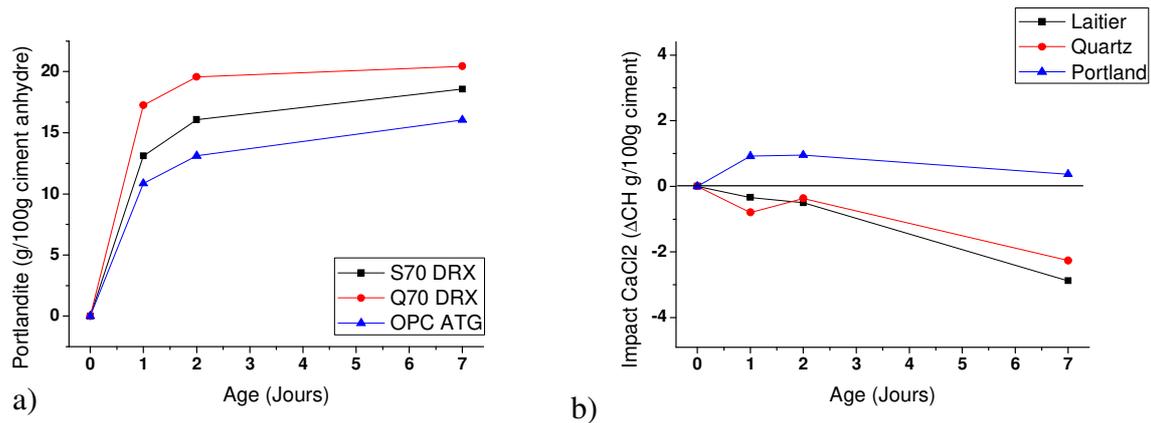


Figure IV-29 Quantification de la portlandite normalisée sur la quantité de ciment (a), Impact de l'ajout de CaCl_2 sur la formation de portlandite sur les différents mélanges (b).

Ces résultats permettent de proposer plusieurs hypothèses sur l'action des chlorures sur l'hydratation de ces systèmes :

- la dilution du ciment par du quartz ou du laitier provoque un taux de réaction du ciment plus important aux jeunes échéances, comme l'ont déjà montré Gutteridge et al.[10], et Lawrence et al. [11]. La formation de portlandite étant due principalement à la réaction du C_3S , on met ici en évidence une réaction plus importante du ciment dans les mélanges où il est dilué (augmentation locale de E/C).
- L'écart de quantité de portlandite formée entre les systèmes S70 et Q70 semble montrer une réaction du laitier, amenant à une mobilisation de calcium plus importante pour la formation de C-A-S-H.
- L'ajout de CaCl_2 dans les systèmes S70 et Q70 semble déstabiliser la portlandite. Or, dans les systèmes « dilués », on observe une formation d'AFm plus importante que dans les pâtes de ciment seul (cf. IV.4.1.4). La formation de chloro-AFm mobiliserait alors du calcium plus rapidement et diminuerait la quantité de portlandite formée. Cette observation a été également faite par Hill et al.[13].

IV.4.1.3 Formation d'ettringite

Dans les ciments portland, la grande réactivité du C_3A peut provoquer des durcissements rapides avec la formation d'aluminates de calcium hydratés (C_4AH_{13} , C_3AH_6). Afin de

mobiliser l'aluminium présent rapidement en solution, des sulfates de calcium sont ajoutés pour former des phases intermédiaires telles que le trisulfoaluminate de calcium hydraté (ettringite). Les sulfates de calcium sont habituellement sous-dosés par rapport à l'aluminium, ce qui entraîne une sous-saturation de la solution par rapport à l'ettringite lorsque les sulfates sont consommés, et la déstabilisation de l'ettringite au profit de monosulfoaluminates et aluminates de calcium. Dans les systèmes riches en aluminium soluble et en sulfates, comme les clinkers sulfoalumineux ou les ciments sursulfatés, la formation d'ettringite peut amener à la prise du liant. Il s'agit donc de réguler l'hydratation du C₃A par tampons successifs au fil de la disponibilité des sulfates.

La formation d'ettringite a été suivie par DRX et affinement Rietveld. La Figure IV-30 présente les résultats pour les mélanges OPC, S70 et Q70, en présence ou non de chlorure de calcium. L'allure des courbes suit les étapes précédemment décrites, à savoir :

- Une période de précipitation d'ettringite, qui se déroule durant la première journée de réaction, due à la dissolution des sulfates de calcium apportés par le ciment.
- Une période de dissolution (entre 1 et 2 jours ici), pendant laquelle les sulfates résiduels sont mobilisés pour former des AFm, à la suite de leur consommation menant à une sous-saturation par rapport à l'ettringite.
- Une période de stabilisation (au-delà de 2 jours), qui va entraîner des alternances dissolution/précipitation au fil de la réaction des aluminates du système.

Conséquences microstructurales de l'ajout de CaCl_2 sur l'hydratation

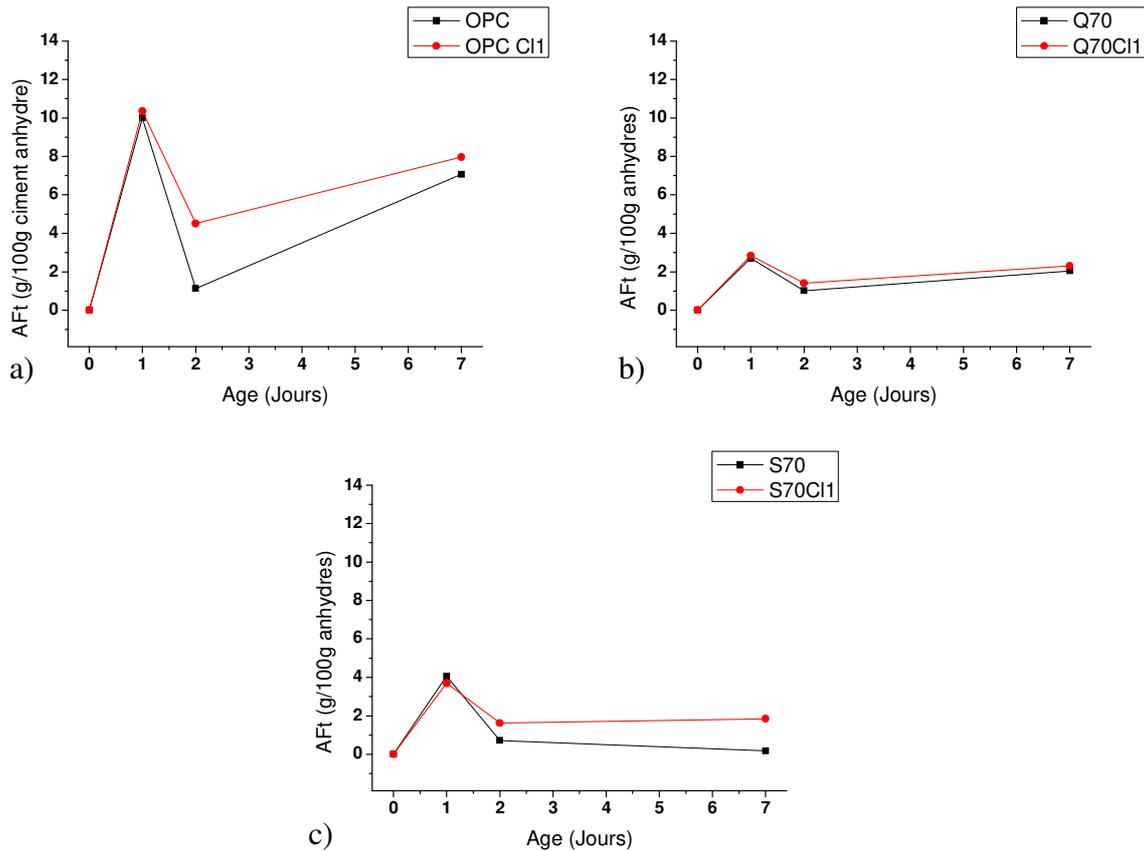


Figure IV-30 Suivi par DRX de la formation d'ettringite dans les systèmes OPC (a), Q70 (b) et S70 (c), avec et sans accélérateur

Dans les systèmes S70 et Q70, il n'y a pas eu de sulfatage additionnel. Le potentiel de formation d'ettringite (par la présence de sulfates) est donc identique entre les deux mélanges. Sur le premier graphique de la Figure IV-31, suivant la formation d'ettringite normalisée sur la quantité de ciment dans les mélanges, on retrouve bien un comportement comparable pour les trois échantillons, et un ordre de grandeur équivalent. On montre ici que la formation de l'ettringite est contrôlée par la quantité de sulfates disponibles.

On peut cependant noter que les deux systèmes sans laitier reforment une petite quantité d'ettringite au-delà 48 heures de réaction, à la différence du mélange S70. Il est possible que la quantité d'aluminium supplémentaire issue de la dissolution du laitier diminue le ratio S/Al dans la solution, promouvant alors la formation d'AFm par rapport à l'ettringite.

En revanche, l'utilisation de chlorure de calcium tend à augmenter la quantité d'ettringite formée après deux jours de réaction, notamment quand les systèmes avec laitier et ciment portland seul. Il sera discuté dans la partie suivante (IV.4.1.4) de l'action des chlorures sur la

formation des AFm, et de la disponibilité supplémentaire de sulfates pouvant amener à une quantité résiduelle d'ettringite.

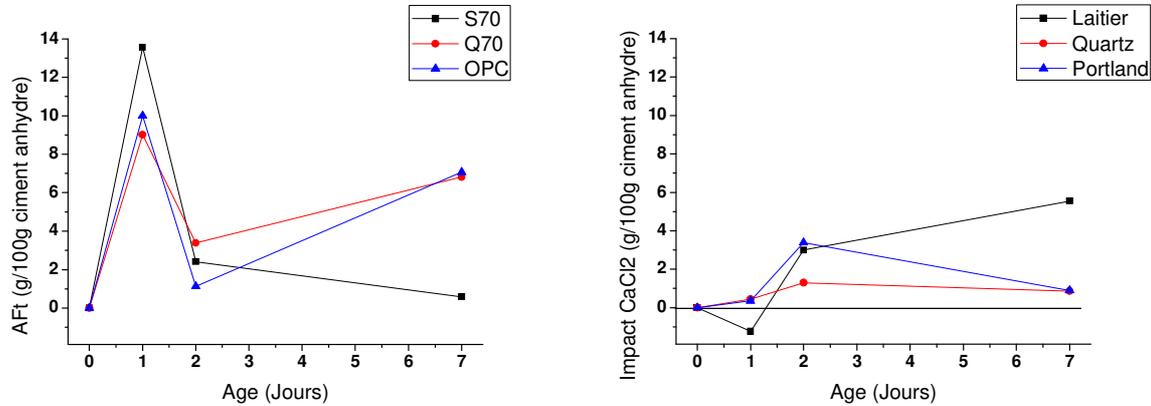


Figure IV-31 Formation d'ettringite normalisée sur la quantité de ciment (gauche) et impact du CaCl_2 (droite)

On observe néanmoins que l'accélération par l'ajout de CaCl_2 ne semble pas avoir d'effet sur la première phase de précipitation. De façon générale, l'ettringite a une cinétique de formation rapide et des mesures intermédiaires sont nécessaires pour situer correctement le pic de formation et l'impact du CaCl_2 . Une campagne de mesures in-situ permettra de confirmer une plus grande quantité d'ettringite formée dans le mélange avec laitier (cf. chapitre 5). L'ajout de CaCl_2 va accélérer la précipitation d'AFt mais semble ici avoir un impact négligeable sur la quantité formée.

IV.4.1.4 Formation d'AFm

Les AFm regroupent une famille de produits d'hydratation composés d'une base structurale formant des feuillettes d'hydroxydes de calcium-aluminium ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6$) chargés positivement, entre lesquels vont venir se lier différents composés anioniques. Ils sont définis comme des hydroxydes doubles lamellaires. Dans les matériaux cimentaires, les composés anioniques vont principalement être des hydroxydes (OH^-), des sulfates (SO_4^{2-}), des carbonates (CO_3^{2-}) et/ou des chlorures (Cl^-). Dans les liants au laitier, ils peuvent représenter jusqu'à 20% de la pâte hydratée [14]. Dans les systèmes cimentaires, les phases AFm se forment à partir de l'arrivée

de l'aluminium en solution, soit par la réaction du ciment (C₃A, C₄AF) ou du laitier, en présence d'anions compatibles. Dans les systèmes sans chlorures, ce sont les phases monosulfate (Kuzelite) et hemicarboaluminate qui ont été identifiées. Dans les mélanges avec CaCl₂, le chloroaluminate (sel de Friedel) est le principal AFm qui se forme. Du point de vue cinétique, ces phases vont apparaître dès lors que la quantité de sulfate dans la solution ne correspond plus à la saturation par rapport à l'ettringite. La période de formation des AFm fait donc suite à celle de l'ettringite. Afin de comparer la formation des AFm entre les différents liants, il a été choisi de cumuler l'ensemble des différentes phases (variables en fonction de l'anion de l'interfeuille). La Figure IV-32 présente la formation totale d'AFm dans les différents échantillons S70 (a), Q70 (b) et OPC (c), ainsi que l'effet du CaCl₂ (d), qui trace l'évolution de l'écart de quantité d'AFm formés entre les mélanges avec et sans accélérateur. Avec l'ajout de chlorure de calcium (courbes rouges), la croissance des AFm est plus importante pour tous les mélanges au cours des deux premiers jours de réaction. Par la suite, cette croissance va avoir tendance à ralentir.

Sans chlorures ajoutés (courbes noires)

On peut remarquer que les trois liants montrent un faible développement d'AFm durant les 24 premières heures de réaction, qui correspond à la période de formation de l'ettringite. L'analyse du mélange S70 (partie a) montre une forte augmentation du taux de formation d'AFm après 1 jour d'hydratation et se prolonge sur la durée du suivi. Dans l'échantillon OPC (partie c), le taux de formation des AFm, représenté par la pente de la courbe noire, est constant durant les 7 jours suivis. Comparativement, le taux de formation des AFm dans l'échantillon Q70 (partie b) diminue après 48h de réaction, ce qui peut être dû à la quantité réduite de ciment portland, et donc de sulfates et d'aluminates dans le mélange.

Après 2 jours de réaction, le système S70 a formé trois fois plus d'AFm que le système OPC. Si on ramène la valeur par rapport à la quantité de ciment du liant, on arrive à une formation d'AFm dix fois supérieure pour le mélange contenant du laitier.

Avec chlorures ajoutés (courbes rouges)

Le système S70Cl1 (partie a) montre la plus forte croissance pour chaque échéance mesurée. La courbe de l'échantillon Q70Cl1 (b) montre une croissance supérieure à OPC Cl1(c) sur le

premier jour de réaction. Ceci amène à penser que les phases aluminates du ciment atteignent un degré de réaction supérieur dans le système dilué. L'augmentation de quantité d'AFm formée dans l'échantillon Q70 par rapport au ciment portland résulterait des effets physiques de dilution et de nucléation hétérogène apportés par le filler.

Le dernier graphique (d) montre l'impact de l'ajout de l'accélérateur sur chaque système. L'échantillon S70 subit une progression cinq fois supérieure à celle des deux autres. Par ailleurs, l'effet du CaCl_2 est supérieur dans le système Q70 (rouge) au système OPC (bleu), ce qui suppose une interaction dilution/chlorures. Enfin, seul le ciment subit un impact négatif de la présence des chlorures après 7 jours d'hydratation.

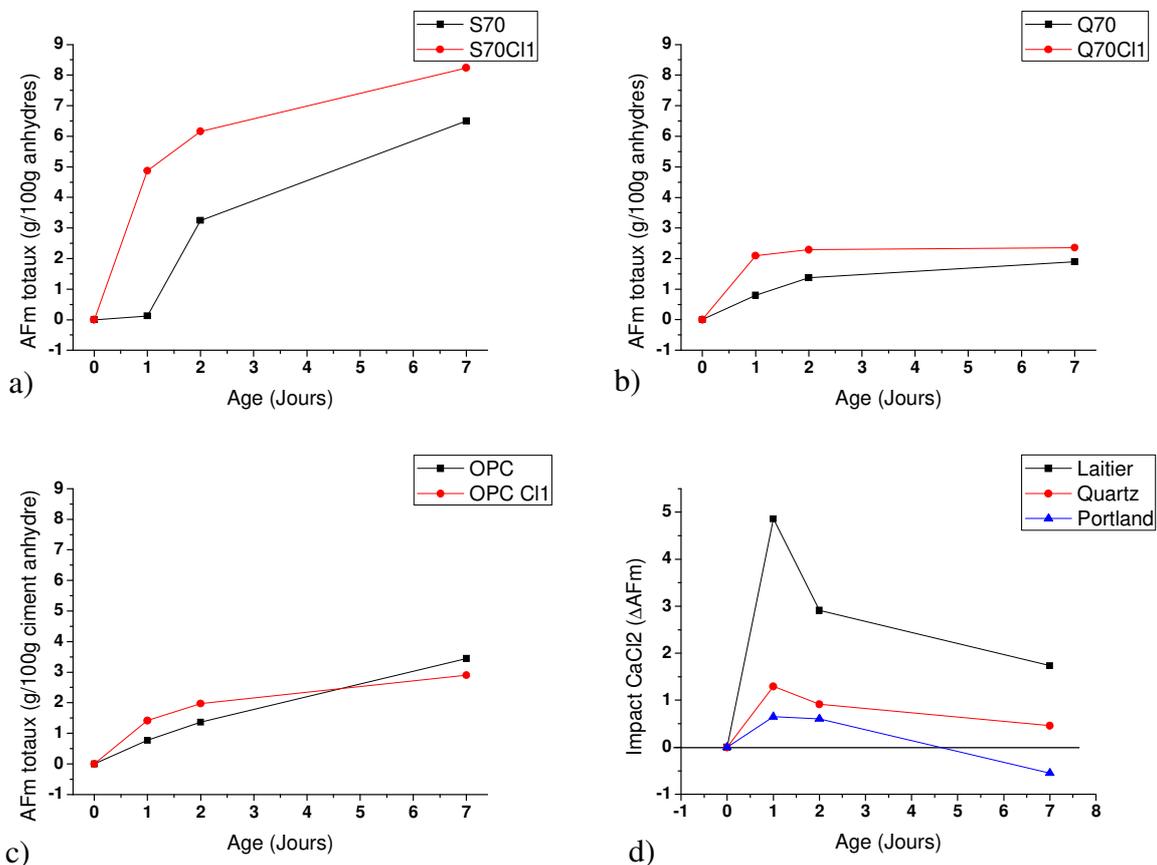


Figure IV-32 Suivi par DRX de la formation d'AFm pour les mélanges S70, Q70 et OPC, avec et sans CaCl_2

Une normalisation de la quantité d'AFm formée par rapport à la quantité de ciment dans les différents échantillons est tracée sur la Figure IV-33. Cette figure illustre un impact très faible sur la formation d'AFm dans la pâte de ciment seul. A l'inverse, la présence de chlorures

provoque une augmentation dans les deux systèmes dilués. L'échantillon contenant du laitier montre la plus forte progression de formation d'AFm, avec un pic après la première journée d'hydratation.

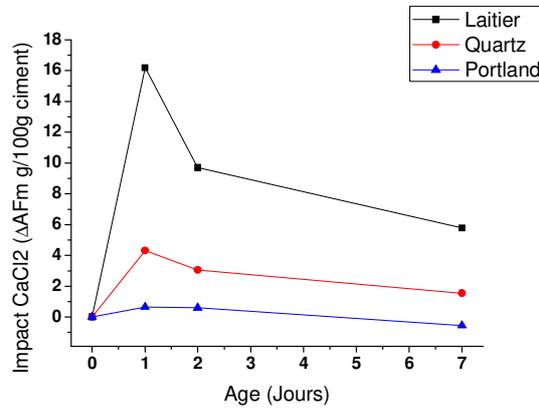


Figure IV-33 Impact du CaCl_2 sur les systèmes S70, Q70 et OPC, normalisé sur la quantité de ciment dans les mélanges

A partir de ces résultats, on peut remarquer deux types d'actions du chlorure de calcium sur les mélanges riches en laitier :

- Le premier effet porte sur l'augmentation du taux de réaction du ciment dans un environnement dilué, qui mène à une formation d'AFm plus importante.
- Par ailleurs, l'effet du CaCl_2 devient plus important encore en présence de laitier, ce qui semble montrer une contribution directe de ce dernier et donc un impact sur sa réactivité.

IV.4.1.5 Formation de C-S-H

Considérations métrologiques

Le suivi des C-S-H a été obtenu indirectement à partir des résultats des affinements Rietveld pour les échantillons OPC et Q70. Les valeurs présentées dans la Figure IV-34 représentent la fraction amorphe de l'échantillon hydraté à l'échéance considérée.

La similitude des signaux des C-S-H et du laitier n'a pas permis leur découplage par DRX. Des résultats pour les systèmes S70 seront obtenus en découplant le laitier anhydre des C-S-H à

partir des mesures de degré de réaction du laitier obtenus par analyse d'images MEB et présentés dans la partie IV.4.2.3. La quantité de laitier anhydre résiduelle est soustraite à la fraction amorphe totale, le résidu est considéré comme C-S-H.

Résultats

L'analyse de la pâte de ciment (a) montre une croissance continue de la courbe noire durant les deux premiers jours de réaction, indiquant une formation de C-S-H continue, suivi d'un ralentissement important. Du point de vue de l'hydratation globale, ce changement de cinétique est attribué au passage à la période de diffusion. Il semblerait que l'ajout de CaCl₂ (courbe rouge) accélère légèrement la formation des C-S-H avant la période de diffusion, avec une action plus marquée pendant la première journée d'hydratation. L'effet de l'accélérateur reste néanmoins modéré sur la période de suivi et assez modeste par rapport aux écarts expérimentaux dus à la méthode. Dans l'échantillon de ciment dilué avec le quartz (b), la courbe présente une allure similaire à l'échantillon OPC. De plus, l'ajout de CaCl₂ donne des effets comparables à ceux décrits précédemment. Un effet de la dilution est observable, puisqu'une quantité supérieure de C-S-H est formée par rapport à la fraction de ciment dans la pâte (le mélange Q70 contient -70% de ciment par rapport à OPC, alors que la quantité de C-S-H n'est divisée que par 2). On peut remarquer que l'effet de l'accélérateur est du même ordre de grandeur dans les deux échantillons.

L'échantillon S70 (c) montre une croissance de la quantité de C-S-H formés relativement constante (courbe noire) au fil de la réaction, avec une décélération à partir de deux jours. Cependant, dès le premier jour de réaction, la croissance reste supérieure au mélange Q70, et traduit la contribution de l'hydratation du laitier, avec une formation de C-S-H plus soutenue que pour Q70. Par la suite, l'hydratation du laitier montre une croissance plus élevée que le ciment seul. En analysant l'effet du CaCl₂ (courbe rouge), on peut remarquer un comportement en deux temps, avec un effet positif sur les deux premiers jours de réaction, puis un effet négatif, avec une quantité de C-S-H formés après sept jours inférieure au mélange non accéléré.

Conséquences microstructurales de l'ajout de CaCl_2 sur l'hydratation

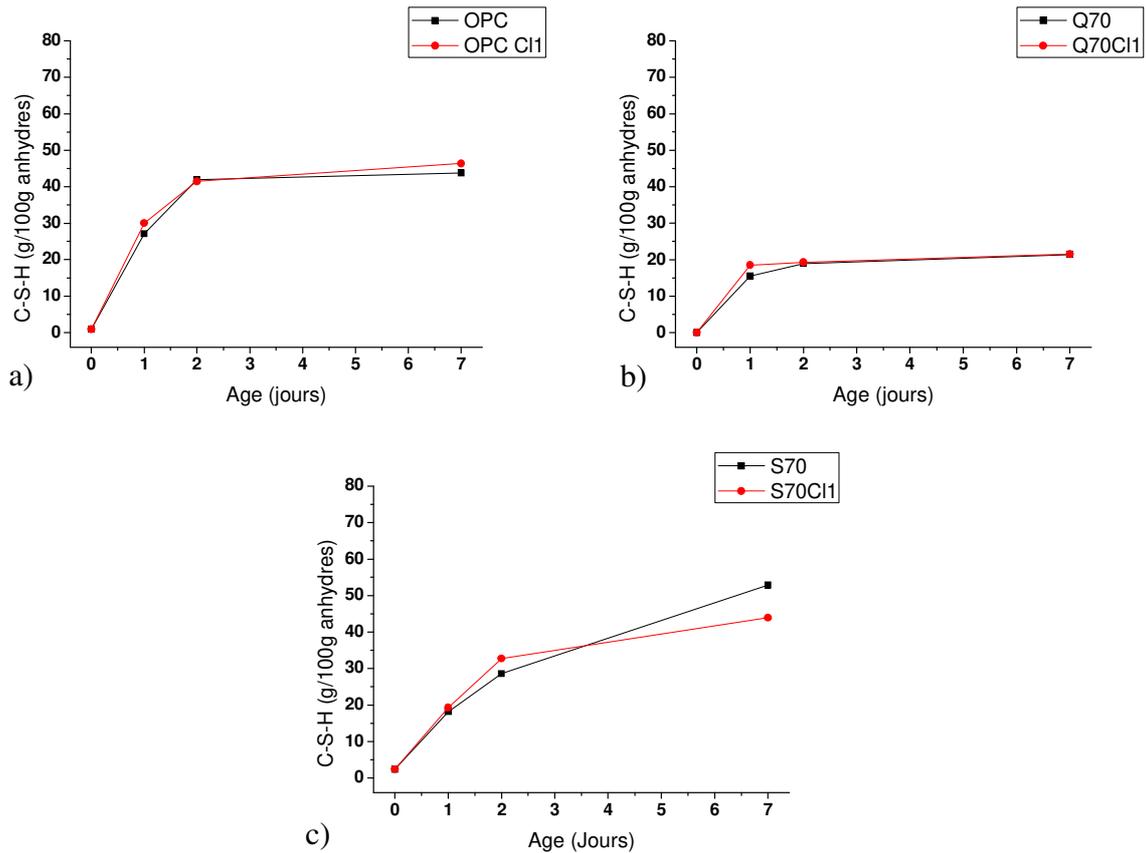


Figure IV-34 Suivi des C-S-H pour les mélanges OPC (a), Q70 (b) et S70 (c) avec et sans CaCl_2

IV.4.1.6 Bilan de l'impact du CaCl_2 sur la formation des phases hydratées

On peut résumer les observations principales issues des résultats présentés dans cette partie à travers les points suivants :

- L'ajout de chlorure de calcium va avoir un effet principalement sur la formation des phases AFm et C-S-H, en augmentant les quantités formées à échéance comparable.
- Les effets du CaCl_2 ne sont pas constants au fil de l'hydratation. L'action est surtout positive jusqu'à 2 jours de réaction. Ensuite, on observe une réduction importante de l'effet pour les AFm et les C-S-H.
- Dans tous les systèmes, l'ajout de CaCl_2 ne montre que très peu d'impact sur la formation de la portlandite.
- Concernant l'ettringite, l'échéance à 24 heures ne permet pas de mettre en évidence un effet accélérateur du chlorure de calcium, la phase principale de formation se déroulant

avant. Cependant, on peut observer une quantité d'ettringite plus importante aux échéances ultérieures en présence de CaCl₂.

- Pour l'ensemble des phases étudiées, l'effet de l'ajout de l'accélérateur est le plus intense autour de 24 heures. Par la suite, l'intensité de l'effet diminue, jusqu'à devenir parfois négatif (par exemple : Figure IV-32 d), Figure IV-34 c).

IV.4.2 Etude des phases anhydres

IV.4.2.1 Degré de réaction du ciment

IV.4.2.1.1 Suivi du Clinker

La consommation du clinker a été suivie à partir de mesures de diffraction X sur des échantillons séchés et quantifiée par affinement Rietveld. Les résultats présentés dans la Figure IV-35 montrent l'évolution du degré de réaction du clinker, obtenu en totalisant l'évolution des phases C₃S, C₂S, C₃A et C₄AF au cours de l'hydratation.

Dans la pâte de ciment seul OPC (a), on observe une réaction importante sur le premier jour d'hydratation avec 44% du clinker ayant réagi, suivi d'une décélération pendant la deuxième journée et d'une progression encore ralentie par la suite pour atteindre 67% à sept jours. L'ajout de CaCl₂ provoque une légère croissance de la consommation du clinker. Après sept jours de réaction, l'impact du sel chloré (courbe rouge) est difficilement discernable. Dans l'échantillon de ciment dilué Q70 (b), l'avancement de la consommation du clinker suit une tendance comparable à l'échantillon de ciment. Cependant, on observe un degré de réaction plus élevé (+20% à un jour), qui met en évidence les effets de la dilution du ciment par un filler inerte sur l'augmentation de sa réactivité (pour rappel, l'augmentation locale du rapport E/C et l'apport de nucléation supplémentaire), comme l'ont montré Lawrence et al.[12]. Par ailleurs, l'ajout de chlorure de calcium montre un effet plus important après 24 heures, avant que les courbes ne se rattrapent par la suite. En comparaison, le mélange contenant du laitier (c) montre un effet de dilution moins marqué (+12% à un jour). En revanche, le taux de progression de la réaction du clinker est supérieur aux deux échantillons précédents. Après 7 jours, le clinker dans l'échantillon S70 et Q70 ont atteint le même niveau (84%).

La dernière courbe (d) montre un bilan de l'impact du chlorure de calcium sur la consommation du clinker. Il semble que pour tous les mélanges, l'utilisation de CaCl_2 provoque une accélération de la réaction du clinker lors du premier jour d'hydratation. Cependant, on peut observer un impact plus important avec les systèmes dilués (S70 et Q70), qui semble montrer une synergie entre les effets des chlorures et de la substitution du ciment par des additions minérales. Par la suite, l'impact du sel chloré diminue pour tous les échantillons. On peut remarquer que dans le mélange avec laitier, l'utilisation de CaCl_2 arrive à un impact négatif après sept jours de réaction. Dans ce cas, la présence du laitier semble diminuer le taux de réaction du clinker.

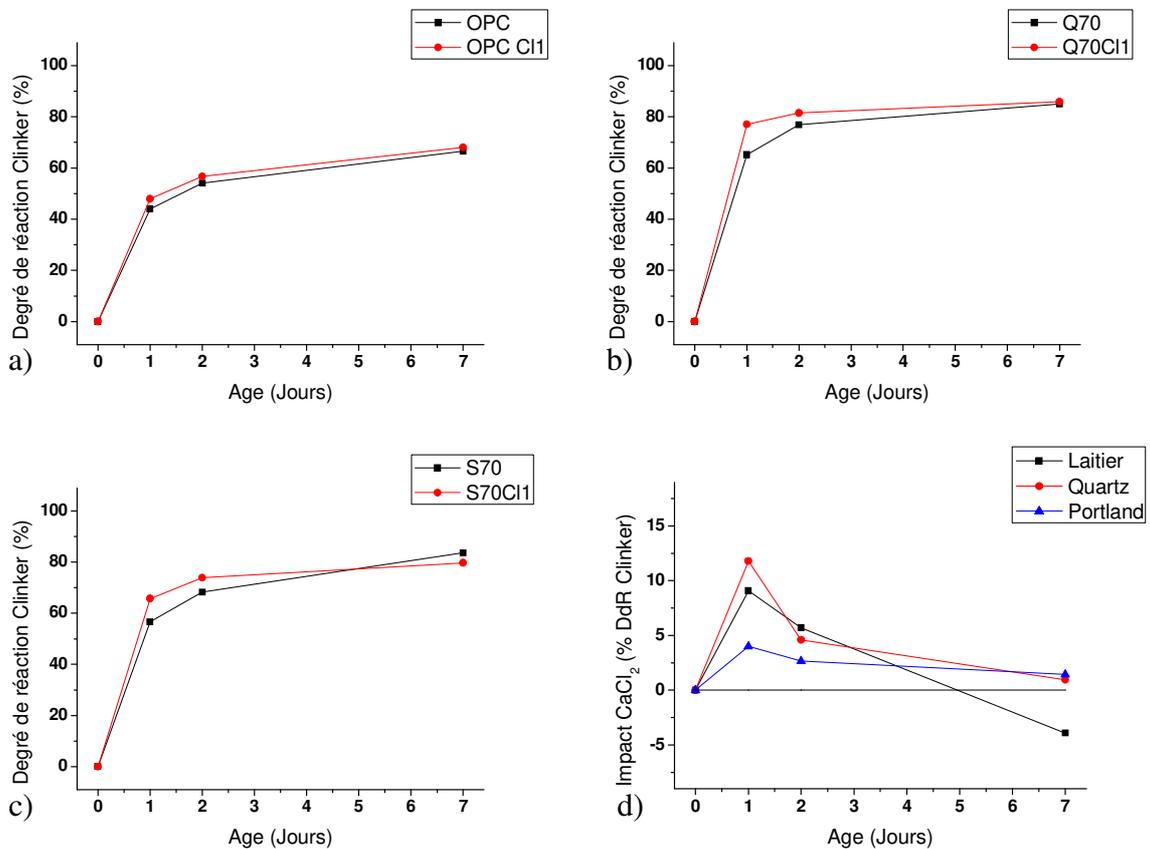


Figure IV-35 Suivi du degré de réaction du clinker dans les mélanges OPC (a), Q70 (b) et S70 (c), avec et sans CaCl_2 . Impacts du CaCl_2 sur les différents mélanges (d)

Plusieurs aspects semblent se dégager de ces résultats :

- L'effet des chlorures sur la réaction du clinker a lieu principalement avant 48 heures de réaction
- La similarité des courbes d'impacts (d) entre les systèmes S70 et Q70 montrent une synergie entre les effets de dilution et l'ajout de CaCl₂.
- Il semblerait que l'effet positif du CaCl₂ dans les mélanges avec laitier s'estompe au fil de l'hydratation de façon plus marqué que dans les systèmes sans laitier. Les mécanismes d'action du CaCl₂ seront étudiés dans le chapitre 5.

IV.4.2.2 Suivi des phases principales du Clinker

Cette partie va détailler l'évolution du C₃S et du C₃A, qui représentent les deux phases les plus réactives du clinker. L'interprétation des résultats suivants est rendue délicate par le faible écart de valeur entre les différents échantillons, qui pourrait être considéré dans l'incertitude des mesures. Cependant, la convergence des tendances observées avec les différents paramètres étudiés permet de dégager certains impacts et comportements avec un degré de confiance acceptable.

IV.4.2.2.1 Suivi du C₃S

Le détail du suivi du C₃S est donné dans la Figure IV-36. D'après ces résultats, le C₃S réagit très rapidement durant la première journée d'hydratation. On observe une évolution similaire de la consommation de C₃S pour les trois formules sur les deux premiers jours de réaction (courbes noires). Cependant, dans l'échantillon de ciment OPC, le taux de consommation de C₃S atteint 70% après 24 heures alors que les deux mélanges dilués affichent un taux de 80%. En revanche, les systèmes dilués semblent atteindre un plateau après 2 jours alors que l'évolution du C₃S continue dans la pâte de ciment.

Lorsqu'on analyse l'impact de l'ajout de CaCl₂ dans les différents systèmes, présenté dans la dernière partie de la figure, on peut remarquer que la pâte de ciment OPC (en bleu) montre un comportement différent des deux mélanges dilués. Dans l'échantillon OPC, l'ajout de sel chloré

semble favoriser la réaction du C_3S sur la durée du suivi, avec une diminution de l'impact après le deuxième jour d'hydratation. Dans les cas S70 et Q70, l'effet accélérateur des chlorures atteint son pic à un jour.

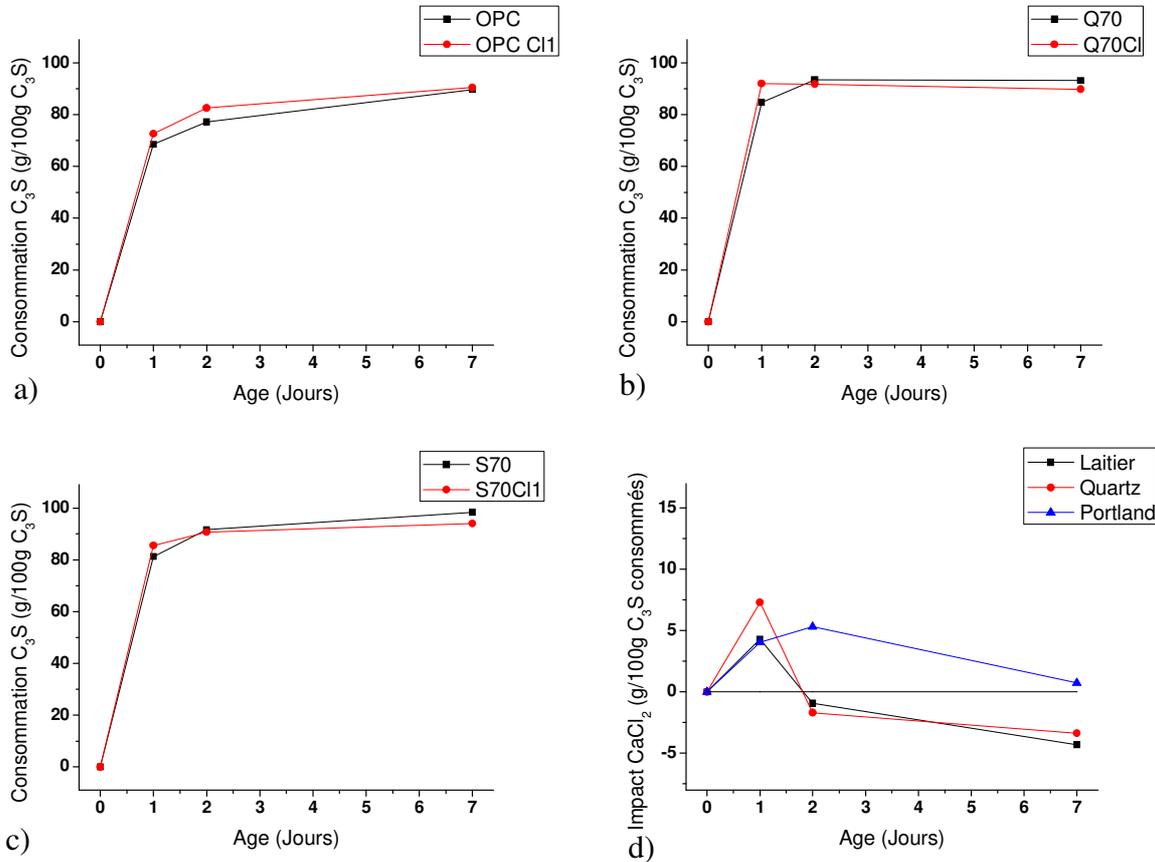


Figure IV-36 Suivi de la consommation du C_3S dans les mélanges OPC (a), Q70 (b) et S70 (c), impact du CaCl_2 (d)

D'après ces observations, l'ajout de CaCl_2 semble accélérer la réaction du C_3S dans les trois mélanges. Cependant, la période d'action de l'accélérateur est différente si le ciment est dilué. Par ailleurs, cette période coïncide avec la cinétique de formation dans les AFm (cf. IV.4.1.4).

IV.4.2.2.2 Suivi du C_3A

Sur la Figure IV-37, on présente le suivi de la consommation du C_3A . Dans le système OPC, le C_3A montre un taux de consommation d'environ 40% après un jour de réaction. La réaction continue jusqu'à dépasser les 85% à sept jours. On observe ici le contrôle de la réaction par la

présence de sulfates de calcium, limitant une réaction trop rapide du C_3A [15]. Suite à la mobilisation des sulfates, la réaction serait contrôlée par la dissolution du C_3A , qui elle-même serait fonction de l'évolution de la disponibilité de sites réactifs par les transformations ettringite vers AFm ayant lieu à la surface du C_3A [16]. L'échantillon Q70 affiche une consommation beaucoup plus importante du C_3A dès la première journée de réaction. Cette augmentation du taux de réaction est provoquée par la dilution du C_3A . Par ailleurs, des résultats comparables ont été obtenus par Joseph et al. [16].

Dans le mélange S70 (graphe (c) courbe noire), à 1 jour, la consommation de C_3A est plus faible que dans le mélange Q70. Il est possible que la dissolution du laitier apporte de l'aluminium en solution, réduisant la dissolution du C_3A .

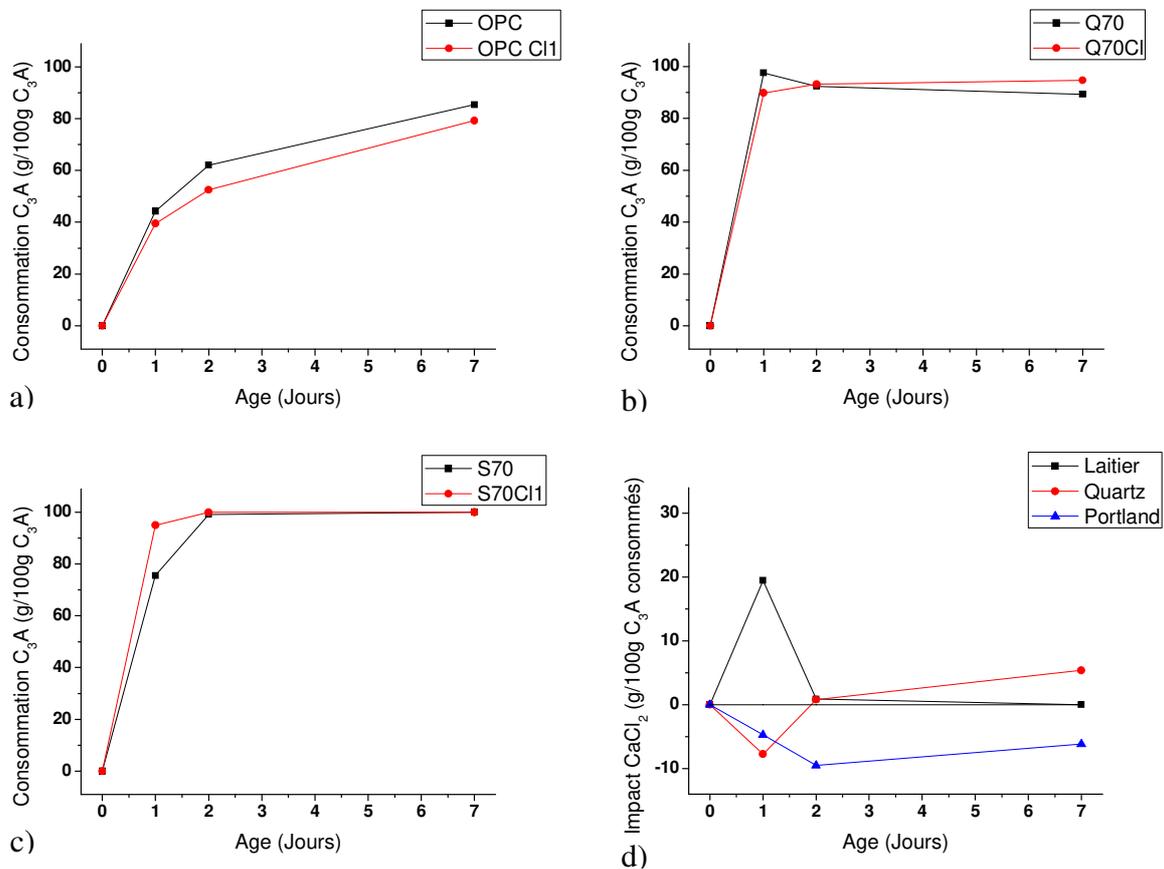


Figure IV-37 Suivi de la consommation de C_3A pour les mélanges OPC (a); Q70 (b) et S70 (c) ; Impact du CaCl_2 (d)

L'incorporation de chlorure de calcium dans la pâte de ciment OPC provoque une diminution du taux de réaction du C_3A sur l'ensemble des échéances mesurées. Par comparaison, dans les mélanges dilués, cet impact semble beaucoup moins marqué. Seule la première échéance

permet d'observer un impact de l'ajout de sel chloré. Par ailleurs, cet effet apparait positif pour le mélange S70 avec une consommation plus importante du C₃A après 24 heures, alors qu'il est négatif pour le mélange Q70. La normalisation de l'impact du CaCl₂ (dernière courbe) permet de dégager les tendances en fonction du type de liant. On observe un impact globalement négatif sur la pâte de ciment OPC. Dans les systèmes dilués, il semble que l'effet du chlorure de calcium se manifeste principalement au cours des deux premiers jours de la réaction. Par ailleurs, le mélange contenant du quartz affiche un comportement similaire à la pâte de ciment, avec une diminution du taux de réaction du C₃A à jeune âge, alors que le mélange contenant du laitier semble provoquer une accélération de la réaction du C₃A en couplage avec l'utilisation de chlorure de calcium.

IV.4.2.3 Degré de réaction du laitier

Considérations métrologiques

Le degré de réaction du laitier est calculé à partir de mesures de surface résiduelle de laitier au cours de la réaction. Les mesures de surfaces sont obtenues par analyse d'images. Des images MEB par électrons rétrodiffusés sont obtenues sur des échantillons après arrêt d'hydratation, résinés et polis. Une échéance de sept jours a été choisie pour faire les mesures. En effet, Kocaba [17] a montré que les mesures à jeune âge surestiment le degré de réaction et sont plus fiables après les premiers jours. Effectuer les mesures après 7 jours autorise à considérer une réaction complète des plus petits grains (<1µm) qui ne seraient pas pris en compte par la mesure. A partir d'images MEB BSE contrastées sur 256 niveaux de gris, les images sont segmentées en un nombre réduit de classes, dont celles d'intérêt sont conservées et leur surface totale mesurée. Le réglage des paramètres de segmentation et de sélection est fait par l'utilisateur sur une première série de données. Ces paramètres sont conservés pour les autres jeux de données. Les mesures sont faites sur des séries de 30 images. La Figure IV-38 montre une stabilisation de l'écart type à partir d'une dizaine de mesures. Dès lors, l'erreur type se situe autour de 1%. Les séries de 30 mesures permettent d'atteindre 0,7% d'erreur type.

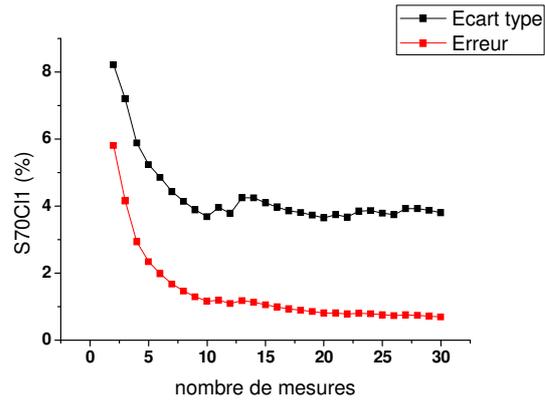


Figure IV-38 Evolution de l'écart type et de l'erreur type pour l'échantillon S70C11 à sept jours

Par la suite, les résultats de l'analyse d'images ont été utilisés pour calibrer des résultats de mesures de calorimétrie isotherme. Afin d'exprimer la contribution de chaleur propre à la réaction du laitier dans les mélanges, on récupère l'excédent de chaleur normalisée par la masse de ciment, par rapport à un mélange où le laitier est remplacé par un filler inerte (ici le mélange Q70). Cet excédent est représenté par la surface en les deux courbes S70 et Q70 dans les graphiques de la Figure IV-39.

Afin de pouvoir attribuer l'excédent de chaleur uniquement à la réaction du laitier, on a besoin de considérer que l'hydratation du ciment n'est pas influencée par la réaction du laitier. Cette hypothèse est soutenue par les observations développées dans les parties précédentes, qui ont montré que le démarrage de la réaction du laitier ne montrait pas d'impact significatif sur celle des phases du ciment. L'effet de dilution provoque une augmentation rapide et importante du taux de réaction du ciment, rendant négligeables des effets chimiques de la modification de la composition de la solution porale à la suite de la réaction du laitier.

Cependant, cette remarque est valable pour les mélanges étudiés dans ce travail, à savoir, dans le cas de mélanges à forts taux de substitution de ciment (70%). Il est possible qu'en réduisant le taux de substitution du ciment, l'effet de dilution soit suffisamment amoindri pour que la réaction du laitier influence celle du ciment. Par ailleurs, des effets de la présence de laitier sur l'hydratation de C_2S et potentiellement de C_3A ont été reportés par Kocaba [17], à des taux de substitution de 40% du ciment.

Pour la suite, l'excédent de chaleur représenté par la différence des mélanges laitier et quartz est attribué à l'hydratation du laitier.

Conséquences microstructurales de l'ajout de CaCl_2 sur l'hydratation

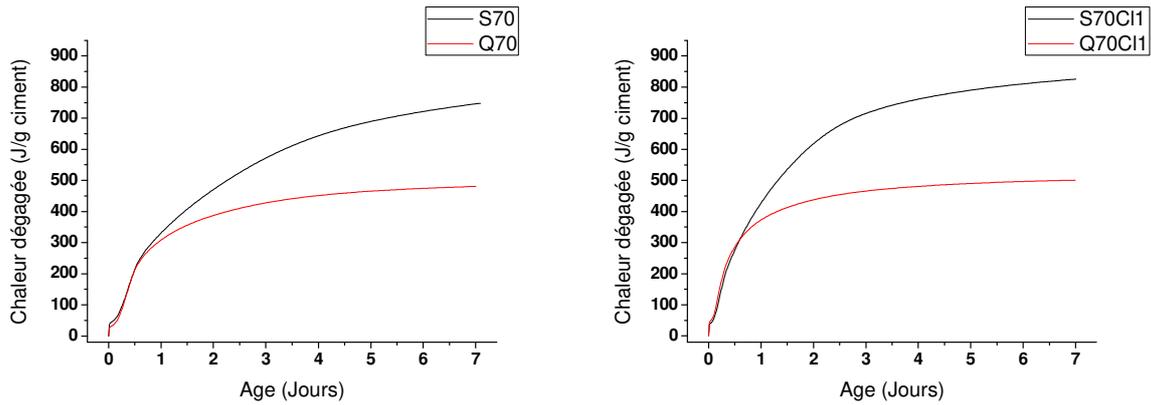


Figure IV-39 Chaleurs dégagées normalisées sur la masse de ciment; mélanges S70 et Q70 avec et sans CaCl_2

Résultats et discussion

Les valeurs des contributions de chaleur de la réaction du laitier à 7 jours sont calibrées sur les valeurs des mesures de degré d'hydratation par analyse d'images. Les résultats montrent l'évolution du degré de réaction du laitier au cours de l'hydratation. Ces résultats sont présentés sur la Figure IV-40. Les valeurs obtenues entre 0 et 0,5 jours pour le mélange S70 sont un artefact dû à la calibration et ne seront pas prises en compte dans l'exploitation des résultats. On peut alors observer que le laitier semble démarrer sa réaction après 0,5 jours de réaction, ainsi qu'un effet négligeable de la présence de CaCl_2 durant cette première demi-journée.

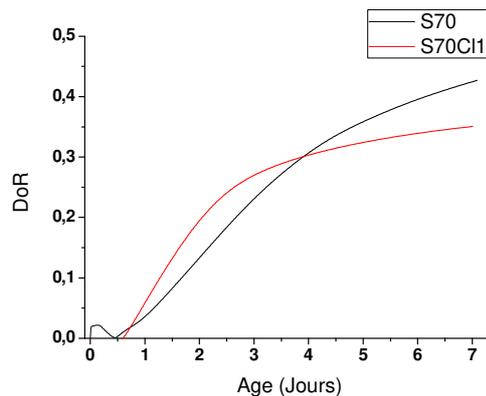


Figure IV-40 Suivi du degré d'hydratation du laitier dans les mélanges S70 avec et sans CaCl_2

On peut remarquer un taux de réaction plus important en présence de chlorures pendant les quatre premiers jours d'hydratation. On remarque notamment qu'après le deuxième jour de réaction, l'évolution du taux de réaction du mélange avec accélérateur va ralentir et les deux courbes vont se croiser autour du quatrième jour. Après sept jours, le laitier montre un degré de réaction plus important dans le mélange sans CaCl_2

Cette tendance est mise en évidence sur la Figure IV-41, sur laquelle sont représentés les écarts entre les degrés de réaction des systèmes avec et sans accélérateur. La courbe donnant les écarts absolus montre un accroissement relativement constant de l'écart sur les deux premiers jours de réaction, avant de diminuer de façon régulière. La courbe passe par 0 à 92 heures de réaction, soit un peu avant 4 jours. Par la suite, l'écart devient négatif et continue son évolution.

Par ailleurs, on représente sur la courbe bleue les écarts relatifs par rapport au système non accéléré afin d'illustrer l'effet du CaCl_2 sur l'évolution du degré de réaction du laitier au fil de la réaction. A partir du début de la réaction du laitier, soit après la première demi-journée de réaction du système, l'ajout de chlorure de calcium entraîne une augmentation du degré de réaction du laitier de 50%. Cet effet est maintenu jusqu'à 1,5 jours avant de commencer à diminuer. Après la marque des 92 heures, l'impact de l'ajout de l'accélérateur devient négatif pour l'évolution du DoR du laitier. Il tend à se stabiliser par la suite mais reste négatif.

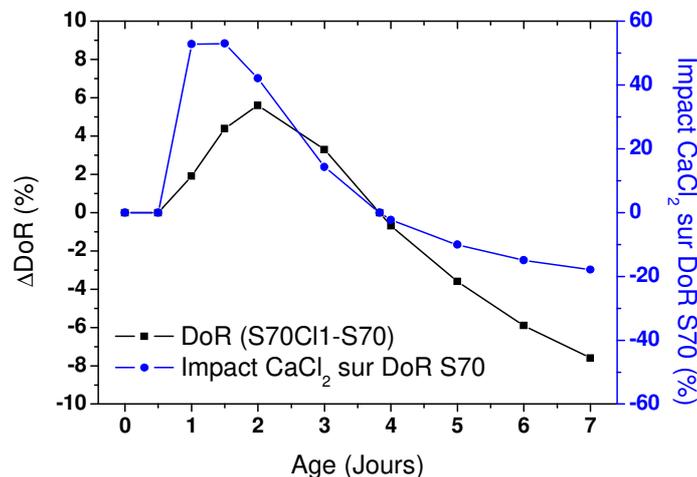


Figure IV-41 Ecarts de degré de réaction (DoR) entre le système S70 et S70Cl1 sur 7 jours de réactions (carrés noirs) avec écart relatif par rapport au DoR du système S70 (ronds bleus)

IV.4.3 Assemblage de phases

Les résultats des parties précédentes ont été mis en commun afin d'établir une évolution de l'assemblage des phases au fil de l'hydratation lors des sept premiers jours. Ces graphiques rendent compte de l'évolution de l'occupation de la porosité au fil de la consommation des phases anhydres initiales et de la formation des produits d'hydratation. Les densités des phases utilisés pour la conversion en volume sont extraites des références des travaux de Balonis et Glasser [18] et sont présentées dans le Tableau 12. La composition des C-S-H (C_{1,7}SH_{1,8}) correspond aux valeurs obtenues par EDS sur les échantillons mesurés précédemment par analyses EDS (cf.IV.3.4.1), ainsi qu'aux valeurs obtenues par Muller et al. [19] par RMN du proton. D'autres auteurs ont également obtenu un ratio identique dans des mélanges ciment/laitier après 28 jours de réaction [20]. Il a été choisi de conserver la valeur de 2730 kg/m³, qui correspond à la densité mesurée dans les travaux de Muller pour ce ratio. Par ailleurs, la porosité totale a été découplée en porosité capillaire et porosité inter C-S-H (porosité du gel) à partir des hypothèses suivantes : les travaux de Jennings [21] et Muller [19], déjà utilisés par Termkhajorkit et al. [4], donnent un ratio de 40% du volume total du gel de C-S-H pour la porosité intrinsèque aux C-S-H (porosité du gel). Cette valeur est évolutive au cours de l'hydratation mais est représentative d'une microstructure en formation [22], comme c'est le cas ici.

Pour les mélanges OPC et Q70, la formation de portlandite et de C-S-H a été recalculée à partir des quantités mesurées de C₃S et C₂S ayant réagi et des équations de réaction suivantes[23] :



Les résultats du calcul sont comparés avec les mesures de portlandite par ATG et par diffraction X. On trouve un écart moyen de 1,3% volumique (cf. Tableau 13). Cet écart est relativement faible et confirme le choix des résultats de l'ATG pour la quantification de la portlandite dans les systèmes OPC et OPC C11, ainsi que les résultats de diffraction pour les autres mélanges. Par ailleurs, les valeurs de volume de C-S-H sont également comparables avec les résultats du calcul, mais avec une incertitude absolue plus importante de l'ordre de 5%.

En prenant pour hypothèse une composition similaire des C-S-H dans les mélanges avec laitier (supportée par les résultats EDS), la formation des C-S-H a été découplée pour séparer la formation de C-S-H par la réaction du ciment de la formation de C-S-H par la réaction du laitier.

Ce découplage se fait par différence entre le total des C-S-H mesurés et les C-S-H calculés par réaction du ciment.

Phase	Formule	kg/m ³
GGBS	/	2900
C ₃ A	$Ca_3Al_2O_6$	3030
C ₄ AF	$Ca_2(Al,Fe)_2O_5$	3708
C ₃ S	$M3-Ca_3SiO_5$	3182
C ₂ S	$\alpha-Ca_2SiO_4$	3326
Quartz	SiO_2	2641
Portlandite	$Ca(OH)_2$	2251
Calcite	$CaCO_3$	2710
Anhydrite	$CaSO_4$	2968
Hemihydrate	$CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$	2733
Gypse	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	2311
Monosulfoaluminate	$Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	2015
Monocarboaluminate	$Ca_4Al_2(CO_3)(OH)_{12} \cdot 5H_2O$	2175
Hemicarboaluminate	$Ca_4Al_2(CO_3)0.5(OH)_{13} \cdot 5.5H_2O$	1985
Sel de Friedel α	$\alpha-Ca_4Al_2(Cl)_2(OH)_{12} \cdot 4H_2O$	2064
Sel de Kuzel	$Ca_4Al_2(SO_4)_{0.5}(Cl)(OH)_{12} \cdot 6H_2O$	2114
Hydrocalumite	$Ca_4Al_2(CO_3)_{0.5}(Cl)(OH)_{13} \cdot 5.5H_2O$	2003
Katoite (hydrogrenat)	$Ca_3Al_2(OH)_{12}$	2530
hydrotalcite	$Mg_4Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$	2122
C-S-H		2730
Ettringite	$[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$	1778

Tableau 12 Densité des phases cimentaires utilisés pour ces travaux, issues de [18]

	CH Mesuré	CH Calculé	Ecart
	cm ³ /100cm ³		
OPC 1j	10.6	12.1	1.5
OPC 2j	12.9	14.0	1.1
OPC 7j	15.8	16.5	0.8
OPC Cl1 1j	11.1	13.0	1.9
OPC Cl1 2j	13.4	15.1	1.7
OPC Cl1 7j	15.8	16.9	1.1
Moyenne			1.3
Ecart type			0.4

Tableau 13 Comparatif des mesures de portlandite par ATG avec les valeurs calculées pour le système OPC

IV.4.3.1 Systèmes OPC

La Figure IV-42 et la Figure IV-43 montrent l'évolution des systèmes OPC et OPC Cl1. Dans le mélange sans accélérateur à un jour de réaction, le volume occupé par le gel de C-S-H (C-S-H + porosité du gel) représente 32,7% du volume total et est la contribution la plus importante au remplissage de la porosité. La portlandite représente environ la moitié avec 12% et l'ettringite 7,5%. On atteint une porosité capillaire de 27,7%. A deux jours, on constate l'impact de la déstabilisation de l'ettringite. Cependant, il convient de rester prudent quant à la précision de la mesure de l'ettringite. En effet, l'ettringite étant la phase la moins dense, les variations de quantité massiques mesurées vont avoir des impacts relativement plus importants sur les contributions volumiques. Après le deuxième jour de réaction, le remplissage se poursuit principalement par le développement de C-S-H dus à la réaction des phases silicatées, pour atteindre 45% du volume total initial.

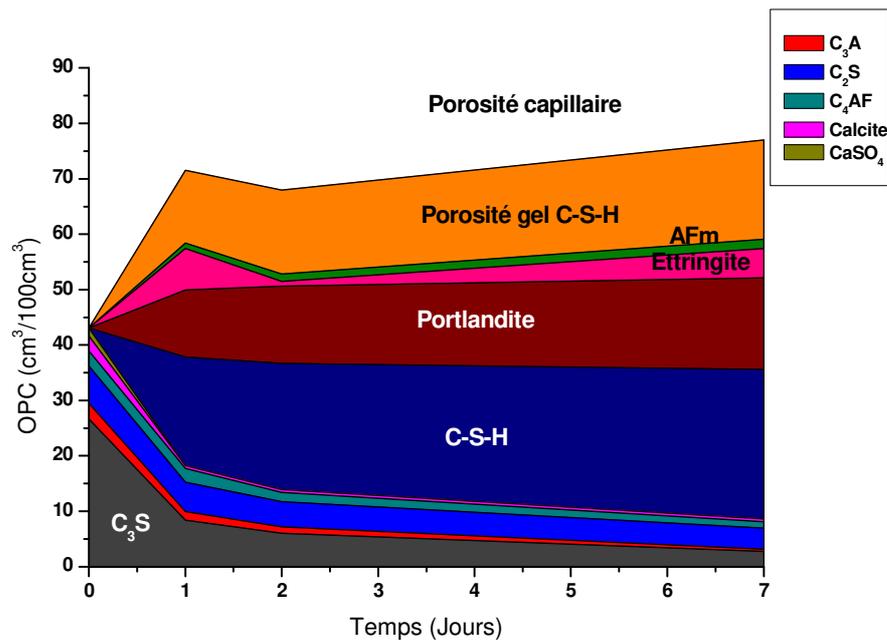


Figure IV-42 Assemblage de phases du système OPC

Avec l'ajout de CaCl_2 , on observe un remplissage plus rapide avec une porosité capillaire de 24,1% à 24 heures de réaction. La contribution principale provient de la formation supplémentaire de C-S-H, issus de l'accélération de la réaction du C_3S . On peut également observer l'apparition d'AFm chlorés (sels de Friedel). Ces AFm ne consomment pas de sulfates

et permettent de stabiliser l'ettringite. Après sept jours de réaction, la porosité capillaire représente 19,2%. En revanche, le volume occupé par les C-S-H est comparable à l'échantillon sans accélérateur. Il semble alors que le gain de remplissage provient du volume apporté par les AFm-Cl et la stabilisation de l'ettringite.

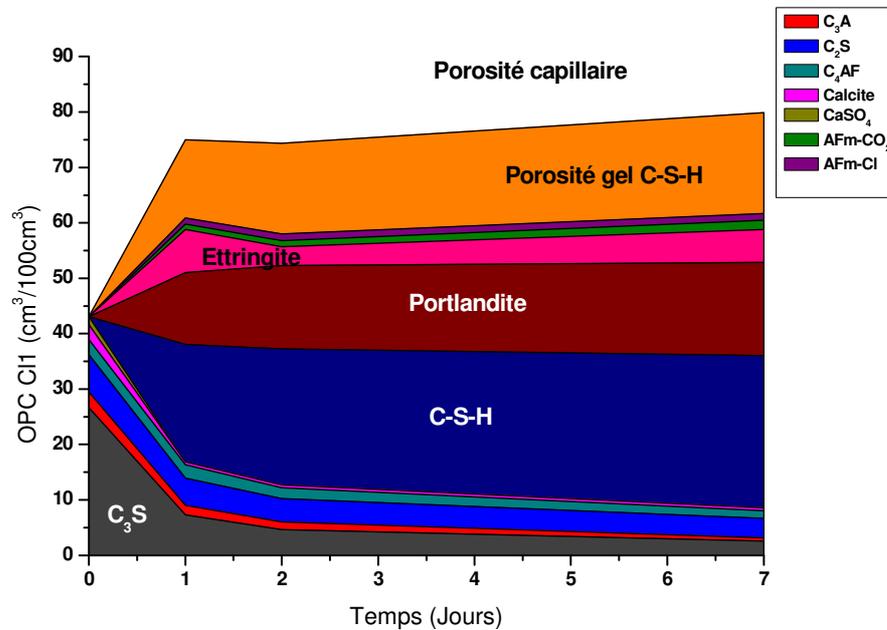


Figure IV-43 Assemblage de phases du système OPC CII

Dans le système OPC, l'ajout de CaCl_2 accélère la réaction du C_3S et provoque une formation supplémentaire de C-S-H. En parallèle, les chlorures vont être consommés pour former des sels de Friedel et permettre une stabilisation de l'ettringite en mobilisant de l'aluminium qui entrainerait la conversion ettringite – AFm.

IV.4.3.2 Systèmes Q70

Dans le système de ciment dilué (Figure IV-44), on retrouve des cinétiques comparables à l'échantillon OPC. Cependant, les effets de la dilution provoquent une réaction plus rapide du ciment. En conséquence, l'évolution volumique du système est grandement ralentie après le premier jour d'hydratation. Sur les graphiques, les variations de volumes du quartz sont attribuées aux erreurs des mesures.

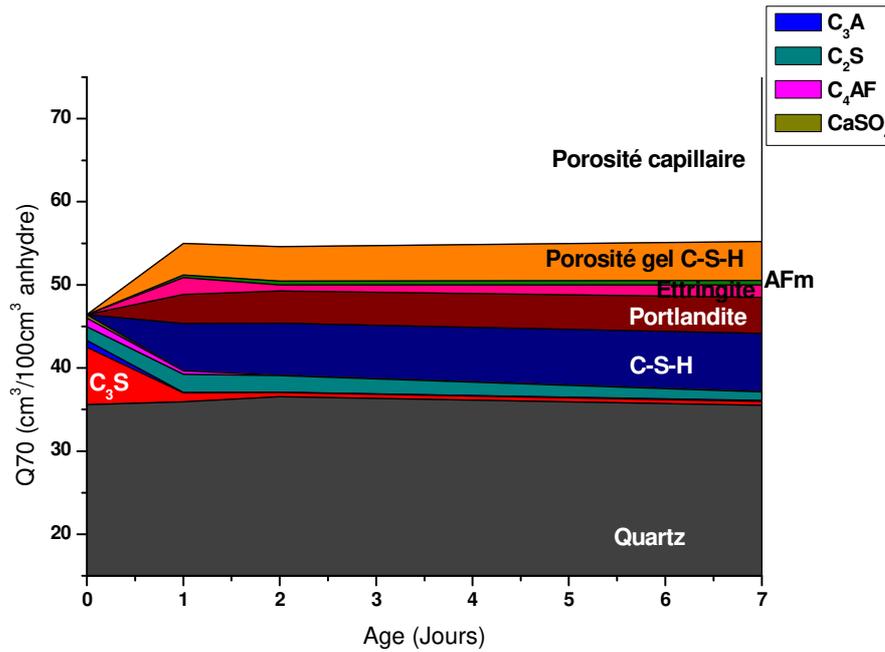


Figure IV-44 Assemblage de phases du système Q70

De la même manière, dans le cas de l'incorporation de chlorure de calcium, on retrouve les effets décrits dans l'échantillon de ciment accéléré. On peut cependant observer une contribution plus importante des chloro-AFm, dont l'augmentation de volume représente +33% par rapport aux mélanges OPC/OPC Cl1.

La quantité de C-S-H formés est du même ordre dans les deux mélanges, de l'ordre de 12% du volume total initial après sept jours de réaction. C'est donc la formation de chloro-AFm qui apporte la contribution principale au remplissage de la porosité capillaire du système accéléré.

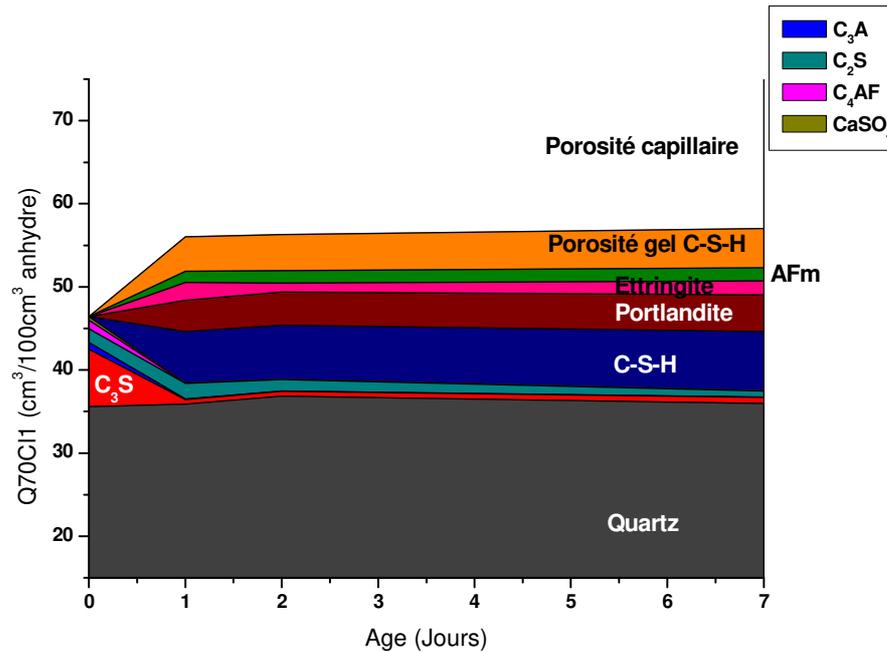


Figure IV-45 Assemblage de phases du système Q70C11

IV.4.3.3 Systèmes S70

On présente l'évolution de l'assemblage de phases au fil de l'hydratation des systèmes S70 et S70C11 sur les Figure IV-46 et Figure IV-47. Les données sont reconstruites à partir des valeurs à 1, 2 et 7 jours. En conséquence, le démarrage décalé du laitier n'apparaît pas sur les graphiques.

Dans un premier temps, on peut remarquer que les mélanges contenant 70% de laitier forment les mêmes phases que les autres mélanges. On retrouve principalement des C-S-H, de l'ettringite et des AFm (principalement monosulfates et hemicarbonates). L'ajout de CaCl_2 entraîne la formation exclusive de Sel de Friedel durant la première journée de réaction. Par la suite, on observe une dilution des chlorures dans les interfeuillettes avec l'apparition de traces de sels de Kuzel (chlorures-sulfates) et d'hydrocalumite (chlorures carbonates).

La formation de C-S-H a été découpée afin de séparer la fraction issue de la réaction du C_3S et celle issue de la réaction du laitier. Dès 24 heures de réaction, le graphique correspondant au système S70 montre une formation de C-S-H représentant plus de 9% du volume de solide (porosité du gel non comptée), dont près de 40% est attribuée à l'hydratation du laitier. Ceci revient à un ratio :

$$\frac{\text{C-S-H}_{\text{laitier}}}{\text{C-S-H}_{\text{C}_3\text{S}}} = 0,67.$$

Les détails des calculs sont présentés en annexe.

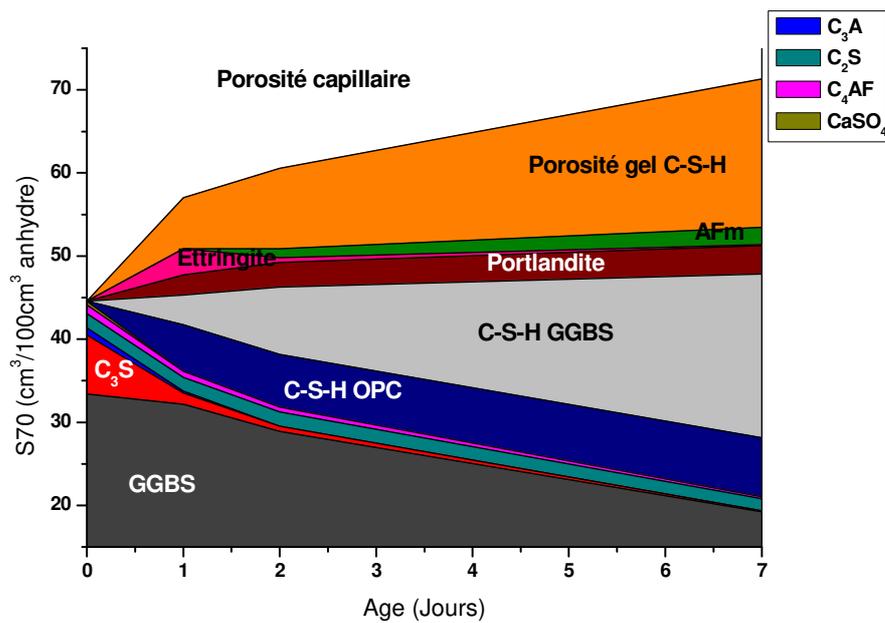


Figure IV-46 Assemblage de phases du système S70

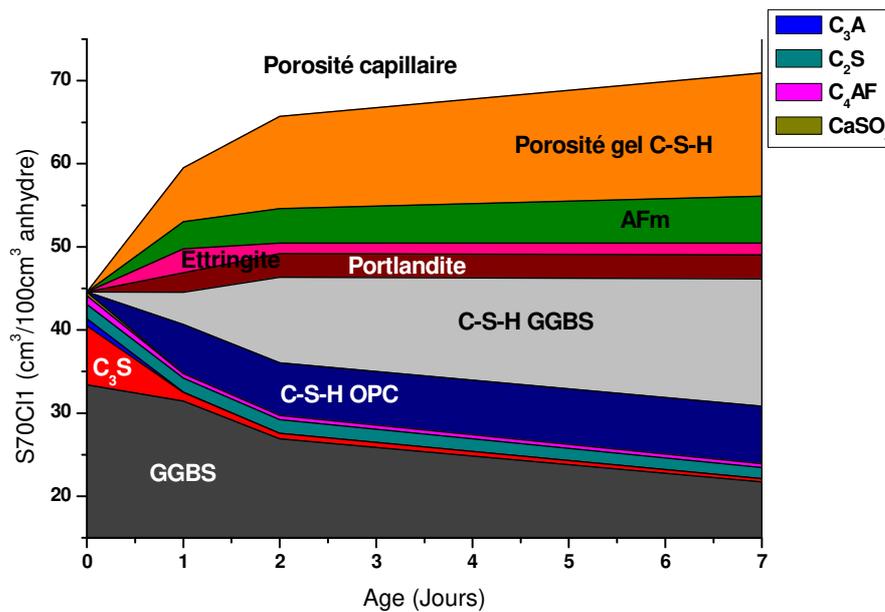


Figure IV-47 Assemblage de phases du système S70C11

Le graphique correspondant au système avec CaCl_2 met en évidence la réaction en deux étapes. Pendant le premier jour de réaction, ce sont principalement les phases cimentaires (C_3S et C_3A) qui réagissent pour former des hydrates. On remarque une formation d'AFm plus importante dans le système S70C11. Par la suite, la réaction du laitier est plus importante pendant le deuxième jour de réaction dans le système accéléré. Le ciment ayant atteint environ 80% de taux de réaction, sa contribution est désormais limitée. Après le deuxième jour, le système semble ralenti par rapport au mélange S70.

IV.5 Discussion

IV.5.1 Sur l'analyse de la porosité et les résistances mécaniques de mélanges

Porosité en fonction du temps

On représente sur la Figure IV-48 l'évolution de la porosité capillaire issue des assemblages de phases (AP) décrites précédemment avec les résultats obtenus par analyse d'images montrées en IV.2. Dans un premier temps, on remarque que les valeurs obtenues par analyse d'images

sont plus faibles. Cependant, l'allure des deux jeux de courbes (AP et MEB) est similaire. La porosité diminue avec le temps, et les mélanges avec CaCl₂ montrent une porosité plus faible sur les mesures à 1 et 2 jours. Enfin, les courbes se recoupent après 7 jours.

Bien que les paramètres choisis pour la mesure par analyse d'image semblent prendre en compte une porosité plus fine, incluant probablement une partie de la porosité du gel de C-S-H, les deux méthodes donnent des résultats comparables.

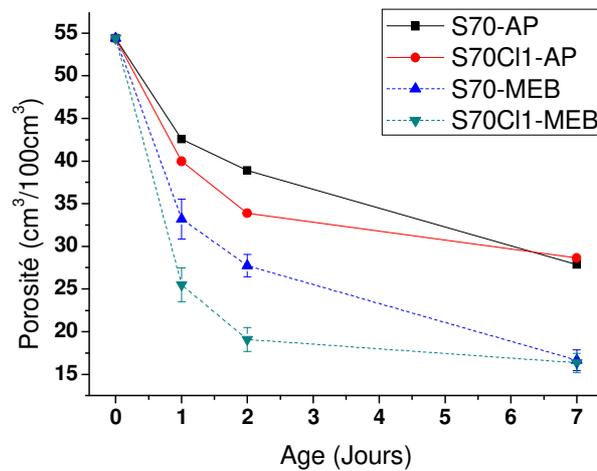


Figure IV-48 Mesures de porosité. Comparatif entre méthodes d'Analyse d'images (MEB) et assemblage de phases (AP)

Lien avec les résistances mécaniques – Gel-space ratio

Le lien entre le remplissage de la porosité et les résistances mécaniques a été décrit dans la littérature à partir du Gel/Space Ratio (équation 4)[25].

$$\text{GSR} = \frac{V_h}{V_h + \emptyset_{\text{cap}}} \quad (4)$$

Avec :

V_h : le volume total des hydrates (définis comme le « gel »)

\emptyset_{cap} : Le volume de porosité capillaire

On peut représenter l'évolution des résistances en compression en fonction du GSR pour établir une loi de corrélation. On trouve généralement modèles en puissance simple pour décrire cette

corrélation [3], [26], [27]. Cependant, ces modèles mettent en évidence l'influence du rapport E/C et de la composition du liant [24], montrant les limites du concept du GSR dans le cas de variations significatives dans la composition de la microstructure. Dans le travail présenté ici, on a montré un assemblage de phases relativement proche entre les différents liants, en termes de nature de composés. Il est alors raisonnable de comparer les résultats obtenus. On présente le GSR en fonction des résistances mécaniques associées en Figure IV-49. La tendance générale peut être modélisée par une seule loi de type $R_c = \beta \text{GSR}^\alpha$. Cependant, il faudrait probablement envisager une variation des paramètres α et β en fonction des différentes formulations. Néanmoins, le nombre limité de données ne montre pas de distinction nette de comportement entre des différents liants.

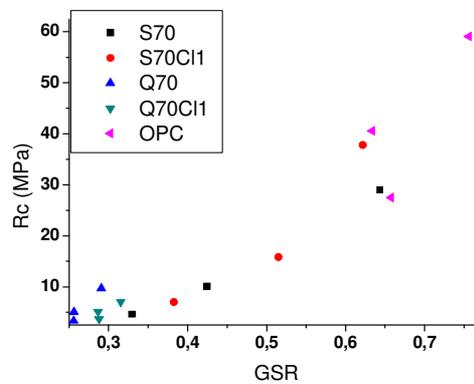


Figure IV-49 Résistances en compression en fonction du Gel/Space Ratio (GSR) pour les différents liants

Résistance vs degré de réaction du laitier

En traçant l'évolution des résistances en compression cette fois en fonction du degré de réaction du laitier (Figure IV-50), on peut remarquer une allure différente entre le mélange S70 et S70Cl1. Alors que le système S70 montre une linéarité entre les deux paramètres, le système accéléré présente une pente plus raide, ce qui traduirait des performances mécaniques supérieures à un même degré de réaction. Cela pourrait s'expliquer à jeune âge par les effets de l'accélérateur sur le ciment, rendant la réaction du laitier virtuellement plus efficace. On s'attendrait cependant à minimiser cet écart au fil de la réaction.

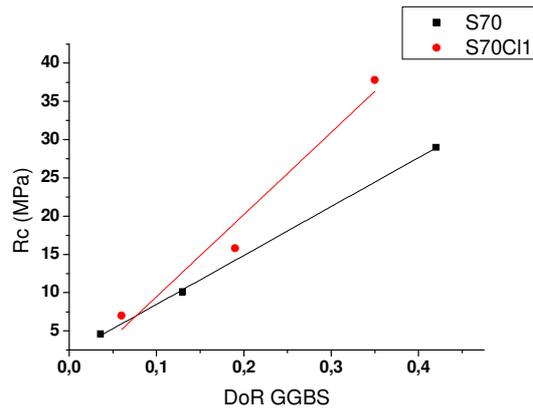


Figure IV-50 Evolution des résistances en compression du système S70 avec et sans chlorure de calcium en fonction du degré de réaction (DoR) du laitier

IV.5.2 A propos des observations microstructurales

Les observations après 24h d'hydratation (IV.3.1) donnent un aperçu de la microstructure des pâtes ainsi que de leur composition. On constate des différences entre l'échantillon S70 et l'échantillon S70Cl1, telles que l'augmentation du taux de réaction du ciment, notamment des petites particules inférieures à $5\mu\text{m}$. En conséquence, la formation de C-S-H semble plus importante dans l'échantillon accéléré. De plus, certaines phases spécifiques se forment en présence de chlorures, telles que les sels de Friedel.

En revanche, ces données ne permettent pas d'établir une différence nette dans le taux de réaction du laitier entre les deux échantillons. Néanmoins, on a pu observer la formation de certaines phases composées de magnésium dans l'échantillon accéléré qui sont issues de la réaction du laitier. Cependant, il semblerait que dans les deux systèmes, le degré de réaction du laitier reste faible à 24 heures (cf. IV.4.2.3).

A partir de ces résultats, il semble intéressant de considérer les matrices S70 âgées d'un jour présentant une microstructure hétérogène, avec différents environnements dépendant des phases présentes localement. Un exemple des différents environnements est schématisé en Figure IV-51. On peut distinguer différentes zones, en fonction de la nature des phases anhydres présentes. De plus, la nature des hydrates formés est principalement dépendante des phases cimentaires à proximité.

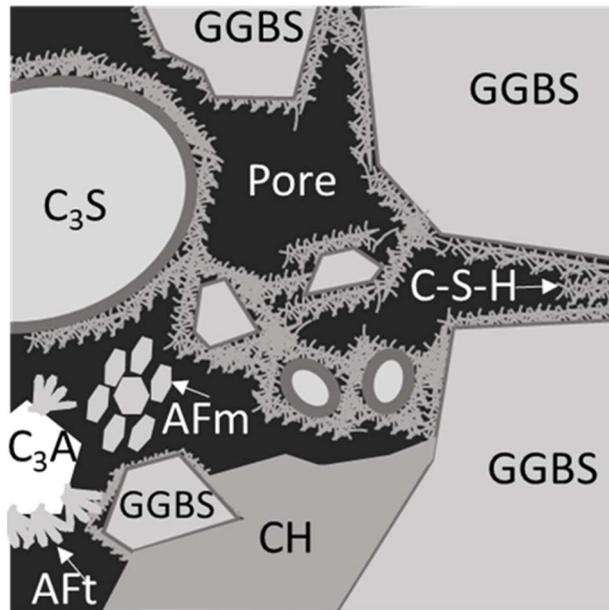


Figure IV-51 Représentation schématique de la microstructure de système S70 à 1 jour

Le squelette rigide est fondé sur la percolation du réseau d'hydrates (dont ceux formés à partir des petites particules de laitier) sur lesquels précipitent des C-S-H permettant de faire le pont entre les particules plus grosses. A proximité d'une source d'aluminium (C_3A principalement), de l'ettringite va précipiter à partir des surfaces disponibles. Des cristaux d'AFm vont se former à partir de la solution, mais ne semblent ni servir de surface pour la précipitation d'autres phases, ni faire partie du squelette rigide. Certaines zones vont être comblées par de la portlandite présentant une morphologie en amas, qui semble peu poreuse et risque de limiter les interactions entre les surfaces anhydres et la solution porale.

Au niveau de la microstructure, les observations au microscope électronique montrent que ce sont les C-S-H et l'ettringite qui forment le réseau rigide (Figure IV-9). Les AFm se forment dans la porosité et ne semblent pas servir de surfaces de nucléation pour d'autres phases (Figure IV-8). On peut néanmoins observer un enchevêtrement avec les C-S-H dans les échantillons S70Cl1, dans certaines situations dont la nature n'a pas été déterminée. Cependant, **les AFm participent au remplissage de la porosité de façon non négligeable**, notamment dans les mélanges avec CaCl_2 , avec une fraction volumique plus importante que la portlandite dès 2 jours. Par ailleurs, la portlandite montre également une faible compatibilité en tant que surface de nucléation, d'après les observations par MEB.

A ce stade (1 jour), le principal effet observé de l'ajout de CaCl₂ est l'augmentation du taux de réaction du ciment. On voit apparaître, en plus des environnements décrits ci-dessus, des zones dont l'intégralité de la porosité est comblée par des C-S-H (Figure IV-12). De plus, des AFm chlorés se forment et semblent faire partie du réseau d'hydrates (Figure IV-10), ce qui illustrerait une affinité entre sels de Friedel et C-S-H. Il peut néanmoins s'agir d'une conséquence du développement plus important de C-S-H dans les systèmes accélérés, dont l'augmentation du volume occupé amènerait à englober les AFm.

IV.5.3 Suivis quantitatifs et assemblages de phases

Afin d'étudier les effets du chlorure de calcium sur l'évolution de la microstructure du système S70, on a isolé certains paramètres pour les étudier individuellement. On rappelle les objectifs et les principales observations :

- Des essais sur des pâtes de ciment brut (OPC) ont permis de préciser les effets de l'accélérateur sur les phases anhydres et sur l'évolution de l'assemblage de phases du ciment. On observe un taux de réaction supérieur du C₃S (Figure IV-36) et une stabilisation de l'ettringite probablement induite par la formation de chloro-AFm.
- Les systèmes Q70 ont pour objectif de simuler la substitution du ciment en remplaçant le laitier par du quartz afin d'annuler les contributions dues à la réaction du laitier et de ne conserver que les effets de la dilution et du filler. On montre dans cette configuration une accélération importante du taux de réaction du ciment au cours des deux premières journées de réaction (Figure IV-35). De plus, l'ajout de chlorure de calcium montre un effet supérieur dans le système Q70 en comparaison avec le système OPC. Cependant, l'assemblage de phases reste similaire entre les deux mélanges (Figure IV-43 et Figure IV-45). On peut néanmoins remarquer que la production d'AFm par rapport à la quantité de ciment est plus importante dans le mélange Q70. Par ailleurs, le taux de réaction du ciment semble atteindre un plateau après le deuxième jour de réaction, ce qui va fortement ralentir la formation de produits d'hydratation par la suite.
- A partir des résultats des mesures de degré de réaction du laitier (Figure IV-40), on a pu montrer que le démarrage de la contribution significative du laitier, située autour de 12 heures, ne semble pas influencé par l'incorporation de CaCl₂.

Il semble que la période de « latence » du laitier ne soit pas impactée par la présence de chlorure de calcium.

En revanche la période d'induction du ciment est fortement réduite (III.3.3) et son taux de réaction augmenté (Figure IV-35). De plus, l'accélération du taux de réaction du ciment ne provoquant pas de changement sur la période d'induction du laitier, la prise et la rigidification (III.3.2) du système semble alors être contrôlée par le taux de réaction du ciment.

En résumé :

A 24 heures d'hydratation, l'écart de degré de réaction du laitier entre le mélange avec et sans accélérateur reste faible (Figure IV-40), c'est donc la réaction du ciment qui semble apporter la principale contribution au développement de la microstructure. Pour appuyer ces observations on peut citer Kocaba, qui a obtenu des résultats du même ordre de grandeur sur des systèmes à 40% de laitier et avec des méthodes similaires (mesure de DoR par analyse d'image et couplage avec calorimétrie isotherme)[17].

Par la suite (après 24 heures), le ciment ayant un potentiel de réaction résiduel très faible (Figure IV-35), c'est l'hydratation du laitier qui contrôle la suite de l'évolution du système. En effet, malgré l'absence d'impact de l'accélérateur sur la période d'induction du laitier, une augmentation significative de l'évolution du taux de réaction est observée après 12 heures.

Proposition de mécanisme associé à l'incorporation de CaCl₂ :

La présence de chlorures en solution ne diminue pas la période d'induction du laitier. Cependant, dès que la dissolution du laitier s'opère à un rythme soutenu, après cette période d'induction (dont la nature est discutée ci-après), la présence de chlorures augmente la vitesse de dissolution du laitier (correspondant au degré de réaction).

D'après le suivi de l'assemblage de phases, il faut envisager une mobilisation de l'aluminium du laitier pour former des chloro-AFm, ce qui laisse disponible des sulfates en solution. Il semble alors que le fait d'alimenter la solution porale en éléments (Ca, Cl, SO₄, CO₂), qui vont entraîner la complexation de l'aluminium pour former des AFm, a tendance à accélérer la réaction du laitier.

Par ailleurs, la sortie de l'aluminium du réseau vitreux pourrait avoir pour effet la déstabilisation des chaînes silicatées et les rendre plus réactives, l'aluminium du GGBS étant principalement en coordination tétraédrique, donc considéré comme formateur de réseau. Il lierait donc les monomères et dimères silicatés. Par la précipitation d'AFm, on crée un déséquilibre en solution et les liaisons Al-O-Si vont être rompues, laissant des sites Si-O réactifs.[28]. En revanche, cet appauvrissement en Al peut aussi entraîner une repolymérisation du silicium et ainsi amener à une baisse de la réactivité à moyen terme. Ce qu'on semble observer sur ces résultats.

IV.6 Conclusion

Cette étude a mobilisé une série de techniques de mesures différentes afin de suivre les premiers jours de l'hydratation des liants avec pour objectif un bilan qualitatif mais également quantitatif de l'évolution de la microstructure.

A partir des résultats de ce chapitre, il a été possible de dégager des informations sur les paramètres régissant l'évolution de la microstructure des pâtes S70 et de l'impact de l'incorporation de chlorure de calcium sur ces différents paramètres.

On montre un remplissage nettement plus important à 1 et 2 jours dans les mélanges accélérés (l'écart est plus faible après 7 jours), ainsi qu'une bonne corrélation entre la porosité et les résistances mécaniques.

La microstructure présente des différences de morphologies des C-S-H. Le mélange S70 montre des amas relativement compacts alors que le mélange S70Cl présente des C-S-H plus poreux et remplissant davantage de volume. L'ajout de chlorures entraîne la formation de sels de Friedel, qui montrent une affinité plus importante avec les C-S-H, alors que les AFm carbonatés semblent précipiter depuis la solution et ne servent pas de sites de nucléation.

Les suivis quantitatifs mettent en évidence un effet accélérateur du CaCl₂ sur la dissolution du C₃A, notamment dans les systèmes avec laitier. Les sulfates de calcium sont également consommés plus rapidement.

L'ajout de chlorure de calcium entraîne une formation de sels de Friedel représentant un volume non négligeable qui participe aux gains de résistances. De plus, les sulfates non fixés par le

chloro-AFm permettent de stabiliser l'ettringite, contribuant également à un remplissage plus important de la porosité.

L'évolution du degré de réaction du laitier devient significative à partir de 12 heures environ. Par ailleurs, le CaCl₂ ne modifie pas ce comportement, ce qui tend à illustrer que la période de prise est principalement gérée par la réaction du CEM I.

Après 1 jour d'hydratation, le développement de la microstructure et des résistances mécaniques est imputé à la réaction du laitier.

On propose un mécanisme d'action du CaCl₂, qui modifierait les équilibres des phases aluminates (CEM I et laitier) et sulfates, entraînant l'accélération de leur dissolution.

Cependant, ces mesures montrent principalement les conséquences de l'ajout de chlorure de calcium et confirment que les effets de l'accélération ont lieu avant la période de diffusion.

Afin d'obtenir plus d'informations sur les mécanismes d'action du CaCl₂ sur les liants S70, une série d'analyses de caractérisation à très jeune âge ont été mobilisées et font l'objet du chapitre suivant.

IV.7 Références

- [1] E. Ryshkewitch, « Compression Strength of Porous Sintered Alumina and Zirconia », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 36, n° 2, p. 65-68, 1953.
- [2] X. Chen, S. Wu, et J. Zhou, « Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar », *Constr. Build. Mater.*, vol. 40, p. 869-874, mars 2013.
- [3] B. Pichler *et al.*, « Effect of gel–space ratio and microstructure on strength of hydrating cementitious materials: An engineering micromechanics approach », *Cem. Concr. Res.*, vol. 45, p. 55-68, mars 2013.
- [4] P. Termkhajornkit, Q. H. Vu, R. Barbarulo, S. Daronnat, et G. Chanvillard, « Dependence of compressive strength on phase assemblage in cement pastes: Beyond gel–space ratio — Experimental evidence and micromechanical modeling », *Cem. Concr. Res.*, vol. 56, p. 1-11, févr. 2014.
- [5] M. C. G. Juenger, P. J. M. Monteiro, E. M. Gartner, et G. P. Denbeaux, « A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration », *Cem. Concr. Res.*, vol. 35, n° 1, p. 19-25, janv. 2005.
- [6] J. E. Rossen, « Composition and morphology of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials », 2014.
- [7] J. E. Rossen et K. L. Scrivener, « Optimization of SEM-EDS to determine the C–A–S–H composition in matured cement paste samples », *Mater. Charact.*, vol. 123, p. 294-306, janv. 2017.
- [8] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, et K. Scrivener, « Influence of limestone on the hydration of Portland cements », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 6, p. 848-860, juin 2008.
- [9] J. I. Escalante, L. Y. Gómez, K. K. Johal, G. Mendoza, H. Mancha, et J. Méndez, « Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 10, p. 1403-1409, oct. 2001.
- [10] J.-I. Escalante-García et J. H. Sharp, « The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 26, n° 8, p. 967-976, nov. 2004.
- [11] W. A. Gutteridge et J. A. Dalziel, « Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 20, n° 6, p. 853-861, nov. 1990.
- [12] P. Lawrence, M. Cyr, et E. Ringot, « Mineral admixtures in mortars: Effect of inert materials on short-term hydration », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 12, p. 1939-1947, déc. 2003.
- [13] J. Hill et J. H. Sharp, « The hydration products of Portland cement in the presence of tin(II) chloride », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 1, p. 121-124, janv. 2003.
- [14] T. Matschei, B. Lothenbach, et F. P. Glasser, « The AFm phase in Portland cement », *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, n° 2, p. 118-130, févr. 2007.
- [15] H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997.
- [16] S. Joseph, J. Skibsted, et Ö. Cizer, « A quantitative study of the C3A hydration », *Cem. Concr. Res.*, vol. 115, p. 145-159, janv. 2019.
- [17] V. Kocaba, « Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags », EPFL, 2009.
- [18] M. Balonis et F. P. Glasser, « The density of cement phases », *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, n° 9, p. 733-739, sept. 2009.
- [19] A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, A. M. Gajewicz, et P. J. McDonald, « Densification of C–S–H Measured by ^1H NMR Relaxometry », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 1, p. 403-412, janv. 2013.

- [20] M. Saillio, V. Baroghel-Bouny, M. Bertin, S. Pradelle, et J. Vincent, « Phase assemblage of cement pastes with SCM at different ages », *Constr. Build. Mater.*, vol. 224, p. 144-157, nov. 2019.
- [21] H. M. Jennings, « Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II », *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, n° 3, p. 275-289, mars 2008.
- [22] M. Königsberger, C. Hellmich, et B. Pichler, « Densification of C-S-H is mainly driven by available precipitation space, as quantified through an analytical cement hydration model based on NMR data », *Cem. Concr. Res.*, vol. 88, p. 170-183, oct. 2016.
- [23] I. Odler, « Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement », in *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, Elsevier, 1998, p. 241-297.
- [24] M. Wu, C. Li, et W. Yao, « Gel/Space Ratio Evolution in Ternary Composite System Consisting of Portland Cement, Silica Fume, and Fly Ash », *Materials*, vol. 10, n° 1, p. 59, janv. 2017.
- [25] T. C. Powers et T. L. Brownyard, « Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste », *J. Proc.*, vol. 43, n° 9, p. 101-132, sept. 1946.
- [26] J. Skocek, M. Zajac, C. Stabler, et M. Ben Haha, « Predictive modelling of hydration and mechanical performance of low Ca composite cements: Possibilities and limitations from industrial perspective », *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, p. 68-83, oct. 2017.
- [27] M. Zajac, J. Skocek, S. Adu-Amankwah, L. Black, et M. Ben Haha, « Impact of microstructure on the performance of composite cements: Why higher total porosity can result in higher strength », *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, p. 178-192, juill. 2018.
- [28] Y. Jin et D. Stephan, « The unusual solidification process of alkali activated slag and its relationship with the glass structure of the slag », *Cem. Concr. Res.*, vol. 121, p. 1-10, juill. 2019.

V. Etude des mécanismes d'action du CaCl_2

Table des matières

V.	Etude des mécanismes d'action du CaCl_2	173
V.1	Introduction	175
V.2	Etude par DRX in situ	176
V.2.1	Analyse de la formation de portlandite	178
V.2.2	Analyse de la formation d'ettringite	181
V.2.2.1	Observations sur les systèmes dilués (S70/Q70)	181
V.2.2.2	Observations sur les systèmes OPC-OPC Cl1	185
V.2.3	Analyse de la formation d'AFm	186
V.2.3.1	Résultats de suivi in-situ par DRX	186
V.2.3.2	Apports de l'analyse des solutions porales	189
V.2.4	Etude des cinétiques de formation des phases cristallines	191
V.2.4.1	Cinétique des systèmes Q70 – Q70Cl1	192
V.2.4.2	Cinétique des systèmes S70 - S70Cl1	193
V.2.5	Calcul de la chaleur dégagée	194
V.2.5.1	Chaleur dégagée	195
V.2.5.2	Flux de chaleur	197
V.3	Etude par spectroscopie RMN	198
V.3.1	Caractérisation des systèmes anhydres	199
V.3.2	Suivi de l'hydratation par RMN 27Al	201
V.3.2.1	Identification des phases	201
V.3.2.2	Quantification des phases	204
V.3.3	Apports de la polarisation croisée 27Al-1H pour le suivi de la formation de C-S-H	208
V.3.4	Suivi de l'évolution du réseau poreux par relaxométrie 1H	210
V.4	Discussion	212
V.5	Conclusion	215
V.6	Références	217

V.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, on a montré que l'ajout de chlorure de calcium modifie l'assemblage de phases des différents systèmes avec notamment la formation d'AFm-Cl- (type sel de Friedel). Les degrés de consommation des phases anhydres sont supérieurs dès 24 heures de réaction, avec notamment une plus forte consommation du laitier dès 12h. Cependant, ces observations correspondent aux conséquences de l'accélération de l'hydratation dont le ou les mécanismes ne sont pas bien identifiés. En effet, il semble apparaître que dès le très jeune âge, les chlorures agissent directement sur le développement de l'hydratation.

Dans ce chapitre, les analyses vont donc se concentrer entre 0 et 30 heures afin de préciser l'action du chlorure de calcium sur l'hydratation des mélanges ciment-laitier avant la phase de diffusion. Le travail porte sur le suivi de l'évolution de la formation des différents hydrates et de la consommation des phases anhydres. On cherche à mettre en évidence les changements qui ont lieu dans les systèmes afin de préciser différents mécanismes probables de modification de la microstructure en présence de chlorure de calcium, conduisant à l'augmentation des performances mécaniques à jeune âge.

Les objectifs de ce chapitre peuvent se décrire à travers les questions suivantes :

- Est-ce que la présence de chlorure de calcium influe la dissolution des phases du ciment ? Des sulfates de calcium ?
- Est-ce que le CaCl₂ a un impact direct sur la précipitation des phases aluminates ? Sur la portlandite ? les C-S-H ?
- Comment évoluent les chlorures en solution ? Est-ce que l'évolution de la concentration en chlorures influence la cinétique de formation des phases ?
- Existe-t-il une influence des chlorures sur le laitier pendant les premières heures de l'hydratation des mélanges.

Une première partie présentera les résultats de campagnes de suivi de l'hydratation par DRX in-situ, permettant de suivre l'évolution des différentes phases cristallisées au fil de l'hydratation (sans procédure de séchage, donc adaptée au suivi à très jeune âge).

Ensuite, on commentera les résultats d'une série de mesures spectroscopiques par RMN MAS ²⁷Al, avec pour objectifs l'acquisition de données quantitatives à comparer avec la DRX in-situ, ainsi que des informations sur la formation des C-S-H. Un suivi de mesure de temps de relaxation du proton par RMN apportera des informations sur l'évolution de l'eau libre et liée, notamment aux C-S-H, au fil de la réaction.

Les mécanismes d'action du CaCl₂ seront proposés dans une partie discussion.

V.2 Etude par DRX in situ

Les mesures in situ consistent à effectuer des scans rapides (10 minutes) avec des pas de temps réduits entre les mesures sur des échantillons de pâtes en cours de réaction. Pour cette campagne, le pas de temps retenu est de 30 minutes. Les scans sont effectués sur un domaine angulaire réduit (8°-45° 2θ) afin de maximiser le temps de faisceau sur les angles d'intérêt. L'évolution de la surface des pics principaux des phases d'intérêt a été relevée pour chaque pas de temps. Cependant, ces conditions de mesure ne donnent pas un signal assez puissant pour permettre une simulation quantitative par Rietveld avec une précision correcte. A l'issue des séries in-situ, des mesures avec un protocole adapté à la quantification ont été réalisées. Les résultats de la quantification ont servi à calibrer les séries de données in-situ afin d'obtenir l'évolution quantitative des différentes phases. Un exemple de suivi d'un mélange type S70 sur 12 heures est proposé en Figure V-1.

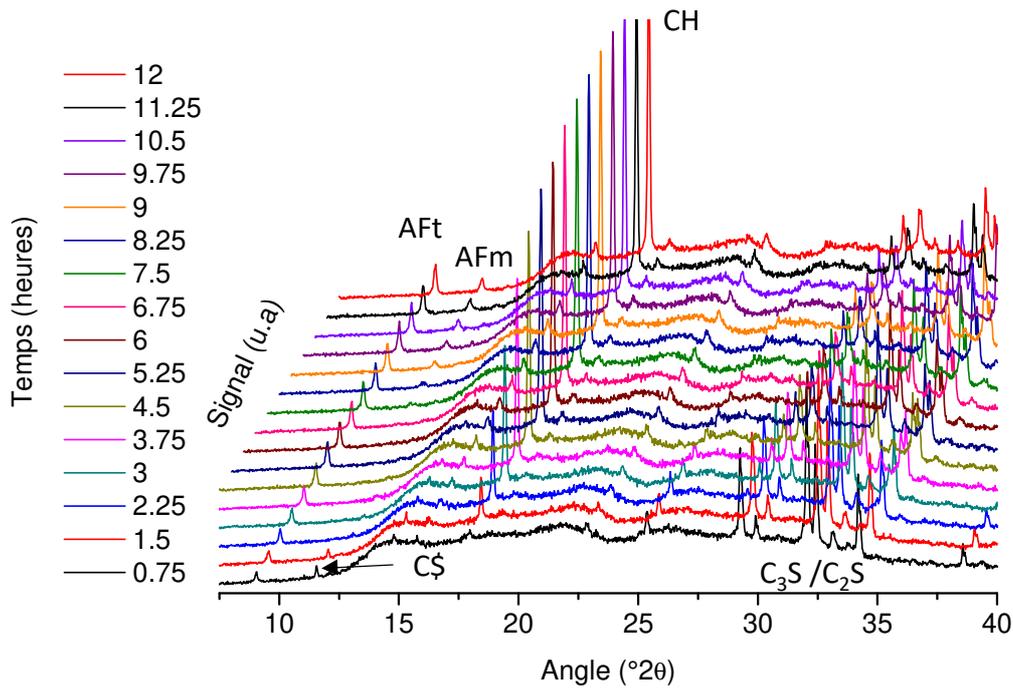


Figure V-1 Diffractogrammes in-situ du mélange S70. Exemple sur 12 heures. AFt : ettringite; AFm : monocarbonate; CH : portlandite; C\$: gypse; $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$

Parmi les produits d'hydratation formés, seules les phases cristallisées ont pu être suivies par diffraction de rayons X. De plus, seules les phases présentant des pics non convolués ont pu être isolées. On présente ici le suivi de la formation d'ettringite (AFt), des AFm et de la portlandite. En parallèle, on suit la consommation des sulfates de calcium, sources de sulfates pour la formation des AFt et sulfo-AFm. Les phases principales du clinker n'ont pas pu être suivies de façon quantitative car les pics principaux sont en recouvrement avec d'autres phases. Néanmoins, elles sont présentées en fonction de l'intensité maximale des pics de diffraction. Pour chaque phase, on compare l'évolution des mélanges avec et sans chlorure de calcium pour le système ciment-laitier.

En parallèle, on cherche à découpler l'effet de l'accélérateur sur le laitier de l'effet sur le ciment dilué. Pour ce faire, une campagne in-situ a été menée sur les systèmes Q70 (avec et sans CaCl_2). En plus, les effets du CaCl_2 sur l'hydratation d'une pâte de ciment standard (OPC) sont présentés afin de mettre en évidence les différences avec les systèmes dilués.

Enfin, les cinétiques de formation des phases ont été calculées et tracées en comparaison avec les flux de chaleur mesurés par calorimétrie, afin d'attribuer qualitativement la contribution de

la formation des phases aux différentes périodes caractéristiques relevées lors des mesures de dégagement de chaleur par calorimétrie isotherme.

V.2.1 Analyse de la formation de portlandite

La Figure V-2 présente l'évolution de la formation de portlandite au cours des 35 premières heures de réaction pour les systèmes S70 et S70C11. On remarque que la courbe rouge représentant le mélange accéléré montre une évolution plus rapide que la courbe noire. Le système S70 (en noir) démarre en deux temps, avec une formation de portlandite relativement lente pendant les deux premières heures, avant d'accélérer brusquement, alors que l'on n'observe pas la période de latence dans le système S70C11. De la même façon, le ralentissement de la formation de portlandite arrive plus tôt et plus brusquement pour le système avec CaCl_2 . Par ailleurs, la quantité formée se stabilise autour d'une valeur équivalente dans les deux échantillons.

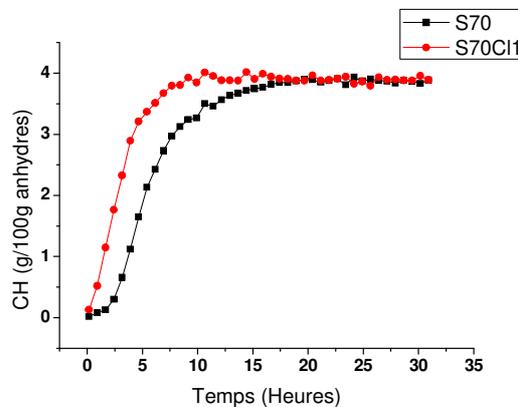


Figure V-2 Suivi de l'évolution de la formation de Portlandite par DRX in situ dans les systèmes S70 et S70C11

On observe un comportement similaire dans les mélanges dilués Q70 et Q70C11, dont les résultats sont présentés en Figure V-3. On retrouve la période de latence pour le mélange sans accélérateur alors que la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a démarré dans le mélange accéléré. A nouveau, le ralentissement démarre plus tôt dans l'échantillon Q70C11, autour de 4%

massique de CH. Par ailleurs, la quantité formée est du même ordre de grandeur pour les deux mélanges S70 et Q70 (4-5,5% massique).

A la différence des formules S70, la précipitation ne marque pas de palier net. Cependant, après 20 heures de réaction, la pente de la courbe du système Q70 est très faible, ce qui semble indiquer un début de stabilisation.

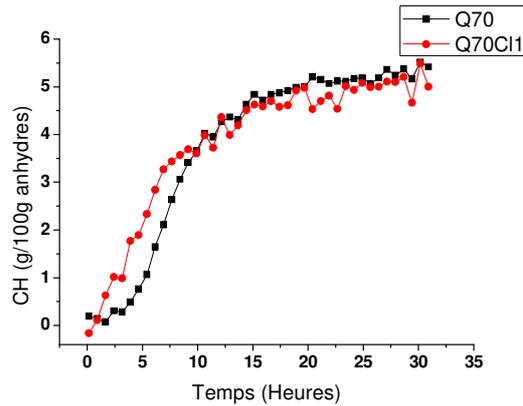


Figure V-3 Suivi de l'évolution de la portlandite par DRX in-situ dans les systèmes Q70 et Q70Cl1

La Figure V-4 s'intéresse à préciser l'effet du CaCl_2 sur la formation de portlandite dans une pâte de ciment seul (OPC). Sur ces courbes, on peut remarquer que les deux échantillons montrent un palier initial, à la différence des deux échantillons « dilués ». En revanche, on observe toujours une évolution légèrement plus rapide pour l'échantillon accéléré (en rouge), ainsi qu'un ralentissement demarrant plus tôt et l'atteinte d'un palier autour d'une quantité formée équivalente avec ou sans chlorures. Il semblerait ici que l'effet d'accélération est plus faible que dans les formules présentées précédemment, l'écart entre les courbes étant moins marqué. Ceci peut-être dû à la réduction du rapport accélérateur/ciment (1 :100 pour OPC Cl1 et 1 :30 pour S/Q70Cl1) et vient supporter l'hypothèse d'un effet de l'accélérateur préférentiel sur le ciment avant le démarrage de la réaction du laitier.

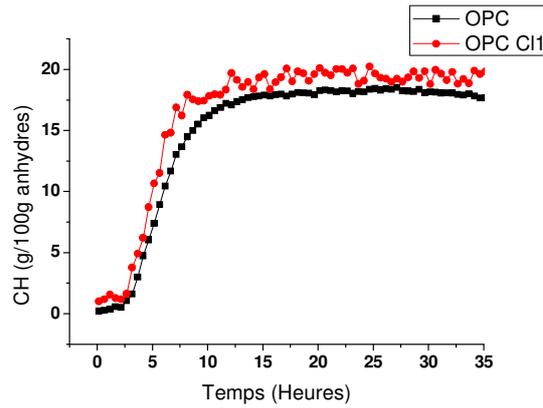


Figure V-4 Suivi de la formation de portlandite par DRX in-situ dans les systèmes OPC et OPC Cl1

La principale source de calcium responsable de la précipitation de portlandite est la phase C_3S du ciment. Le suivi de la dissolution du C_3S dans les mélanges S70 avec et sans accélérateur est donné en Figure V-5. Ces courbes sont obtenues à partir des valeurs maximales des pics principaux du C_3S . En effet, aucun pic n'est suffisamment isolé pour permettre une déconvolution non ambiguë de sa surface et donc un suivi quantitatif. Cependant, on a pu montrer que les allures des courbes en intensité sont comparables à celles des courbes en surface de pics (II.3.4), permettant une approche qualitative de l'évolution des phases dont les pics sont convolués. Sur la figure, les deux courbes suivent une allure similaire, selon une fonction de type $y=x^{-n}$. Après 24 heures, la consommation est ralentie, ce qui est soutenu par les quantifications sur de plus longues périodes (IV.4.3.3).

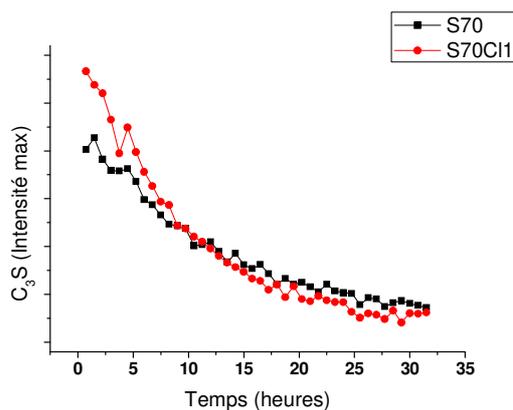


Figure V-5 Suivi de la consommation de C_3S par DRX in-situ dans les systèmes S70 et S70Cl1

A partir des résultats présentés, on peut dégager plusieurs effets du CaCl_2 sur la formation de portlandite dans les mélanges S70 :

- A partir d'un taux suffisant (non déterminé, 1% massique dans les formules présentées ici), l'ajout de chlorure de calcium provoque un démarrage quasi instantané de la précipitation de portlandite et accélère sa formation.
- En diluant le ciment par l'ajout d'additions minérales, on constate un effet accélérateur plus important du CaCl_2 (démarrage instantané de la formation de CH) qui peut provenir de l'augmentation du ratio Cl/Ciment.
- La période principale de la formation de portlandite se termine aux environs de 10h. On peut remarquer que ce repère temporel correspond également aux estimations établies dans les chapitres précédents sur la période de démarrage de la réaction du laitier.
- Il semblerait que le chlorure de calcium n'a pas d'impact significatif sur la solubilité du C_3S . Il est possible qu'il favorise la précipitation de la portlandite (en modifiant l'indice de saturation de cette phase).

V.2.2 Analyse de la formation d'ettringite

V.2.2.1 Observations sur les systèmes dilués (S70/Q70)

La Figure V-6, partie gauche, présente le suivi de l'ettringite dans les mélanges S70 (courbe noire) et S70Cl1 (courbe rouge). De façon générale, la précipitation d'ettringite démarre très tôt après le mélange de la poudre avec l'eau. En observant les pentes des deux courbes, le taux de formation apparaît similaire pour les deux mélanges. La quantité formée se stabilise autour de 4% massique après 10h de réaction. Cependant, l'échantillon accéléré semble avoir démarré la précipitation d'ettringite plus tôt, et l'inflexion correspondant au ralentissement se situe vers 8h pour S70 et vers 5h pour S70Cl1.

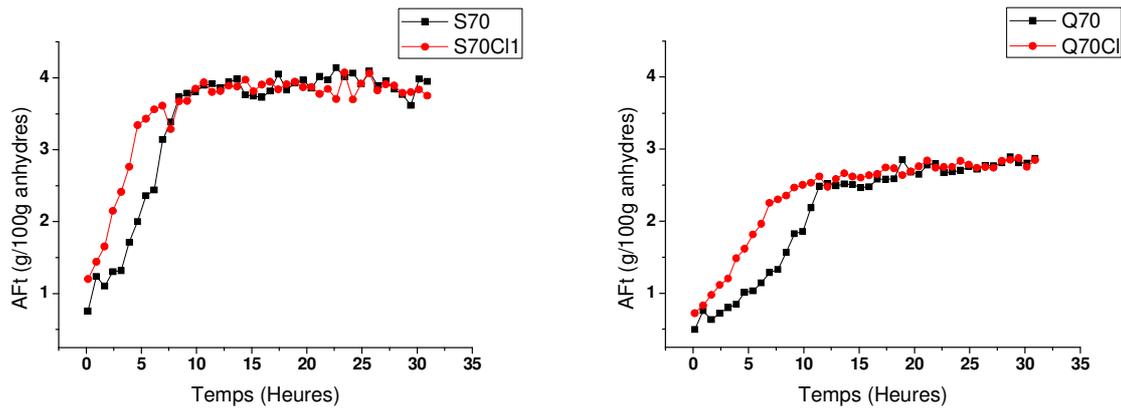


Figure V-6 Suivi de la formation d'ettringite par DRX in-situ dans les mélanges S70 (gauche) et Q70 (droite) avec et sans CaCl_2

Sur la figure de droite, on présente les mesures pour le mélange Q70 avec et sans accélérateur. A nouveau, la courbe correspondant au mélange Q70 est en-dessous de la courbe Q70Cl1 jusqu'à l'atteinte d'une inflexion situé vers 11 heures et autour de 2,7% massiques. On observe un écart de l'ordre du pourcent massique entre les mélanges avec et sans laitier. Cet écart pourrait provenir d'un apport d'aluminium issu de la dissolution initiale du laitier. De plus, on observe une différence de pente entre les mélanges au laitier et ceux au quartz, montrant une formation plus rapide dans les mélange au laitier. Par ailleurs, l'allure semblable des courbes entre les deux mélanges tend à illustrer un mécanisme d'action commun de l'accélérateur.

Afin de comprendre l'influence du CaCl_2 sur les phases aluminates, on s'intéresse aux précurseurs de l'ettringite (sources de sulfates, d'aluminium,..) et à l'impact de chlorure de calcium sur ces composés.

La formation d'ettringite est alimentée d'une part par l'arrivée en solution de l'aluminium et du calcium issus de la dissolution du C_3A et C_3S principalement (ainsi que du C_4AF , du C_2S et du laitier minoritairement) et d'autre part des sulfates et du calcium issus de la dissolution du gypse et/ou de l'anhydrite.

Le suivi quantitatif de l'évolution des sulfates de calcium est présenté en Figure V-7. Sur la partie gauche présentant le gypse, on observe une dissolution totale au bout de 4 heures environ pour le mélange S70 et 2 heures pour l'échantillon accéléré. Il pourrait s'agir ici de la mise en évidence d'un effet direct du CaCl_2 sur la solubilité des sulfates de calcium, qui a déjà été décrit par Bock avec du chlorure de sodium [1] et par Prisciandaro et al avec NaCl et CaCl_2 [2].

Sur partie de droite, on trace l'évolution de l'anhydrite. Les deux courbes montrent une dissolution moins rapide et incomplète. Cependant, la courbe correspondant au mélange accéléré est en-dessous de la courbe S70 pendant les dix premières heures de réaction, traduisant une dissolution plus rapide. A partir de 10 heures, la dissolution semble atteindre un palier. On peut remarquer que c'est à la même période que la formation d'ettringite ralentit. Ce qui tend à montrer que la formation d'ettringite est contrôlée par la disponibilité de sulfates en solution.

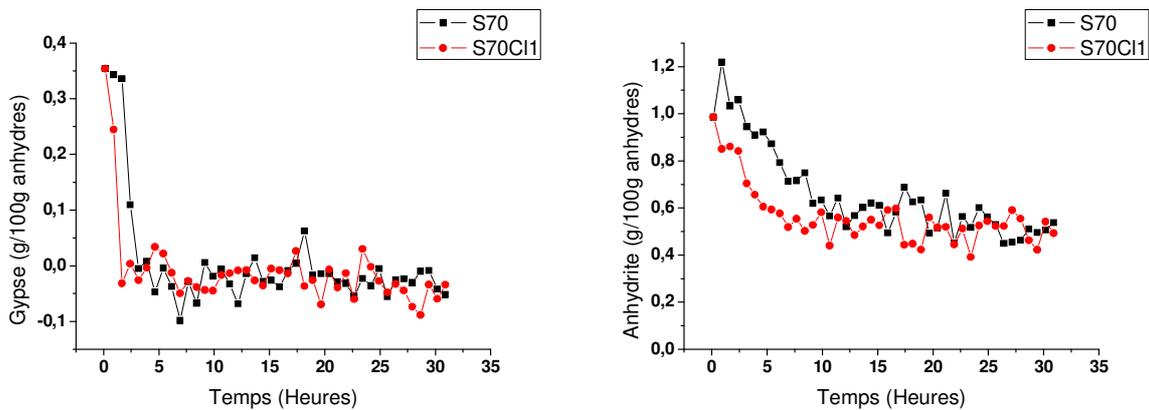


Figure V-7 Suivi de la consommation de gypse (à gauche) et d'anhydrite (à droite) par DRX in-situ dans les mélanges S70 et S70Cl1

Le suivi qualitatif de la consommation de C_3A est présenté en Figure V-8. Pour rappel, les pics principaux des phases cimentaires sont en recouvrement avec d'autres pics et leur surface n'a pas pu être mesurée sans outil de déconvolution. On présente donc l'évolution de l'intensité maximale des pics. De plus, les courbes affichent un bruit important, causé par un signal relativement faible sur campagnes in-situ.

La courbe correspondant au mélange sans CaCl_2 (noir) montre une consommation progressive de l'aluminate tricalcique. Le mélange accéléré affiche une allure similaire, indiquant une cinétique de dissolution comparable. Le mélange accéléré semble montrer une consommation légèrement plus rapide du C_3A pendant les 10 premières heures.

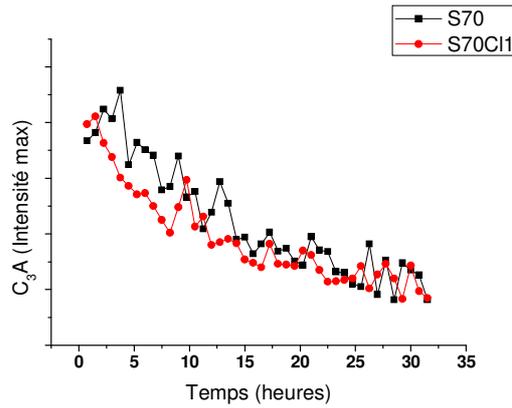


Figure V-8 Suivi de la consommation de C_3A par DRX in-situ dans les mélanges S70 et S70Cl1 (en intensité relative)

On résume ici les effets observés de l'ajout de CaCl_2 sur la formation d'ettringite dans les mélanges S70 –Q70 :

- La formation d'AFt démarre plus tôt dans le mélange accéléré.
- La quantité d'AFt formée est supérieure dans le mélange contenant du laitier.
- La quantité totale d'AFt formée ne change pas avec l'ajout de CaCl_2 . Cette observation peut s'expliquer soit par l'épuisement d'un élément en solution, soit par un changement d'équilibre vers une autre phase, notamment les AFm.
- La dissolution des sulfates de calcium semble légèrement plus rapide dans les mélanges accélérés. En conséquence, la solution porale atteindrait plus rapidement la saturation vis-à-vis de l'ettringite et entraînerait un départ de précipitation avancé.
- L'ajout de CaCl_2 semble accélérer légèrement la dissolution du C_3A .
- La formation principale des AFt se passe avant le départ estimé de la contribution du laitier mesuré par calorimétrie (III.2.3).

Bilan :

On a montré précédemment (III.2.3) que la contribution du laitier sur le dégagement thermique est significative à partir de 10 heures environ. Or, la quantité d'AFt supérieure formée dans le système S70 semble montrer une contribution du laitier (par l'apport d'aluminium en solution) sur la formation d'ettringite, qui précipite avant 10 heures.

L'ajout de chlorure de calcium va accélérer la dissolution du C_3A et des sulfates de calcium, ce qui peut provoquer l'accélération de la formation d'ettringite. Cependant, l'accélérateur induit

un effet assez similaire entre les mélanges S et Q. On ne met pas en évidence de synergie laitier + CaCl_2 sur la formation d'ettringite.

V.2.2.2 Observations sur les systèmes OPC-OPC C11

L'effet de l'ajout de CaCl_2 a également été étudié sur les pâtes de ciment non dilué (OPC), avec des résultats présentés à la Figure V-9. On peut remarquer une évolution nettement plus rapide de la quantité d'AFt pour le liant accéléré (en rouge) par comparaison avec la pâte standard. Par ailleurs, la formation d'ettringite semble continue pendant environ 17h dans la pâte OPC, alors que la pâte OPC C11 montre un ralentissement dès 6-7 heures. La quantité maximale formée est légèrement supérieure pour le mélange accéléré avec environ 10,5% massiques et 9,5% pour la pâte non accélérée. Après avoir atteint leurs maximums respectifs, les courbes se stabilisent, et on observe un début de décroissance pour l'échantillon OPC C11. Le mélange OPC, quant à lui, ne montre pas de décroissance, au moins sur la période de mesure. Cependant, les quantifications présentées dans le chapitre précédent indiquent que le système non accéléré va également déstabiliser l'ettringite par la suite.

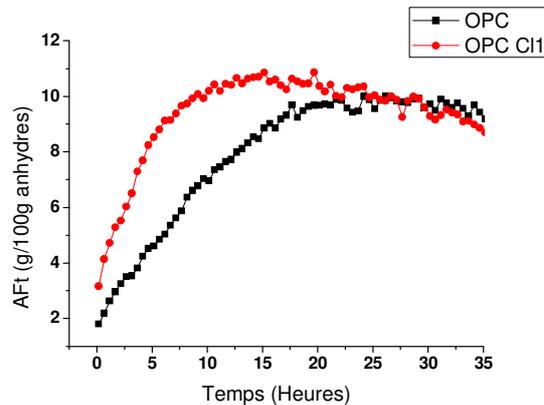


Figure V-9 Suivi de la formation d'ettringite par DRX in-situ dans les systèmes OPC avec et sans CaCl_2

On retrouve donc les mêmes caractéristiques de l'action du CaCl_2 sur la formation d'ettringite dans les pâtes OPC et les mélanges S70 et Q70, supportant l'hypothèse d'un même mécanisme d'action.

V.2.3 Analyse de la formation d'AFm

V.2.3.1 Résultats de suivi in-situ par DRX

La Figure V-10 présente l'évolution de la position des pics d'AFm dans les systèmes S70 et S70Cl1. On représente l'évolution de l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle 2θ et du temps. La ligne de base est représentée par la surface en jaune. Dans un premier temps, on repère un démarrage plus tôt pour les AFm du système S70Cl1 : autour de 7h, contre 14h pour S70.

Remarque : Les variations de couleur se font par palier d'intensité de signal et sous estiment le temps à partir duquel on détecte le signal. Les valeurs précises seront données par la suite.

Dans un second temps, on remarque que dans chaque échantillon, un seul type de phase est formé. Dans l'échantillon S70, le signal est situé vers $10,7^\circ$ et correspondrait aux hémicarboaluminates ($10,9^\circ$ - $d=8,1\text{\AA}$). Dans S70Cl1, le signal centré sur 11° est attribué au sel de Friedel ($11,3^\circ$ - $d=7,8\text{\AA}$). Le décalage angulaire proviendrait de défauts de surface (encapsulation souple en Kapton). Le monosulfate diffracterait autour de $9,9^\circ$ et n'entre pas en conflit d'attribution.

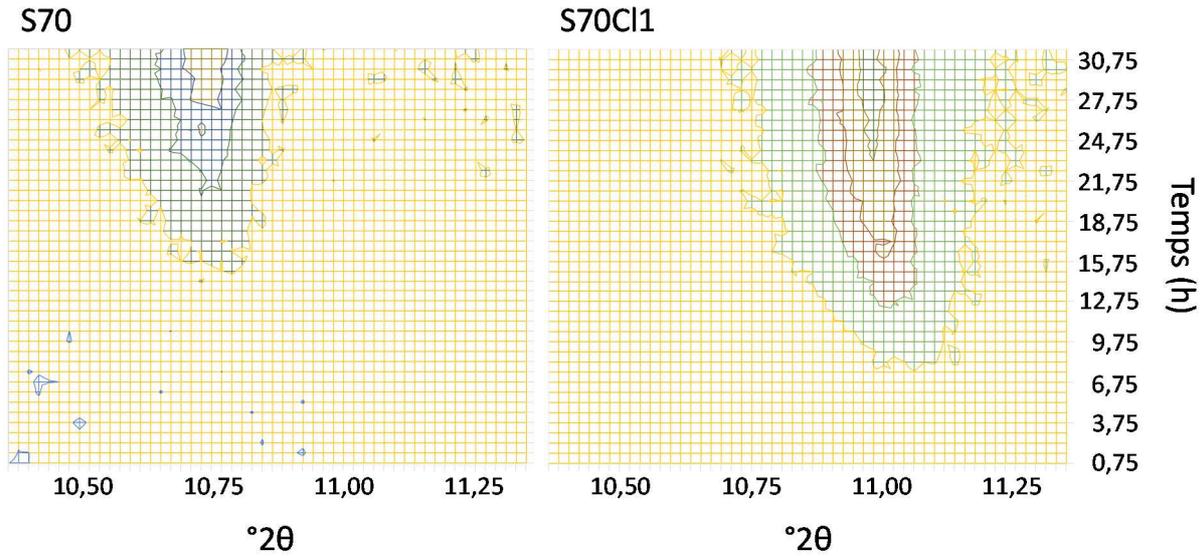


Figure V-10 Suivi de la position des pics d'AFm au cours de la réaction dans les systèmes S70 et S70Cl1. Les variations de couleur représentent l'évolution de l'intensité du signal. La ligne de base est en jaune.

Le suivi de la formation d'AFm dans les mélanges S70 et S70Cl1 est présentée en Figure V-11. Les valeurs prennent en compte la quantité totale des différents types d'AFm détectés dans les échantillons : la courbe noire, correspondant au système S70, comprend les carbo-AFm ; la courbe rouge, correspondant au système S70Cl1, comprend en plus les chloro-AFm.

Le système S70 présente une évolution très faible, assimilable à une latence, durant les 12 premières heures de réaction. Par la suite, on observe une croissance constante sur la durée de la mesure. On rappelle que ce marqueur temporel a été identifié comme le départ de la réaction du laitier (III.6). On peut remarquer que la période de croissance correspond avec la fin de la précipitation d'ettringite mise en évidence dans la partie précédente.

La courbe correspondant au système S70Cl1 va diverger à partir de 6 heures de réaction et croître plus rapidement que celle correspondant au système sans accélérateur. On observe également un léger ralentissement de la croissance de la courbe à partir de 24 heures de réaction.

Dans le système S70Cl1, les AFm comprennent des chlorures comme anions d'interfeuille. Or, on peut remarquer que le démarrage de la précipitation d'AFm correspond à nouveau avec la fin de la période de croissance de l'ettringite, qui ne mobilise que des sulfates.

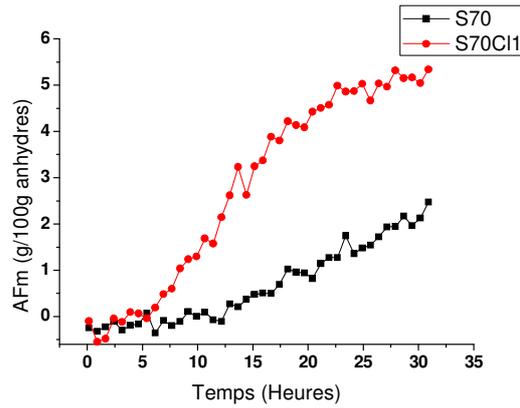


Figure V-11 Suivi de la formation d'AFm par DRX in-situ dans les systèmes S70 et S70Cl1

Afin d'isoler un possible effet de la présence de laitier sur la précipitation d'AFm et une synergie avec l'accélération par ajout de CaCl_2 , les mesures ont également été faites sur les systèmes « dilués » Q70 et Q70Cl1. Les résultats sont présentés sur la Figure V-12.

On retrouve sur les deux courbes des allures comparables avec les systèmes contenant du laitier. Les courbes démarrent avec un palier de latence initial. Ensuite, on observe une croissance des courbes avec un décalage temporel et une pente différente en fonction de la présence ou non de CaCl_2 . De plus, le démarrage de la croissance correspond avec le ralentissement de la formation d'ettringite dans chaque système.

Dans l'ensemble, la substitution du laitier par du quartz ne provoque pas de modification majeure de l'évolution des AFm pendant le premier jour de réaction. Cependant, la quantité formée est supérieure dans les mélanges contenant du laitier. Par ailleurs, on a montré plus tôt (Figure V-8) que le CaCl_2 influe peu la vitesse de dissolution du C_3A . Dès lors, il est possible que le laitier fournisse une source d'aluminium complémentaire.

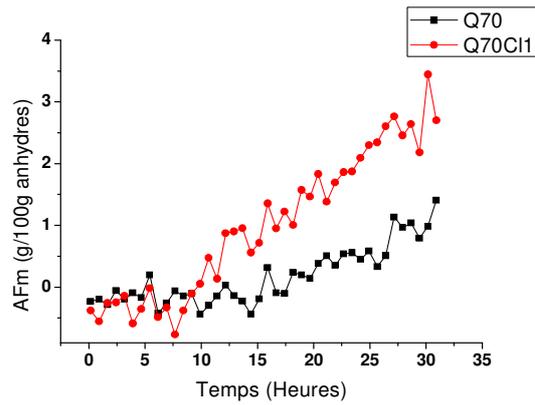


Figure V-12 Suivi de la formation d'AFm par DRX in-situ dans les systèmes Q70 et Q70Cl1

En conséquence, l'augmentation significative de la quantité d'AFm formés dans les systèmes S70Cl1 proviendrait des chlorures incorporés dans la solution et de l'aluminium issu d'une augmentation de la réaction du laitier, dont le taux de réaction a été mesuré supérieur au mélange sans CaCl_2 à 24h (chapitre 4 ; 4.4.2.3).

V.2.3.2 Apports de l'analyse des solutions porales

On a montré précédemment (chapitre 3) que l'ajout de CaCl_2 entraîne la formation de chloro-AFm (Sels de Friedel) simultanément à la formation du monosulfate. On cherche ici à évaluer la quantité de chlorures qui sont mobilisés pour la formation de sel de Friedel dans le système S70Cl1.

A partir de l'extraction des solutions interstitielles de pâtes à jeune âge, les chlorures ont été dosés par ICP. La Figure V-13 compare l'évolution de la quantité d'AFm formés, obtenue à partir des DRX in-situ, avec celle de la quantité de chlorures fixés, obtenue à partir des dosages par ICP de la solution porale. Pour quantifier les AFm, une simplification est faite en ne considérant qu'une seule phase formée, à savoir le sel de Friedel, majoritaire d'après les observations précédentes. On justifie ce choix par la faible différence de masse molaire entre le monosulfate et le sel de Friedel (570,86 g/mol et 561,33 g/mol respectivement). Les chlorures fixés représentent la part de chlorures issus de la différence entre la quantité de chlorures initiale en solution et la quantité mesurée à l'échéance donnée. Afin d'avoir une molarité comparable avec le chloro-AFm ($\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), les chlorures en solution sont convertis en Cl_2 .

Sur le graphique, on observe dans un premier temps une répartition de l'ensemble des points suivant une progression relativement linéaire avec une dispersion réduite. Par la suite, on constate que sur les mesures avant 12h, la quantité de chlorures fixés dépasse la quantité d'AFm formés. Le reste des chlorures pourraient s'adsorber à la surface de la portlandite, comme l'ont montré Kalinitchev et Kirkpatrick [3]. Par ailleurs, ces auteurs, ainsi que Plusquellec et Nonat [4] précisent que les C-S-H n'ont peu voire pas de capacité d'adsorption de chlorures.

A 24h, la quantité de chlorures fixés est inférieure à la quantité d'AFm formés. Ce qui est en accord avec des AFm composés de groupements chlorures mais également d'autres natures (contenant sulfates ou carbonates). On montre ici que les sels de Friedel semblent être le principal moyen de fixation des chlorures, ainsi qu'une concordance entre les chlorures quantifiés par DRX-Rietveld et par analyse de solution porale au-delà de 12h.

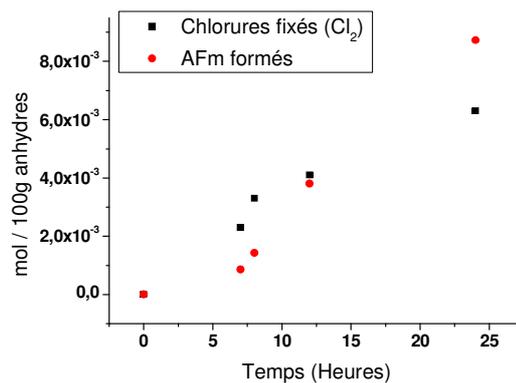


Figure V-13 Comparatif entre les chlorures mobilisés depuis la solution porale et la quantité d'AFm formés au fil de la réaction du système S70Cl1

Par, ailleurs, en traçant l'évolution de la fixation des chlorures en parallèle avec celle de la précipitation d'AFm, présenté en Figure V-14, on peut établir un lien entre les deux phénomènes. Les valeurs présentent le pourcentage massique par rapport à la quantité maximale mesurée pour les AFm et par rapport à la quantité initiale de chlorures.

La courbe représentant l'évolution de la fixation des chlorures (en rouge) présente des caractéristiques similaires à celle des AFm. Aux premières heures de la réaction, malgré le manque d'information vers 4-5 heures, on peut constater que la croissance de la courbe est plus faible que dans la seconde partie entre les points à 7 et 12h. Après 12h, la croissance diminue jusqu'à la dernière mesure à environ 92% de chlorures fixés. On retrouve les mêmes marqueurs

temporels que pour la formation d'AFm. Il apparaît ici que l'évolution de la formation d'AFm pourrait être contrôlée par la concentration de chlorures dans la solution interstitielle.

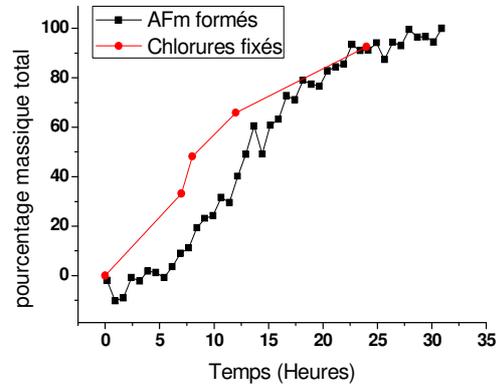


Figure V-14 Mise en évidence du lien entre la fraction de chlorures fixés et l'évolution de la formation d'AFm

L'étude de la formation des AFm permet de mettre en évidence un mécanisme réactif du chlorure de calcium. D'après les résultats, la présence de CaCl_2 ne modifie pas le départ de la formation d'AFm, qui pourrait être contrôlé par la baisse de concentration en sulfates de la solution, entraînant la fin de la précipitation d'ettringite et le démarrage de la précipitation d'AFm. En revanche, l'évolution de la formation des chloro-AFm semble contrôlée par la concentration de chlorures en solution.

V.2.4 Etude des cinétiques de formation des phases cristallines

Dans cette partie, les résultats des quantifications in-situ ont été convertis en taux de formation (en calculant la dérivée des courbes d'évolutions) pour les différentes phases analysées, portlandite, ettringite et AFm. Ces taux de formation ont été reportés sur les courbes de flux de chaleur, mesurés par calorimétrie isotherme, des systèmes correspondants.

V.2.4.1 Cinétique des systèmes Q70 – Q70Cl1

La Figure V-15 présente les courbes pour les systèmes « dilués » Q70 avec et sans CaCl_2 . Les courbes noires représentent les flux de chaleur. Les autres courbes tracent les taux de formation des différentes phases. De fait, les deux grandeurs sont différentes et représentées avec une échelle propre. Les intensités ne sont pas comparables quantitativement. En revanche, cette représentation permet de situer la formation des phases cristallisées dans la période d'activité thermique principale et de mettre en évidence l'effet de l'accélérateur sur les cinétiques de formation.

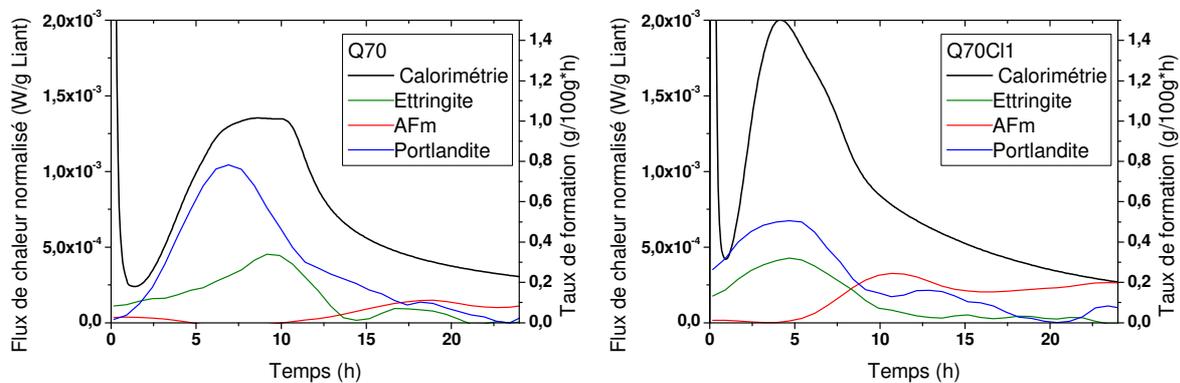


Figure V-15 Taux de formation des phases CH, AFt et AFm avec flux de chaleur correspondant pour les systèmes Q70 (gauche) et Q70Cl1 (droite)

Dans le système Q70, le pic de formation de portlandite correspond à la première partie du pic d'activité thermique principal. Le pic de l'ettringite s'inclut dans l'épaulement centré sur 10 heures. Enfin, la formation des AFm a lieu après le pic d'activité thermique principal.

Avec l'incorporation de chlorure de calcium (graphique de droite), la formation de l'ensemble des phases est avancée. Portlandite et ettringite se forment désormais simultanément. En conséquence, l'épaulement du pic d'activité thermique principal est atténué. On remarque également l'augmentation du taux de croissance des AFm, qui ne produit cependant pas d'effet visible sur la décroissance du flux de chaleur.

D'un point de vue cinétique, le couplage de deux techniques permet une identification précise de la contribution de la formation des phases cristallines sur l'activité thermique au cours de la réaction.

V.2.4.2 Cinétique des systèmes S70 - S70C11

La Figure V-16 présente les résultats pour les systèmes avec laitier S70 (à gauche) et S70C11 (à droite). Dans un premier temps, on remarque que les pics de formation des phases sont légèrement décalés par rapport au flux de chaleur, en comparaison avec les résultats présentés dans la partie précédente. Cependant, les hiérarchies dans l'ordre des pics sont conservées et on retrouve les mêmes caractéristiques dans les systèmes S70 et S70C11 que précédemment.

Ce décalage pourrait provenir de conditions de mesures différentes, expliquant une modification des cinétiques entre la mesure de calorimétrie et la diffraction X. On met ici en évidence la sensibilité des mesures.

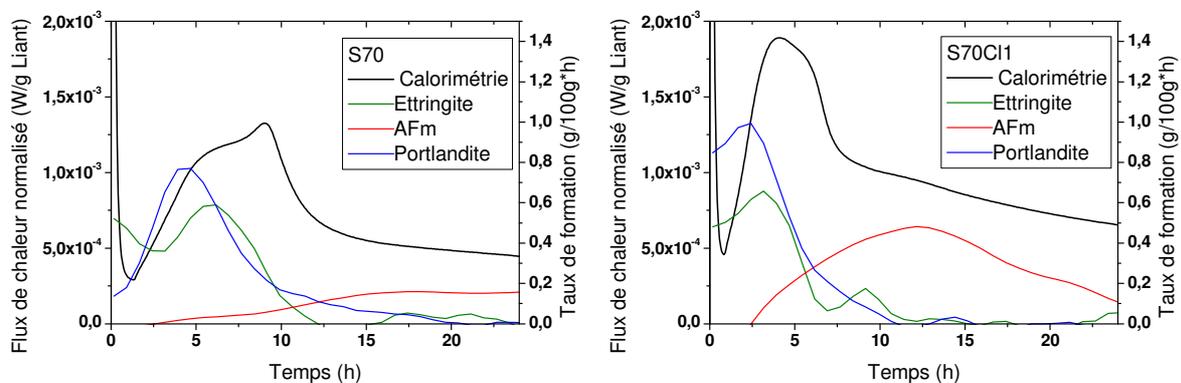


Figure V-16 Taux de formation des phases CH, AFt et AFm avec flux de chaleur correspondant pour les systèmes S70 (gauche) et S70C11 (droite)

La comparaison des pics de formation des différentes phases permet de dégager les observations suivantes :

- L'intensité du pic de formation de la portlandite augmente dans le système accéléré.
- L'intensité du pic de formation de l'ettringite est du même ordre de grandeur dans le système accéléré.
- L'intensité du pic de formation des AFm augmente significativement dans le système accéléré.

Par ailleurs, l'épaule visible sur la courbe calorimétrique S70C11 centré sur 12,5 heures correspond avec le pic de formation des AFm.

Les résultats présentés dans cette partie permettent d'identifier les variations cinétiques, issues de l'ajout de CaCl_2 , observées sur les flux de chaleur. Le resserrage du pic de chaleur principal résulte en partie de l'avancement de la formation d'ettringite, ce qui a pour effet de décaler l'épaule situé à droite du pic vers sa gauche.

V.2.5 Calcul de la chaleur dégagée

Les résultats des mesures de suivis quantitatifs de formation des phases cristallisées ont été convertis en chaleur à partir des enthalpies de réaction des différentes phases. La conversion de la quantité formée vers la chaleur dégagée pour former cette quantité est donnée par l'équation (1) :

$$\sum Q = \sum \Delta n_f \times r^H \quad (5)$$

Avec :

Q : Chaleur Dégagée (J/g)

Δn_f : Quantité de phase formée (mol)

r^H : Enthalpie de réaction à 25°C (J/mol)

Les valeurs de r^H sont issues de la base de données CEMDATA 18, disponibles dans les travaux de Lothenbach et al.[5].

Pour les calculs, des hypothèses de simplification ont été établies :

- Les valeurs d'enthalpie de réaction à 25°C ont été utilisées pour simplifier les calculs.
- Pour simuler la chaleur dégagée par les AFm, une valeur d'enthalpie moyenne de 8000 J/mol a été choisie. En effet les valeurs r^H pour les différents types d'AFm sont du même ordre de grandeur.
- La chaleur issue de la dissolution des phases anhydres est négligeable [5].

Les calculs ont été effectués pour les mélanges S70 et S70C1. Dans un second temps, les quantités de chaleur ont été converties en flux de chaleur. Les résultats sont ensuite comparés aux mesures de calorimétrie isotherme.

Chaleur dégagée

La Figure V-17 présente les comparatifs de chaleur dégagée. Les courbes noires correspondent aux mesures de chaleur totale par calorimétrie. Les autres courbes résultent des calculs de conversion quantité/chaleur pour l'ettringite (en rouge), les AFm (en bleu) et la portlandite (en vert). Sur les graphes, les quantités de chaleur des différentes phases sont cumulées. Les deux graphiques représentent les systèmes S70 (à gauche) et S70C11 (à droite).

Dans un premier temps on remarque que la quantité de chaleur dégagée par la formation de portlandite dépasse la chaleur totale mesurée par calorimétrie. Ce point sera discuté plus loin. Ensuite, on peut observer la contribution de chaleur issue de la formation d'ettringite et d'AFm, dont l'ordre de grandeur paraît cohérent avec la mesure de calorimétrie.

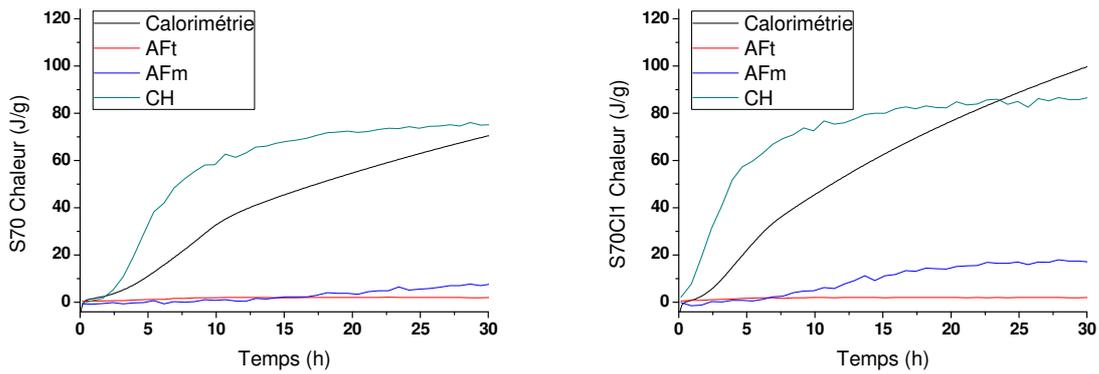


Figure V-17 Chaleur dégagée mesurée par calorimétrie, comparée aux chaleurs calculées pour les AFt, AFm et CH dans les systèmes S70 et S70C11

L'objectif initial de ces calculs était de quantifier la chaleur dégagée par la formation des phases mesurées expérimentalement afin de remonter à la quantité de C-S-H formés par différence avec la chaleur totale. Cependant, les valeurs obtenues pour la portlandite ne permettent pas les calculs. Il semblerait que la chaleur calculée pour la portlandite soit surestimée d'un facteur 2 à 3.

Pour rappel, la portlandite a été quantifiée par DRX-Rietveld et par ATG en donnant des résultats comparables. Le degré de confiance sur la quantité formée semble donc satisfaisant. Le calcul simplifié de l'équation (1) néglige les coefficients liés à la température. Cependant, les différences des conditions de température en fonction des essais sont trop faibles pour justifier les résultats. La valeur r^H pour la portlandite semble trop élevée pour être utilisée dans la période de précipitation.

Une variante a été testée en modifiant la valeur de l'enthalpie des phases hydratées. En prenant pour hypothèse que l'eau mobilisée lors de la formation des hydrates est déjà formée et n'intervient pas dans le bilan énergétique de la réaction. Les valeurs d'enthalpies ont donc été diminuées de leur portion d'eau. Les résultats sont présentés sur la Figure V-18. On retrouve en noir la chaleur totale mesurée par calorimétrie. les valeurs alternatives pour les phases hydratées permettent de diminuer la part de la portlandite mais semblent rester nettement supérieures à leur contribution respective réelle.

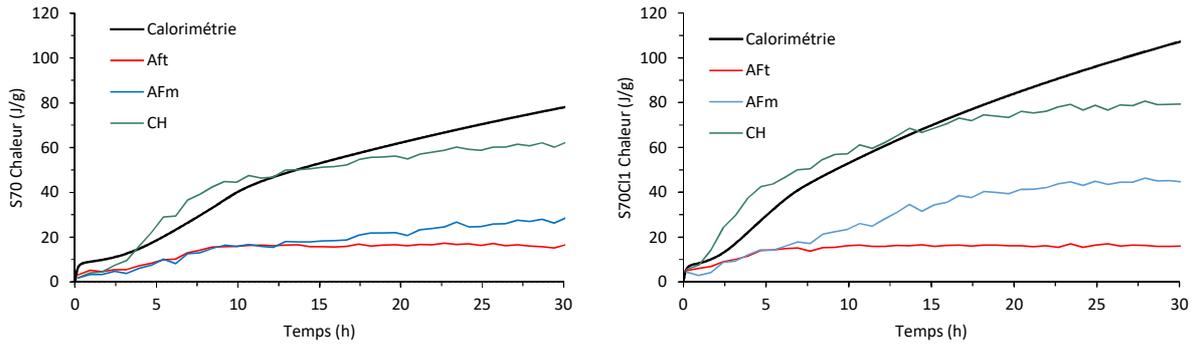


Figure V-18 Calcul alternatif pour les chaleurs dégagées dans les systèmes S70 et S70Cl1

Ces deux méthodes n'ont pas donné satisfaction à ce stade mais permettent néanmoins de montrer une approche intéressante de la détermination expérimentale de la chaleur dégagée des différentes phases d'un système complexe.

Flux de chaleur

La Figure V-19 présente les flux de chaleurs calculés à partir des données présentées dans la partie précédente (valeurs initiales avec hypothèses de base). Le flux correspondant à la mesure calorimétrique est tracé en noir. Les flux représentant l'ettringite, les AFm et la portlandite sont tracés respectivement en rouge, bleu et vert.

On retrouve le flux anormalement intense pour la portlandite dans les deux mélanges, empêchant toute attribution de chaleur à la formation de C-S-H. Cependant, la partie des graphiques situés après la période de formation de portlandite est exploitable. Sur la graphique correspondant au mélange avec CaCl_2 , la contribution du flux correspondant aux AFm est repérable sur le flux total.

En reprenant les hypothèses de simplification (flux liés aux dissolutions négligeables), la surface entre le flux total et les flux unitaires correspond à un flux résiduel, est attribué principalement à la formation des C-S-H.

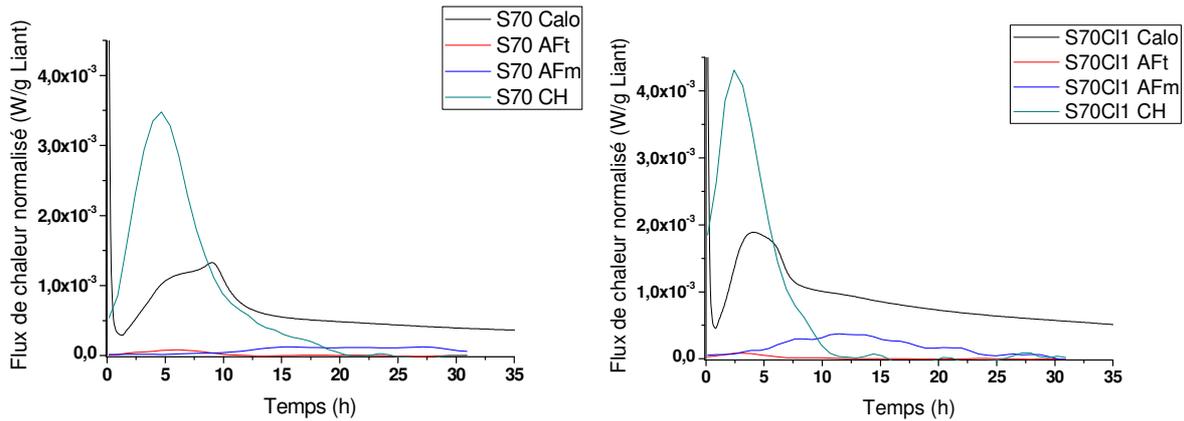


Figure V-19 Flux de chaleur mesuré par calorimétrie, comparé aux flux calculées pour les AFt, AFm et CH dans les systèmes S70 (à gauche) et S70Cl1 (à droite)

En ne considérant que les flux résiduels, à partir de 20 heures de réaction afin de ne pas prendre en compte la portlandite, on remarque que celui du mélange accéléré est supérieur au mélange sans CaCl_2 (Figure V-20). Ceci traduit une formation de C-S-H plus importante dans l'échantillon S70Cl1.

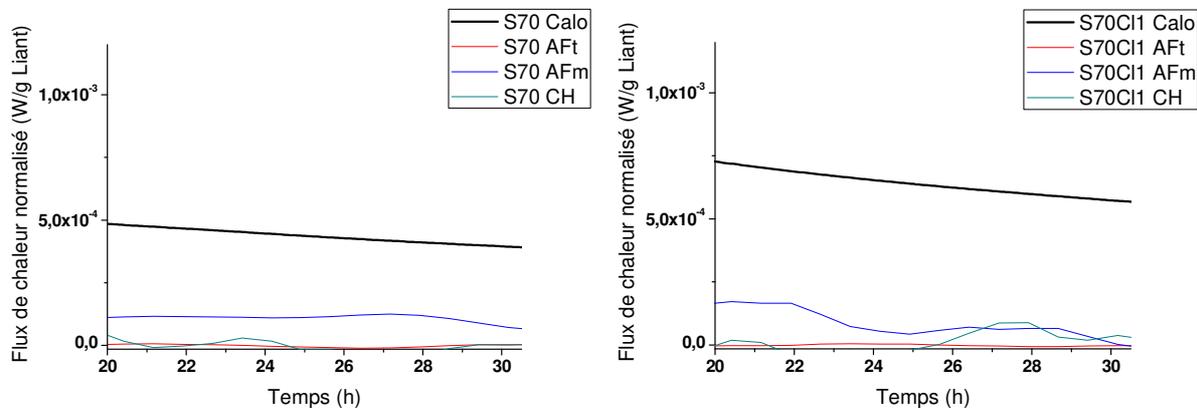


Figure V-20 Flux de chaleurs durant la période de diffusion (après 20h) dans les systèmes S70 (à gauche) et S70Cl1 (à droite)

V.3 Etude par spectroscopie RMN

Cette partie présente les résultats d'une campagne d'essais RMN MAS ^{27}Al haut champ sur des échantillons S70 avec et sans accélérateur, entre 0 et 24 heures de réaction. Le suivi de

l'aluminium permet d'étudier une large gamme de produits présents dans la matrice (seule la portlandite ne contient pas d'aluminium). Les mesures ont été réalisées sur des échantillons dont l'hydratation a été stoppée à différentes échéances au cours de la première journée de réaction. Des essais de faisabilité par ²⁹Si ont été réalisés et ont mis en évidence la difficulté de découpler les environnements correspondant au laitier anhydre des C-S-H durant des premières heures de réaction.

En parallèle, des mesures par polarisation couplée ²⁷Al – {¹H} ont été menées dans l'objectif de suivre la formation des C-(A-)S-H² en isolant le signal des Al hydratés (proches d'hydrogène) des Al anhydres.

Une dernière partie présente les résultats d'une campagne de suivi in situ de l'hydratation par relaxation RMN ¹H bas champ. Ces mesures ont permis de suivre l'évolution du réseau poreux lors de la réaction des différents mélanges et d'identifier un signal attribué à l'eau des pores du gel des C-S-H.

V.3.1 Caractérisation des systèmes anhydres

Le signal ²⁷Al du laitier est présenté en Figure V-21. La courbe montre un signal concentré autour de 65ppm, attribué principalement à de l'aluminium en coordination tétraédrique (Al_{IV}) en substitution du silicium dans les chaînes silicatées. Une partie du signal (40 ppm) est attribué à l'aluminium en coordination pentaédrique (Al_V)[6]–[8], associé au calcium. Le pic visible vers 8ppm correspond généralement aux Al_{VI}, en coordination octaédrique, dans des phases hydratées. Il peut donc s'agir ici d'une trace d'humidification du laitier lors du stockage.

² Rappel : Dans l'ensemble du document, la nomenclature C-S-H concerne également les inclusions d'aluminium et d'alcalins.

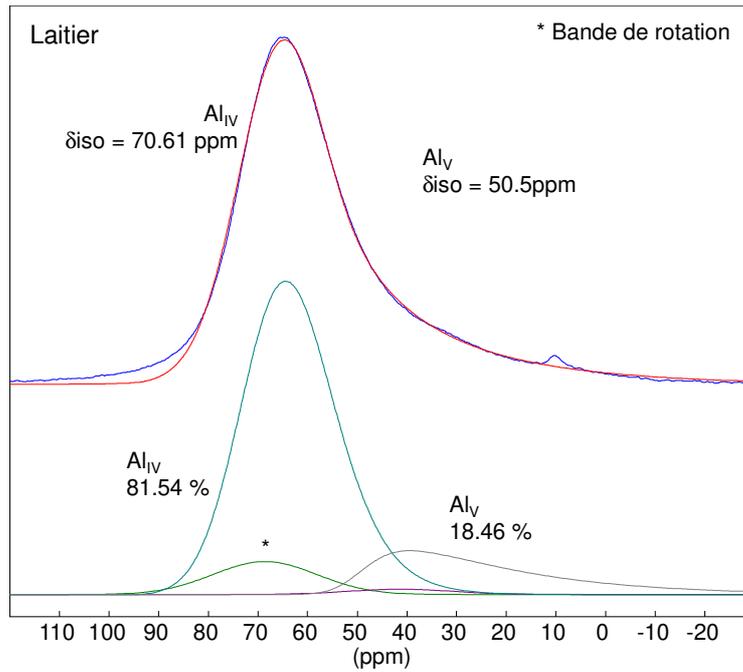


Figure V-21 Simulation du signal ^{27}Al du laitier. La courbe bleue correspond au signal mesuré ; la courbe rouge au résultat de la simulation. Les courbes en partie basse représentent les différentes contributions. La contribution de la bande de rotation est déduite de la répartition des Al_{IV} et Al_V

Le mélange S70 anhydre est présenté en Figure V-22. Les signaux du laitier et du ciment ont été simulés pour modéliser l'ensemble. L'aluminium des phases C_3A et C_4AF du ciment se présente principalement en coordination tétraédrique, difficilement séparable du laitier. Les deux contributions centrées vers 85 et 80 ppm sont attribuées aux impuretés d'aluminium dans les phases silicatées C_3S et C_2S . Le ciment présente également un signal dans l'environnement octaédrique (10ppm), indiquant la présence de traces de produits hydratés.

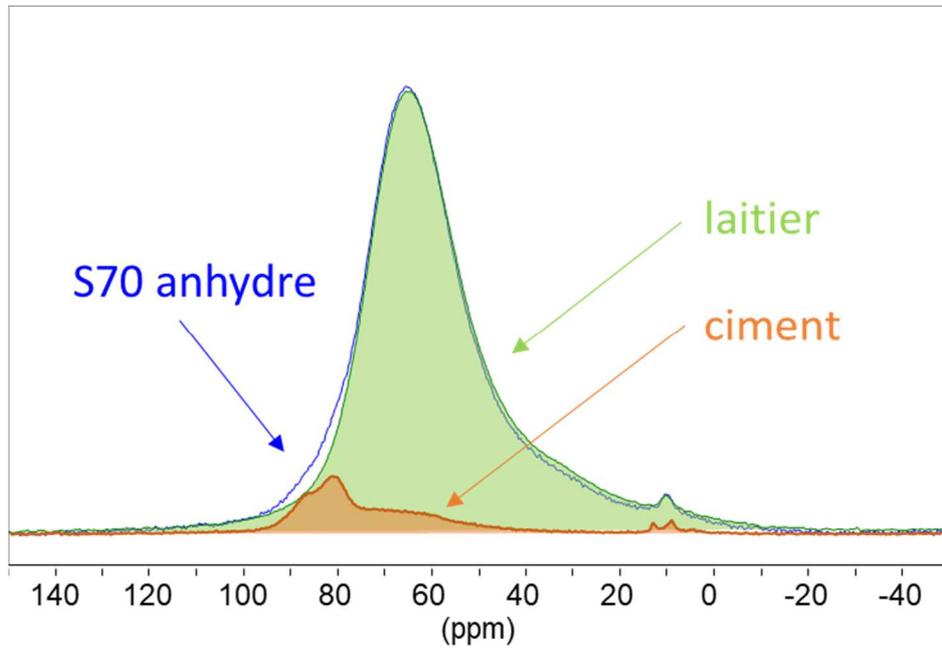


Figure V-22 Superposition du signal RMN ^{27}Al du laitier, du ciment et du mélange S70. Intensités fixées arbitrairement

V.3.2 Suivi de l'hydratation par RMN ^{27}Al

V.3.2.1 Identification des phases

La Figure V-23 et la Figure V-24 présentent respectivement le suivi de l'aluminium dans le système S70 et S70Cl1 pendant 24 heures. Dans les deux systèmes, la population centrée sur les Al_{IV} (65 ppm) correspond au laitier et au ciment anhydre, ainsi qu'à l'aluminium substituant la silice dans les C-S-H. Le pic ne montre pas de modification distincte de sa forme au fil de l'hydratation, ce qui traduit une uniformité dans l'environnement des Al_{IV} tout au long de l'hydratation et rend difficile la différenciation entre ciment, laitier et produits hydratés. En revanche, la population des Al_{VI} montre l'apparition de plusieurs pics distincts qui évoluent au fil de la réaction.

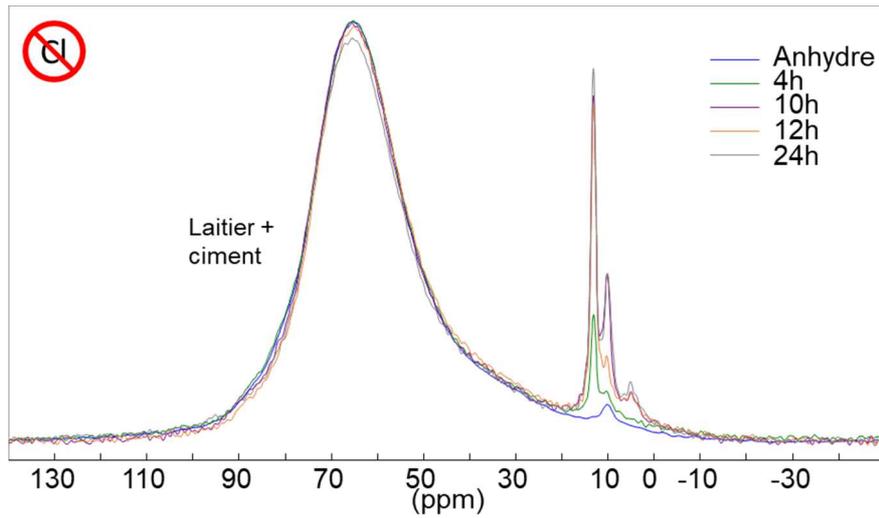


Figure V-23 Evolution du signal ^{27}Al pour le système S70

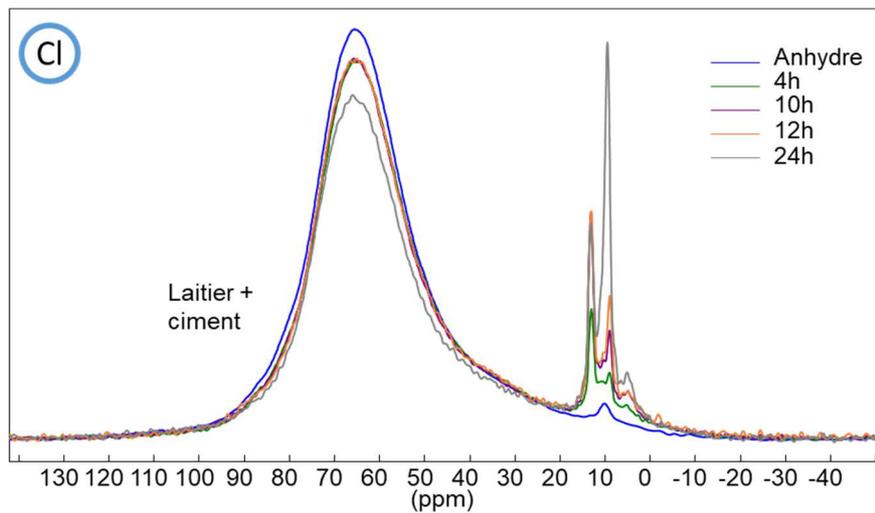


Figure V-24 Evolution du signal ^{27}Al pour le système S70Cl1

L'évolution des Al_{VI} est détaillée dans la Figure V-25 et la Figure V-26 pour les systèmes S70 et S70Cl1. Les courbes sont normalisées arbitrairement et sont proposées pour identifier les phases, mais elles ne permettent pas en l'état d'apprécier une évolution quantitative. Ce point sera traité plus loin.

Le premier pic centré sur 13,2 ppm est attribué à l'ettringite. Dans les deux systèmes (avec et sans CaCl_2), le pic évolue jusqu'à 10h de réaction, avant de se stabiliser.

Autour de 10 ppm, le signal est attribué aux AFm. Dans l'échantillon sans chlorure, un seul pic d'AFm apparaît, ce qui indique la formation d'un seul type (sulfate ou carbonate). On peut

néanmoins remarquer le pic correspondant au signal d' Al_{VI} du mélange anhydre, qui correspond probablement à un produit carbonaté. Il semblerait alors que le signal corresponde à des AFm carbonatés (mono ou hémicarboaluminates).

Dans l'échantillon avec chlorures, un autre pic apparaît vers 9,5 ppm et est attribué au sel de Friedel [9]. Le pic centré sur 10,2 ppm semble reprendre la contribution du mélange anhydre, ce qui permet d'établir que la phase AFm-Cl est la seule phase AFm qui se forme en présence de chlorures.

Le troisième signal d' Al_{VI} vers 5 ppm est attribué à la phase TAH (Third Aluminate Hydrate), décrite par Andersen et al.[10] et encore mal connue à ce jour. Cependant, cette phase est décrite par les auteurs comme étant liée dans les C-S-H et pourrait servir de marqueur pour suivre leur formation. On peut notamment remarquer que dans l'échantillon S70Cl1, on détecte la formation de TAH, ce qui n'est pas le cas dans l'échantillon S70.

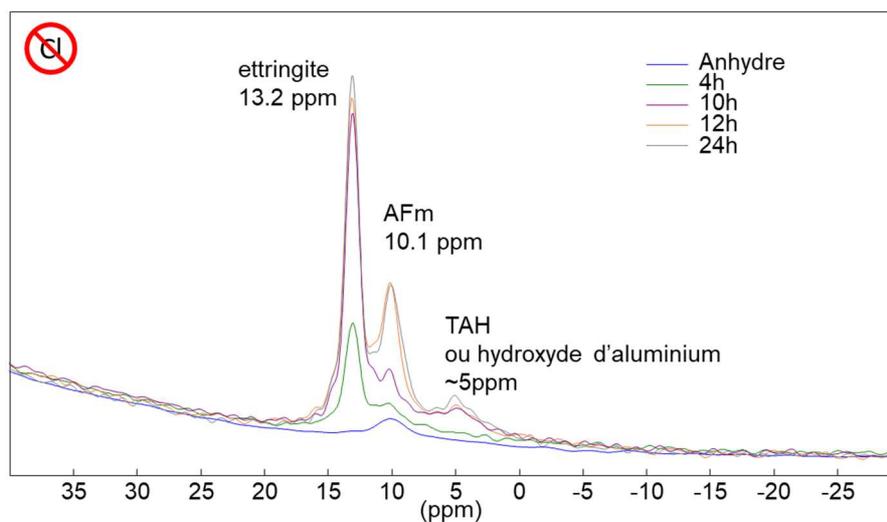


Figure V-25 Identification et suivi des Al_{VI} du système S70

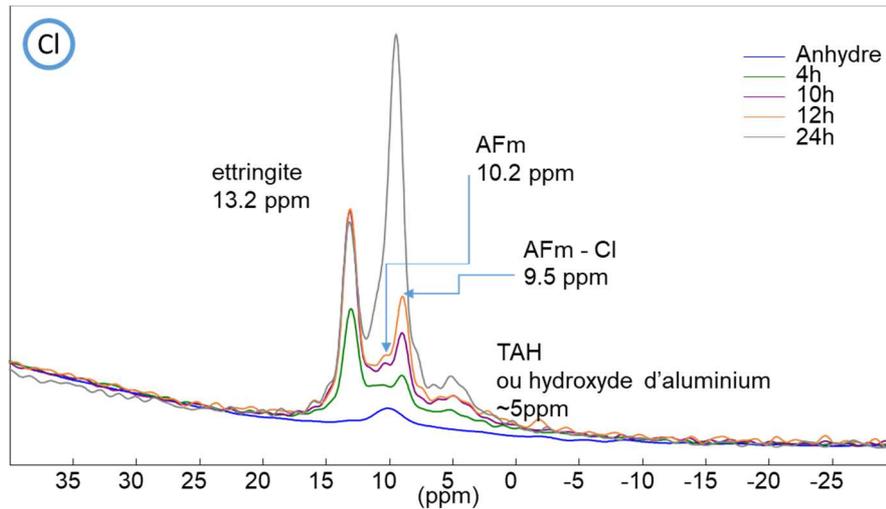


Figure V-26 Identification et suivi des Al_{VI} du système S70Cl1

V.3.2.2 Quantification des phases

Analyses semi-quantitatives

Les différentes phases identifiées dans la partie précédente ont ensuite permis de modéliser les courbes semi-quantitatives, décrivant la répartition de l'aluminium dans chaque échantillon, aux différentes échéances. L'erreur de mesure est estimée à +/- 2%.

Un exemple est proposé en Figure V-27, présentant les systèmes avec et sans chlorures après 24 heures de réaction. Le spectre mesuré et la courbe modélisée sont tracés respectivement en bleu et en rouge. Les pics associés aux différentes phases sont détaillés en dessous.

Les résultats des simulations pour les différentes échéances sont présentés sur la Figure V-28 Suivi semi quantitatif par RMN ^{27}Al des systèmes S70 (a) et S70Cl1 (b) sur 24 heures. Dans le mélange S70, la courbe correspondant au laitier (en noir) montre une décroissance faible jusqu'à 8 heures, avant de diminuer brusquement entre 10 et 12 heures, et reprendre une décroissance plus faible. Dans l'échantillon avec chlorures, l'évolution de la courbe montre une décroissance plus constante. Cependant, cette décroissance est plus marquée à partir de 12 heures.

La courbe correspondant à l'aluminium du ciment (en rouge) montre une décroissance plus marquée avant 10 heures, puis tend à se stabiliser. On peut expliquer cette évolution par la

réaction rapide de la fraction de l'aluminium du C_3A . L'échantillon S70Cl1 semble montrer une consommation plus rapide et plus importante de l'aluminium du ciment.

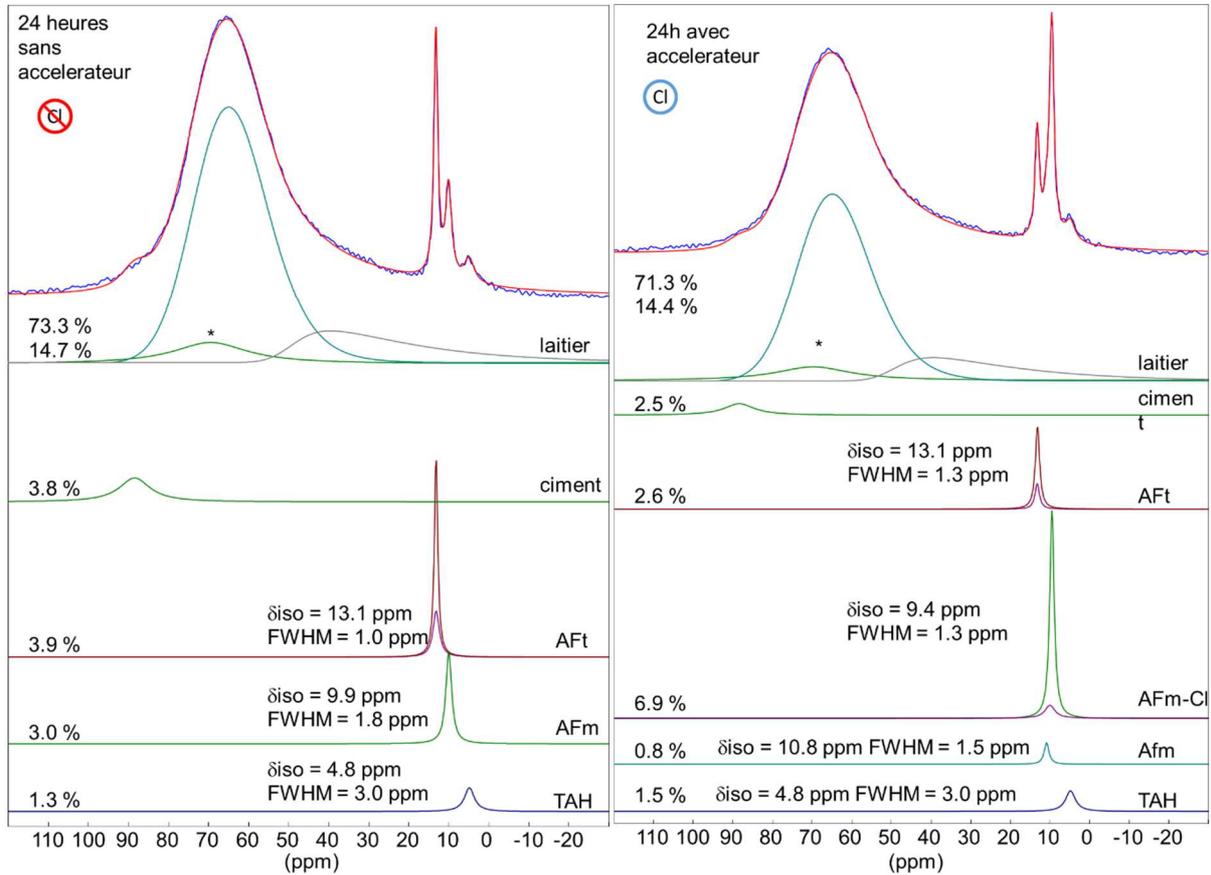


Figure V-27 Exemple de déconvolution du signal ^{27}Al pour les mélanges S70 et S70Cl1 après 24 heures

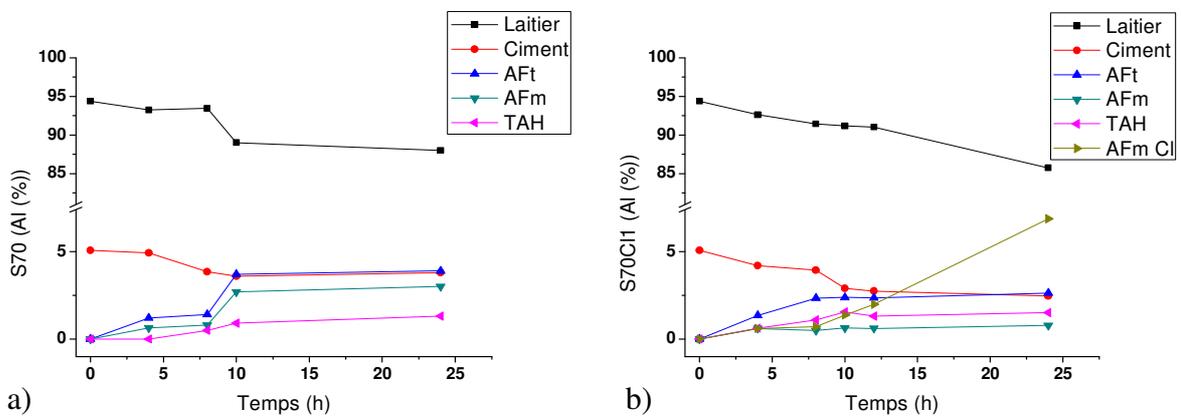


Figure V-28 Suivi semi quantitatif par RMN ^{27}Al des systèmes S70 (a) et S70Cl1 (b) sur 24 heures

En suivant l'évolution des phases hydratées, on remarque que la consommation de l'aluminium pour la formation de l'ettringite et des AFm suit une allure comparable à celle du laitier (en inversant consommation et formation), avec une rupture entre 8 et 10 heures. Par ailleurs, l'aluminium attribué au TAH croît en simultanément avec la décroissance du ciment.

Dans l'échantillon avec chlorures, l'évolution de l'ettringite est plus uniforme, atteignant un plateau entre 8 et 10 heures. La formation de sel de Friedel démarre entre 4 et 8 heures, ce qui correspond avec les mesures par diffraction de rayons X (Figure V-11).

Analyses quantitatives

Les résultats semi-quantitatifs ont servi à calculer les quantités massiques consommées/formées à partir de la formule chimique des différentes phases, en convertissant le pourcentage d'aluminium atomique total en pourcentage massique. La Figure V-29 compare les systèmes S70 et S70Cl1.

Sur les graphiques, le ciment n'a pas été tracé car la répartition de l'aluminium entre C_3A et C_4AF n'est pas possible. Le suivi du ciment reste donc semi-quantitatif.

En s'intéressant aux courbes représentant l'évolution du laitier, on peut remarquer que les deux échantillons montrent une décroissance qui démarre dès le début de la réaction. Cependant, les valeurs restent relativement faibles. L'évolution devient plus distincte après 10-12 heures et le système S70Cl1 arrive à une consommation légèrement supérieure.

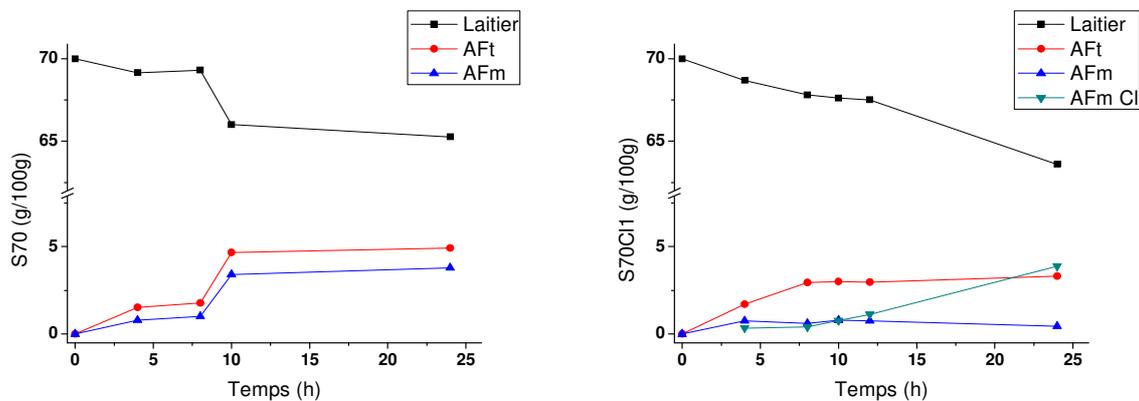


Figure V-29 Suivi quantitatif par RMN ^{27}Al des systèmes S70 et S70Cl1 pendant 24 heures.

L'évolution des courbes de l'ettringite et des AFm sont comparables. Dans l'échantillon S70Cl1, la formation d'AFm chlorés démarre vers 8 heures.

Comparaison des résultats

Les résultats quantitatifs obtenus par RMN ont été comparés avec les autres techniques mises en œuvre dans cette étude. La consommation du laitier a été suivie par la méthode d'analyse d'images couplée à la calorimétrie (IV.4.2.3) et les phases cristallines ont été suivies par DRX in-situ et quantifiées par affinement Rietveld (V.2).

La Figure V-30 compare les résultats de différentes techniques pour les systèmes S70 et S70Cl1. On peut remarquer une bonne correspondance pour les phases cristallisées, en particulier dans l'échantillon S70Cl1. La quantification des AFm non chlorés diffère entre les deux techniques. Il est possible que la DRX sous-estime la quantité d'AFm dont une partie peut être sous forme mal cristallisée [11], notamment à jeune âge.

Les mesures de consommation du laitier montrent des allures semblables, avec cependant des valeurs légèrement plus importantes pour les mesures RMN.

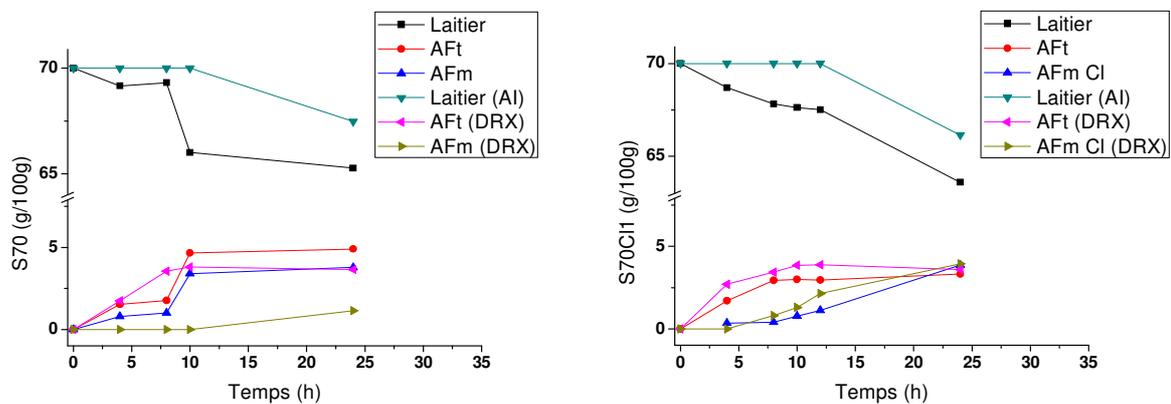


Figure V-30 Comparaison des mesures quantitatives obtenues par RMN avec les autres techniques utilisées. AI = Analyse d'images; DRX = Affinement Rietveld

En résumé :

En résumé, la RMN ^{27}Al conforte le degré de confiance dans les résultats obtenus avec les méthodes alternatives et elle apporte une information sur les AFm potentiellement mal

cristallisés. Il a été montré que la réaction du laitier commence dès la mise en solution, mais présente néanmoins une certaine latence jusqu'à environ 12h, avec ou sans chlorures, ce qui correspond aux marqueurs temporels déjà établis dans les chapitres précédents.

Au sujet de la précision de la mesure :

- La variation brusque de l'évolution des différentes phases présentées sur le graphique S70 semble anormale, et peut être considérée dans l'erreur de mesure, estimée à +/- 2%.
- Pour les calculs quantitatifs, la formule chimique du laitier est celle utilisée dans le chapitre 4 (IV.4.3) : $C_{1,2}SA_{0,2}$.
- Un coefficient correctif pour compenser la non-considération du magnésium et des éléments mineurs dans la formule du laitier a été ajouté pour boucler la quantité initiale de laitier à 70% massique dans le mélange anhydre (64% massiques avant correctif).

V.3.3 Apports de la polarisation croisée 27Al-1H pour le suivi de la formation de C-S-H

Du fait de la difficulté à découpler les différentes sources d' Al_{IV} , le suivi de la formation des C-S-H et l'impact du $CaCl_2$ sur leur formation n'a pas été possible à partir des résultats de spectroscopie standard.

Il est possible de faire des mesures en polarisation croisée (CP), permettant de découpler des noyaux ayant une interaction forte avec une autre espèce (ici l'hydrogène). Le signal des noyaux sans interaction est éteint. Dans le cas des matrices cimentaires, on peut donc faire la distinction entre les phases anhydres et hydratées.

Des mesures CP ont été réalisées sur les systèmes S70 et S70C11 entre 0 et 24h. Les résultats pour le système S70C11 sont présentés sur la Figure V-31.

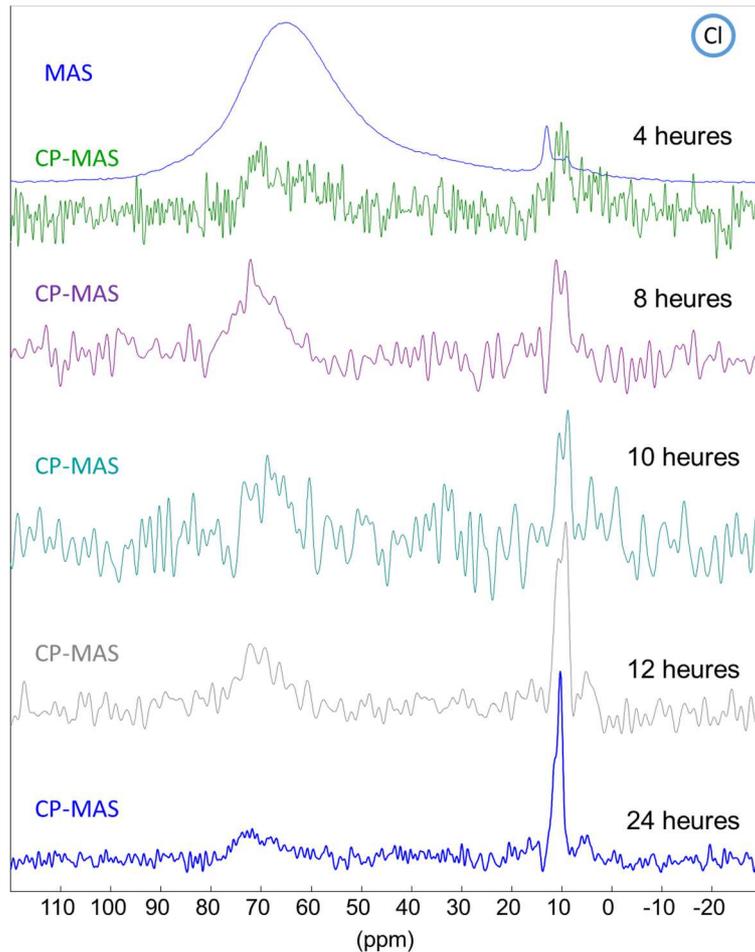


Figure V-31 Spectres CP ^1H - ^{27}Al (CP MAS) du système S70Cl1. Spectre ^{27}Al (MAS) à 4 heures en référence

La première courbe bleue représente le spectre MAS du système à 4 heures de réaction et sert principalement de repère visuel.

Sur les spectres CP-MAS, on détecte des pics correspondant aux Al_{IV} dès 4 heures (70 ppm), confirmant la formation de C-S-H. Cependant, le bruit du signal est trop important pendant les 24 heures pour pouvoir être modélisé, ce qui rend la quantification des C-A-S-H impossible. Le même commentaire vaut pour le système S70.

Les résultats de la polarisation croisée ont permis de détecter la présence l' Al_{IV} en interaction avec de l'hydrogène (qu'on identifie comme inclusion dans les C-S-H) dès 4 heures dans les systèmes avec et sans accélérateur.

V.3.4 Suivi de l'évolution du réseau poreux par relaxométrie 1H

On présente dans cette partie les résultats des mesures de temps de relaxation T2 (II.3.5) du proton par CPMG. Cette méthode permet d'explorer des temps de relaxation T2 de l'ordre de quelques centaines de microsecondes. Cette gamme couvre les formes d'eaux libres et faiblement liées, correspondant à l'eau capillaire, inter-hydrates et l'eau des pores du gel de C-S-H [12].

Pour détecter les protons plus fortement liés à des structures cristallines ayant des temps de relaxation plus courts, on utilise une méthode de mesure dite par écho-solide (ES). Raccorder les résultats des deux méthodes permettrait d'obtenir l'information totale des états de l'eau dans les échantillons et permettrait une quantification. Cependant, la sensibilité de la mesure aux éléments magnétiques présents (fer) donne des intensités différentes entre les mesures CPMG et ES, qui n'ont pas pu être raccordées.

Systèmes OPC – OPC C11

La Figure V-32 compare l'évolution des temps de relaxation T2 par CPMG sur les 24 premières heures de réaction des systèmes OPC (à gauche) et OPC C11 (à droite).

En prenant la courbe à 0 h dans le mélange OPC, on observe un seul signal, autour de 0,01 seconde, correspondant à l'eau libre dans la porosité. Par la suite, le T2 va diminuer avec la formation de la microstructure et le passage à une porosité capillaire. D'autres populations de signaux vont apparaître (0 – 5 h). La formation des phases cristallines (portlandite, ettringite) n'est pas accessible car les T2 sont trop courts pour la méthode CPMG.

Après 6 heures, on observe l'apparition d'une population attribuée à l'eau inter-hydrates, qui correspond à l'eau présente entre les aiguilles de C-S-H (2 ms \pm 0,5) [12]. En parallèle, un faible signal est détectable vers 1 milliseconde, qui est attribué à l'eau présente dans les pores du gel de C-S-H.

Au fil de la réaction, les T2 caractéristiques vont évoluer avec la formation de C-S-H. En comparant les systèmes avec et sans CaCl₂, il semble que le signal des C-S-H se développe entre 5 et 6 heures dans l'échantillon OPC, contre 3-4 heures pour OPC C11. Par la suite, le signal continue d'évoluer, cependant la qualité du signal rend le découplage des pics délicat. La perturbation provient probablement du fer présent dans la phase C₄AF du ciment.

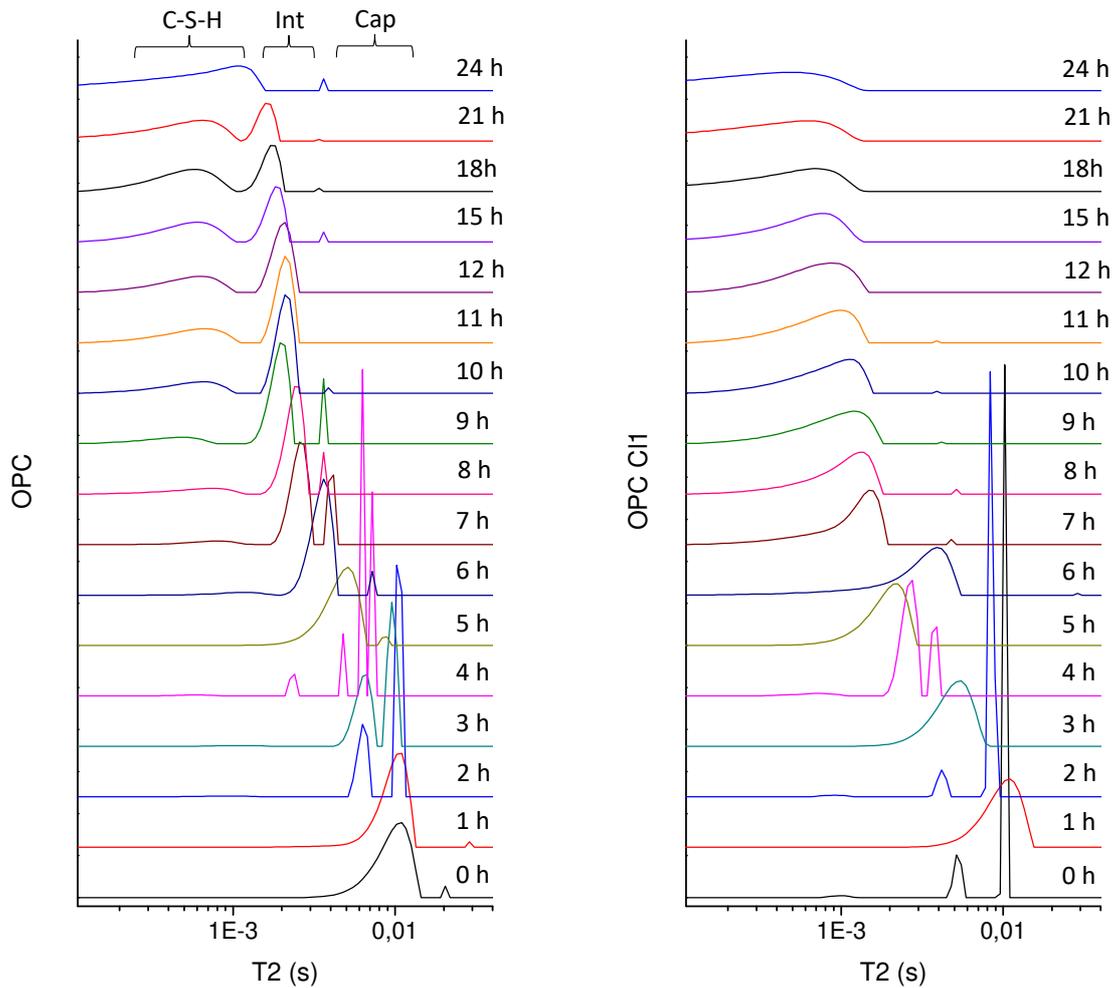


Figure V-32 Evolution de la distribution de T2 par CPMG pour les échantillons OPC et OPC C11 entre 0 et 24 heures. On identifie l'eau capillaire (Cap) autour de 10 ms, l'eau inter-hydrates (Int) autour de 2 ms et l'eau des pores du gel de C-S-H (C-S-H) autour de 1 ms [12]

Systèmes S70 – S70C11

Les résultats des mesures de T2 pour les mélanges S70 et S70C11 sont présentés en Figure V-33. A la différence des pâtes de ciment, un signal correspondant aux C-S-H est présent dès 0 heure dans les deux échantillons (avec et sans CaCl_2). Cependant, le signal n'évolue pas pendant les premières heures et indique une latence dans la réaction d'hydratation.

L'évolution du signal « C-S-H » reprend ensuite son évolution entre 8 et 9 heures dans le système S70 et entre 4 et 5 heures dans le système S70C11.

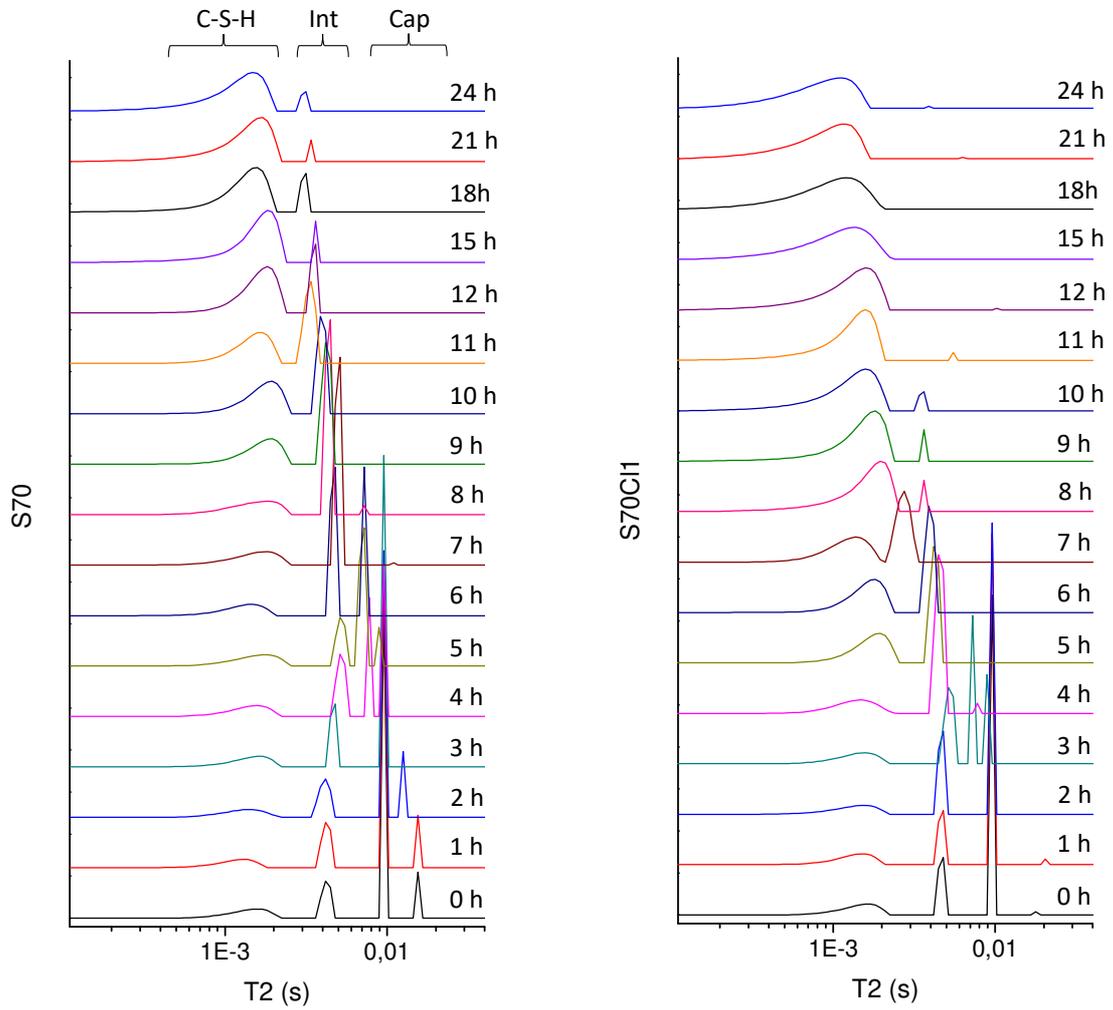


Figure V-33 Evolution de la distribution de T_2 pour les échantillons S70 et S70Cl1 entre 0 et 24 heures

V.4 Discussion

A partir des résultats présentés dans ce chapitre, on présente dans cette partie les mécanismes d'action du chlorure de calcium sur les différentes phases investiguées :

Sur la portlandite

On a déjà montré que les systèmes « dilués » (S70 et Q70) provoquent une augmentation de la réactivité du ciment, par des augmentations locales de rapport E/C et de nucléation hétérogène (IV.4.2.1.1). En conséquence, le temps de latence de la formation de portlandite est réduit. En ajoutant des chlorures de calcium, on entraîne un démarrage quasi instantané de la formation de portlandite (Figure V-2 et Figure V-3). Les chlorures ne semblent pas intervenir directement sur la formation de la portlandite. Cependant, Gallucci et al. [13] ont remarqué que la nucléation et la croissance de la portlandite semblent conditionnées par la concentration en sulfates et en aluminates de la solution. Les auteurs mentionnent la possibilité d'un apport supplémentaire de calcium dû à la dissolution des sulfates de calcium, ou l'absence d'ions pouvant inhiber la formation de CH. Or, on a montré plus tôt que la présence de chlorure accélérât la dissolution des sulfates de calcium (Figure V-7), ce qui pourrait expliquer l'accélération de la formation de la portlandite.

Par la suite, les quantités formées restent similaires entre les systèmes avec et sans accélérateur. Il semble donc que le chlorure n'a qu'un effet sur la cinétique de formation de portlandite (catalyse).

Sur l'ettringite

La Figure V-6 et la Figure V-9 montrent que l'ajout de CaCl_2 va démarrer la précipitation d'ettringite plus tôt dans tous les mélanges. Cette accélération est probablement due à la dissolution plus rapide des sulfates de calcium en présence de chlorure, alors que l'arrivée de l'aluminium (laitier et C_3A) n'est que légèrement modifiée. Cette augmentation du rapport sulfates/aluminium en solution amènerait à une sursaturation plus rapide de la solution par rapport à l'ettringite. L'augmentation de la solubilité des sulfates de calcium peut être la conséquence de la diminution du pH [14], issue de l'ajout de chlorures.

On remarque que la pâte OPC C11 forme une quantité supérieure d'AFt par rapport au mélange OPC seul (Figure V-9). Cependant, dans les systèmes « dilués », la quantité formée est similaire entre les mélanges avec et sans CaCl_2 , ce qui pourrait s'expliquer en partie par quatre facteurs :

- la quantité réduite de ciment dans les mélanges S70 et Q70, diminuant proportionnellement les quantités d'aluminium et de sulfates pouvant former des AFt. Un apport supplémentaire est observé en présence de laitier.

- La réaction plus rapide des mélanges « dilués » (effets de la substitution du ciment : dilution et nucléation hétérogène).
- Le contrôle de la formation d'AFt par la concentration en sulfates de la solution.
- La période de formation d'AFt a lieu avant le départ de la contribution du laitier sur le dégagement de chaleur mesuré par calorimétrie, limitant l'apport en aluminium supplémentaire.

En résumé, du fait de la réduction de la quantité de produits initiaux et de l'accélération de leur réaction, on atteint dans les deux systèmes S70 et Q70 les quantités maximales d'ettringite avant de basculer vers des changements d'équilibre en faveur d'autres phases (type AFm).

Sur les AFm

Les résultats présentés en Figure V-11 (V.2.3) montrent que la formation d'AFm démarre plus tôt dans le système accéléré. Cependant, sur la Figure V-34, qui représente la formation d'ettringite et d'AFm pour les systèmes S70 et S70Cl1, on montre une correspondance entre la fin de la précipitation de l'ettringite et le début de la formation d'AFm dans tous les mélanges.

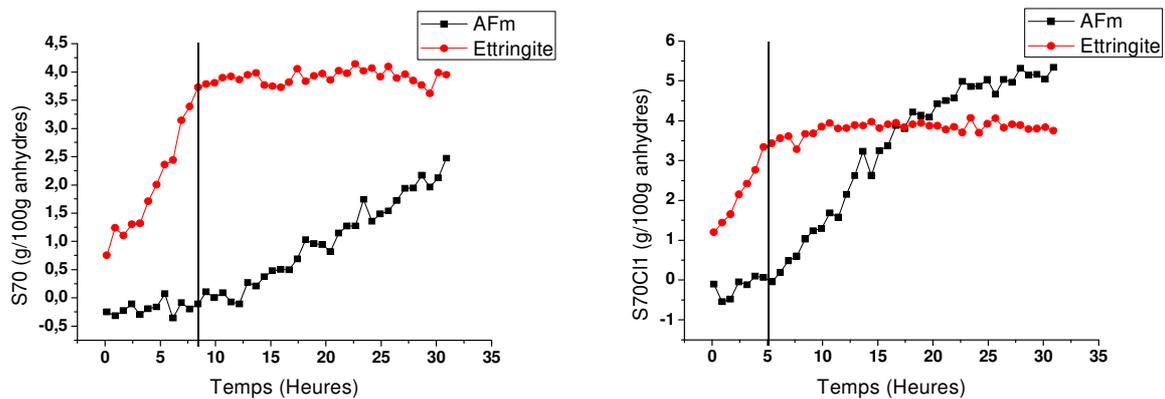


Figure V-34 Formation d'ettringite et d'AFm dans les systèmes S70 et S70Cl1. Le trait noir vertical marque la décélération de la formation d'ettringite et le début de la formation d'AFm

Il s'agirait principalement d'une conséquence de l'appauvrissement en sulfates de la solution suite à la précipitation d'ettringite. Le CaCl_2 ne semble donc pas modifier directement le départ

de la formation d'AFm. En revanche, l'évolution de la formation des AFm semble contrôlée par la concentration de chlorures en solution (cf Figure V-14).

Cependant, la formation supplémentaire d'AFm chlorés augmente d'un facteur 3 la quantité totale (massique et volumique) à 24 heures, ce qui a un impact non négligeable sur le remplissage de la porosité et l'augmentation des performances mécaniques (IV.5.1).

Sur les C-S-H

Les mesures RMN MAS ont permis de montrer que la formation des C-S-H a démarré avant 4 heures de réaction. Cependant, l'impossibilité de les quantifier empêche de dégager un impact de la présence de chlorures.

A partir des résultats des mesures de temps de relaxation dans les mélanges OPC et OPC Cl1 (Figure V-32), on peut remarquer que les départs de formation de C-S-H correspondent avec les périodes d'activités thermiques principales mesurées par calorimétrie (III.3.3). La formation de C-S-H démarre plus tôt dans l'échantillon contenant des chlorures.

En revanche, les échantillons contenant du laitier (Figure V-33) affichent un signal correspondant à l'eau présente dans les pores du gel de C-S-H dès le début de la réaction. Ce signal reste stable pendant les premières heures. Or, plusieurs auteurs ont formulé l'hypothèse d'un gel alumino-siliceux formé à la surface du laitier, qui serait responsable de la latence du démarrage de la réaction du laitier [15]–[17]. Il est possible que ce signal corresponde à la porosité d'un gel. . De fait, la porosité de ce gel serait comparable à celle des C-S-H. Ce gel serait progressivement remplacé par des C-S-H et entraînerait le démarrage de la réaction du laitier. On peut voir que le signal évolue plus rapidement dans l'échantillon accéléré, ce qui pourrait indiquer une formation plus rapide de C-S-H en présence de chlorure de calcium.

V.5 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre, l'hydratation a été suivie par DRX in situ. La formation des phases cristallisées a été suivie et a permis de comparer les mélanges avec et sans accélérateur. On montre un effet d'accélération sur la formation des phases portlandite et aluminates (AFt et AFm) et notamment l'augmentation de la quantité d'AFm formée en

présence de chlorure. En parallèle, les sulfates de calcium sont solubilisés plus rapidement. Il semblerait que l'impact sur la solubilité des sulfates (probablement par abaissement du pH) soit le déclencheur de la série d'effets décrits ici.

Lors de la formation des sels de Friedel, les chlorures vont progressivement être fixés jusqu'à atteindre une concentration dans la solution interstitielle qui ne permette plus la formation de sel de Friedel.

Dans la seconde partie du chapitre, on vient supporter les résultats obtenus par DRX avec des mesures spectroscopiques par RMN MAS ²⁷Al. Les quantités obtenues aux différentes échéances sont du même ordre de grandeur entre les deux méthodes et apportent un degré de confiance supplémentaire aux résultats.

Par ailleurs, les C-S-H n'ont pas pu être quantifiés avec la RMN de l'aluminium. En parallèle, des essais de faisabilité par ²⁹Si avaient déjà mis en évidence la difficulté de découpler les environnements correspondant au laitier anhydre des C-S-H durant des premières heures de réaction.

En revanche, le suivi de l'évolution du temps de relaxation T2 semble une méthode prometteuse pour suivre la formation des C-S-H dans les systèmes contenant du laitier. Une forme d'eau spécifique à la présence du laitier est détectée dès les premières mesures et correspondrait à la porosité d'un gel, qui pourrait donner des indications sur la latence de sa réaction.

Néanmoins, les résultats indirects obtenus dans le chapitre précédent (IV.4.3) et les observations MEB représentent à ce stade les informations les plus avancées sur le développement des C-S-H et l'impact des chlorures.

V.6 Références

- [1] E. Bock, « On the Solubility of Anhydrous Calcium Sulphate and of Gypsum in Concentrated Solutions of Sodium Chloride at 25 °c, 30 °c, 40 °c, and 50 °c », *Can. J. Chem.*, vol. 39, n° 9, p. 1746-1751, sept. 1961.
- [2] M. Prisciandaro, A. Lancia, et D. Musmarra, « Calcium Sulfate Dihydrate Nucleation in the Presence of Calcium and Sodium Chloride Salts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, n° 10, p. 2335-2339, mai 2001.
- [3] A. G. Kalinichev et R. J. Kirkpatrick, « Molecular Dynamics Modeling of Chloride Binding to the Surfaces of Calcium Hydroxide, Hydrated Calcium Aluminate, and Calcium Silicate Phases », *Chem. Mater.*, vol. 14, n° 8, p. 3539-3549, août 2002.
- [4] G. Plusquellec et A. Nonat, « Interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate », *Cem. Concr. Res.*, vol. 90, p. 89-96, déc. 2016.
- [5] B. Lothenbach *et al.*, « Cemdata18: A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials », *Cem. Concr. Res.*, vol. 115, p. 472-506, janv. 2019.
- [6] A. Fernández-Jiménez, F. Puertas, I. Sobrados, et J. Sanz, « Structure of Calcium Silicate Hydrates Formed in Alkaline-Activated Slag: Influence of the Type of Alkaline Activator », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, n° 8, p. 1389-1394, août 2003.
- [7] S. Murgier, H. Zanni, et D. Gouvenot, « Blast furnace slag cement: a ²⁹Si and ²⁷Al NMR study », *Comptes Rendus Chim.*, vol. 7, n° 3-4, p. 389-394, mars 2004.
- [8] F. Puertas, M. Palacios, H. Manzano, J. S. Dolado, A. Rico, et J. Rodríguez, « A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, n° 12, p. 2043-2056, oct. 2011.
- [9] M. R. Jones *et al.*, « Studies using ²⁷Al MAS NMR of AFm and AFt phases and the formation of Friedel's salt », *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, n° 2, p. 177-182, févr. 2003.
- [10] M. D. Andersen, H. J. Jakobsen, et J. Skibsted, « A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy », *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, n° 1, p. 3-17, janv. 2006.
- [11] P. T. Durdziński, « Hydration of multi-component cements containing cement clinker, slag, calcareous fly ash and limestone », EPFL, 2016.
- [12] A. C. A. Muller, K. L. Scrivener, A. M. Gajewicz, et P. J. McDonald, « Densification of C-S-H Measured by ¹H NMR Relaxometry », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 1, p. 403-412, janv. 2013.
- [13] E. Gallucci et K. Scrivener, « Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems », *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, n° 4, p. 492-501, avr. 2007.
- [14] T. Yuan, J. Wang, et Z. Li, « Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in NaOH/KOH solutions », *Fluid Phase Equilibria*, vol. 297, n° 1, p. 129-137, oct. 2010.
- [15] R. Kondo, « Fundamental study on the manufacture of slag cement », Tokyo Institute of Technology, 1958.
- [16] M. Daimon, « Mécanisme et Cinétique de l'hydratation du ciment au laitier », présenté à 7th ICCS, Paris, 1980.
- [17] Z. Rajaokarivony-Andriambololona, J. H. Thomassin, P. Baillif, et J. C. Touray, « Experimental hydration of two synthetic glassy blast furnace slags in water and alkaline solutions (NaOH and KOH 0.1 N) at 40° C: structure, composition and origin of the hydrated layer », *J. Mater. Sci.*, vol. 25, n° 5, p. 2399-2410, mai 1990.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le laitier de haut fourneau est une addition minérale normalisée, issu de la production de la fonte. Le laitier est un sous-produit et présente donc un intérêt économique tout en bénéficiant d'un impact environnemental réduit. Sa structure vitreuse amorphe et sa composition chimique relativement riche en calcium lui confère des propriétés hydrauliques latentes. Actuellement, le laitier est utilisé dans les liants hydrauliques en substitution partielle du ciment portland (notamment dans les CEM III).

Cependant, les liants à forte teneur en laitier présentent une hydratation plus lente, qui les rend en partie sensibles aux conditions environnementales lors de leur durcissement. Ils montrent notamment un développement de résistances mécaniques plus lent que les ciments Portland classiques, ce qui est aujourd'hui le principal frein à une utilisation à plus grande échelle de ce type de matériaux.

Des solutions existent pour activer ou accélérer la prise des liants à base de laitier, mais leurs mécanismes d'actions sont encore mal connus. Il est notamment reconnu que l'ajout de chlorures (sous forme NaCl ou CaCl_2) augmente les résistances mécaniques à jeune âge de ces mélanges. Cette activation est largement utilisée industriellement sans nécessairement bien comprendre quelles sont les réactions d'hydratation impactées par cet ajout.

De par ses propriétés globalement bénéfiques pour l'industrie de la construction, le laitier est un produit qui est aujourd'hui encore relativement peu exploité. En effet, son emploi est actuellement limité à 30% dans les bétons (limitation de l'EN 206, sauf pour les bétons d'ingénierie pour lesquels on peut monter à 50%) et la plupart des CEM III utilisés pour la construction ont des taux de laitier également limité. Il devient alors indispensable d'améliorer la compréhension des mécanismes réactionnels qui pourraient permettre de développer les applications de ce matériau à fort taux dans les liants cimentaires.

Les principaux **objectifs** de la thèse sont :

- **Mettre en œuvre un panel de techniques pour permettre le suivi de l'hydratation à l'échelle de chaque phase dès le début des réactions.**
- **Etudier l'impact de l'accélération des mélanges à forte teneur en laitier par du chlorure de calcium.**
- **Identifier les mécanismes d'accélération du chlorure de calcium sur les liants à forte teneur en laitier.**

- *Résultats*

Le chapitre 3 a permis de mettre en évidence l'effet de la substitution de 70% massique de CEM I par du laitier avec et sans chlorures sur les résistances mécaniques jusqu'à 28 jours, ainsi que sur la structuration des mélanges à jeune âge, grâce à des mesures de temps de prise (prisomètre Vicat), des mesures de propagation d'ondes ultrasonores et des mesures de chaleur dégagée par calorimétrie isotherme. Des mélanges de CEM I sans addition et de CEM I où le laitier est remplacé par une addition supposée inerte et de même finesse (quartz) ont également été étudiés pour comparaison.

Les impacts de la substitution du CEM I à 70% massique par du laitier mis en évidence et globalement conformes à la littérature sont :

- Une diminution des performances mécaniques importante à 1 et 2 jours (17% et 25%, respectivement).
- Un temps de prise peu affecté par l'incorporation d'additions minérales. Les cinétiques de structuration montrent également une allure similaire entre le CEM I et le mélange avec laitier. Cependant, les vitesses de propagation d'ultrasons sont inférieures dans les systèmes dilués.
- Les premiers signes de contribution du laitier apparaissent vers 10 heures sur les mesures de structuration et vers 15 heures sur les mesures de chaleur dégagée. La contribution du laitier démarre après des pics principaux de flux de chaleur attribués aux réactions des silicates et aluminates du ciment portland.
- La dilution du clinker par des additions minérales (laitier ou quartz) augmente sa réactivité, par des mécanismes d'augmentation locale d'E/C (effet de dilution) et de surface de nucléation supplémentaire (germination hétérogène).

Dans les ciments composés à 70% de laitier, la prise est assurée par la réaction du clinker portland. Le laitier montre une période de latence pendant environ 10 heures, durant laquelle la contribution est principalement de nature physique, de la même manière qu'un filler (même s'il peut exister quelques différences par rapport à un mélange où le laitier est remplacé par du quartz de même finesse). Passé cette période de latence, la contribution issue de la réaction du laitier augmente la chaleur dégagée, la vitesse de propagation des ultrasons (traduisant un développement de la microstructure plus avancé) et la résistance mécanique, par rapport à une addition inerte. Après 7 jours d'hydratation, la résistance mécanique en compression du mélange avec laitier affiche respectivement 50% et 75% des performances de la référence CEM I à 7 jours et 28 jours d'hydratation.

Les impacts de l'ajout de chlorure de calcium mis en évidence sont :

- Une **augmentation significative de la résistance en compression dès la mesure à 1 jour dans les mélanges contenant du laitier**. Au contraire, les mélanges contenant du quartz ne montrent pas de différence notable. Il existerait donc un effet de synergie laitier/ CaCl_2 .
- Une **diminution du temps de prise**. Les comportements étant similaires quel que soit le type d'addition minérale, cet effet est principalement imputé à l'augmentation de la réactivité de la part de CEM I. Les mesures de vitesse de propagation d'ultrasons apportent les mêmes observations.
- Une **diminution de la période d'induction et une augmentation de l'activité thermique dans les mélanges accélérés**. Les analyses calorimétriques montrent une diminution de la période d'induction et une augmentation de l'activité thermique dans les mélanges accélérés, traduisant une précipitation de produits d'hydratation amplifiée. La comparaison avec le quartz permet de montrer que l'ajout de CaCl_2 n'a pas d'impact sur le départ de la contribution du laitier, qui démarre à la fin de la période d'activité thermique principale (autours de 15 heures).
- Une **forte interaction entre l'accélérateur et le laitier**. La comparaison avec le système substitué par du quartz montre également une forte interaction entre l'accélérateur et le laitier. Toutefois cet effet peut aussi être en partie lié à la réactivité initiale du CEM I présent avec les chlorures à jeune âge ainsi qu'aux conditions porales (chimie de la solution, capacité de diffusion, pores disponibles pour la précipitation) nécessaires à la précipitation et à la densification de produits d'hydratation.

Le chapitre 4 s'est focalisé sur les impacts du CaCl_2 sur les conséquences microstructurales de l'ajout de laitier et de chlorure de calcium pendant la première semaine de réaction.

Les résultats de ce chapitre montrent un remplissage plus important de la porosité des mélanges accélérés, visible par MEB à 1 et 2 jours et mesuré par analyse d'images. Par ailleurs, le remplissage de la porosité a été corrélé avec l'augmentation des résistances mécaniques.

L'observation des microstructures met également en évidence **une modification de la morphologie des C-S-H**, qui vont être moins denses et occuper plus de volume en présence de CaCl_2 (en parallèle Li et al. montrent une polymérisation supérieure des chaînes silicatées des C-S-H en présence de CaCl_2 [1]). On observe également un changement dans la composition des AFm, avec un changement de l'anion interfeuille ($\text{CO}_3^{2-} - \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$), confirmé par l'analyse cristallographique.

Les suivis quantitatifs par diffraction de rayons X montrent une **accélération de la dissolution du C_3A et des sulfates de calcium entre 0 et 2 jours**, dont les cinétiques ont été précisées dans le chapitre 5. **La formation de sel de Friedel (chloro-AFm) représente un volume important** (5% volume total ; 10% volume solide ; à 2 jours).

Une méthode basée sur l'analyse d'images couplée à des mesures de dégagement de chaleur a permis de suivre l'évolution de la contribution du laitier dès les premiers instants de l'hydratation des liants. **Le démarrage d'une évolution significative du degré de réaction du laitier est détecté vers 12 heures**. La présence de chlorures n'impacte pas la période de latence. Cependant, **l'évolution du degré de réaction du laitier est plus soutenue dans le mélange accéléré**. On attribue donc l'avancement de la prise à l'accélération de la réaction du ciment. Par la suite, la réaction du laitier participe progressivement au durcissement de la pâte jusqu'à devenir le principal contributeur à partir de 2 jours environ.

Ces observations illustrent les conséquences microstructurales de l'ajout de CaCl_2 dans les mélanges, les effets ayant lieu principalement durant la première journée d'hydratation.

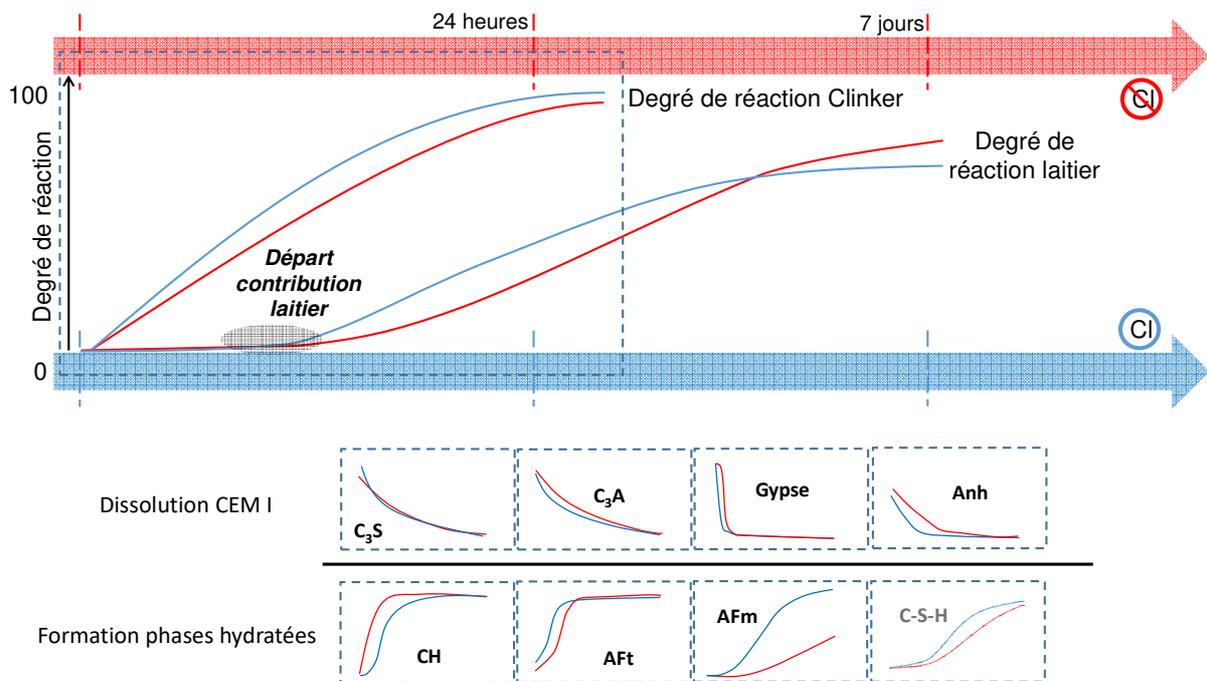
Pour aller plus loin dans les mécanismes d'action du CaCl_2 , des campagnes d'investigation à très jeune âge ont été menées dans le chapitre 5.

Conclusion générale

Les principales observations résultant de l'ajout de CaCl_2 sont :

- Une accélération de la dissolution du C_3A et des sulfates de calcium (gypse et anhydrite).
- l'avancement et l'accélération de la formation de portlandite et d'ettringite.
- La formation d'AFm débute lorsque la formation d'ettringite ralentit, et subit la même accélération lorsqu'on ajoute du chlorure de calcium.
- On forme directement des chloro-AFm en présence de chlorures, il n'y a pas de transformations au cours de l'hydratation.
- La fixation des chlorures suit la formation des chloro-AFm. La majorité (92%) des chlorures ajoutés initialement se retrouvent piégés dans les chloro-AFm après 1 jour d'hydratation.

On présente les principaux résultats des expérimentations réalisées sur la Figure 0-1.



La figure schématise l'évolution des différentes phases d'un liant type S70 en présence ou non de CaCl_2 sur une durée d'une semaine. Les courbes rouges représentent l'allure de l'évolution de la quantité de chaque phase dans un mélange sans chlorures. Les courbes bleues correspondent au mélange accéléré.

- **Mécanismes d'action du CaCl_2 sur les mélanges 30%CEM I – 70% Laitier :**

A partir de l'ensemble des résultats décrits précédemment, on propose ici les principaux mécanismes de l'accélération par du chlorure de calcium sur les liants S70, qui sont illustrés :

- En présence de CaCl_2 , la dissolution du C_3A et des sulfates de calcium est accélérée, avec notamment une réduction de la période de latence de solubilité des sulfates de calcium, compatibles avec les observations de Bock [2] et Prisciandaro et al. [3]. La dissolution du C_3A démarre dès les premiers instants même sans chlorures.
- Le laitier montre une période de latence durant laquelle sa dissolution est très lente. Cette période n'est pas modifiée en présence de CaCl_2 . En revanche, lorsque le laitier entre dans une phase de réaction plus intense, la présence de chlorures entraîne l'augmentation de la vitesse de réaction du laitier. Van Rompaey [4] avait également observé cet effet des chlorures sur la cinétique de dissolution dans des liants comparables. Cependant, la période de latence n'avait pas été évoquée dans ses travaux.
- L'arrivée plus rapide d'aluminium (issu du ciment et du laitier) et de sulfates en solution provoque un démarrage plus précoce de la formation d'ettringite, à un taux plus soutenu. La période de précipitation d'ettringite suit la dissolution des sulfates de calcium.
- En parallèle, la formation de portlandite est également accélérée, alors que son précurseur principal (C_3S) ne semble pas impacté par les chlorures, impliquant une modification des conditions de saturation de la solution par rapport à la portlandite.
- L'avancement de la précipitation de l'ettringite et de la portlandite va contribuer à diminuer le temps de prise de la pâte.
- Sans information précise, on détecte néanmoins la présence de C-S-H dès 4 heures dans les mélanges avec et sans accélérateurs, et les résultats de relaxométrie du proton indiquent que leur formation semble plus soutenue en présence de CaCl_2 . Cette observation est compatible avec les travaux de Li et al. [1].
- En présence de chlorures, on observe des C-S-H moins denses, occupant un volume plus important. Cette observation va dans le sens des hypothèses existantes [5] et est supportée par les travaux de Juenger et al. [6] et Skalny et al. [7].

Conclusion générale

- La formation d'AFm démarre systématiquement lorsque la formation d'ettringite commence son ralentissement. Cependant, les sulfates n'interviennent pas ou peu dans la formation des AFm, puisqu'on forme de l'hémi-carbonate dans le système sans chlorures (présence de carbonate de calcium issu du CEM I) et du sel de Friedel dans le système accéléré. L'aluminium est donc mobilisé en priorité dans l'ettringite. Lorsque les sulfates en solution commencent à s'épuiser, on démarre la précipitation d'AFm en fonction de l'affinité avec les anions disponibles en solution.
- L'ajout de chlorures en solution entraîne la formation d'une quantité d'AFm plus importante par la formation de sel de Friedel.
- L'augmentation de la quantité d'AFm et de C-S-H dans les systèmes accélérés entraîne un remplissage plus important de la porosité, et, en conséquence, l'augmentation des résistances mécaniques.

Les étapes décrites ci-dessus sont présentées dans le schéma en Figure 0-2.

Mécanisme d'action du CaCl_2 sur S70

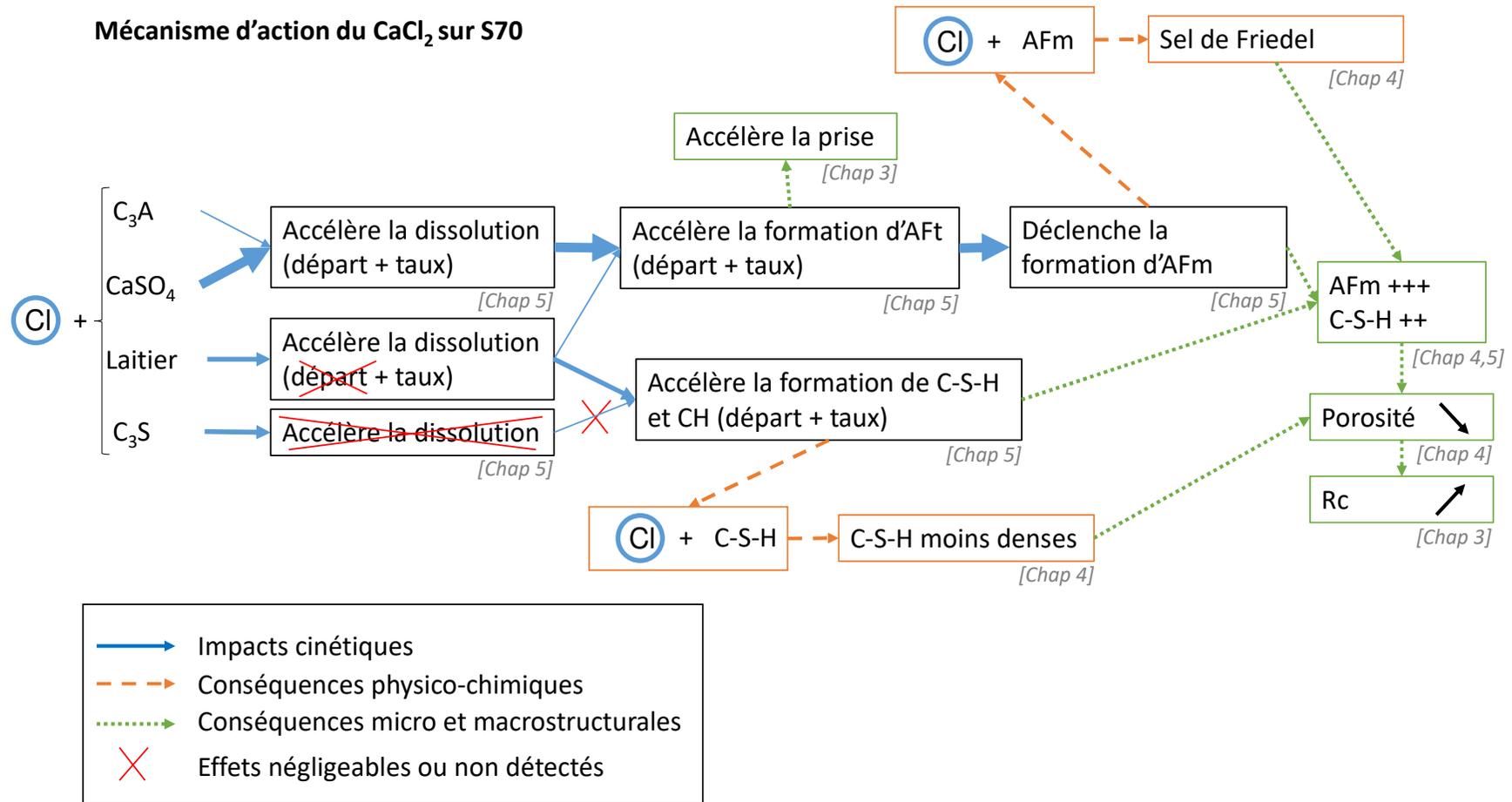


Figure 0-2 Mécanismes d'action du CaCl_2 sur les mélanges 30% CEM I - 70% Laitier

- *Perspectives*

Les résultats obtenus dans cette thèse permettent d'établir un modèle expérimental de la cinétique d'hydratation représentant les principales phases actives dans un liant binaire 30% CEM I - 70% Laitier. En parallèle, l'effet spécifique d'un système d'accélération sur chaque phase est investigué. Il paraît intéressant d'exploiter les techniques développées dans ce travail afin de préciser les mécanismes de différents types d'accélérateurs afin d'obtenir des connaissances sur le potentiel de différents mécanismes et optimiser le développement de systèmes d'accélération.

A ce stade, le corpus de techniques utilisé doit encore gagner en précision et la création d'une base de données robuste permettra d'augmenter le degré de confiance accordé aux résultats qui restent encore contre-intuitifs (période de latence du laitier, C₃S non impacté par l'accélérateur, effets catalytiques du CaCl₂).

Par ailleurs, ce type de résultats peut représenter une base de données pour la modélisation thermodynamique, notamment pour confronter les prédictions cinétiques avec les équilibres chimiques en solution. Pour alimenter les calculs, il conviendrait de développer une méthodologie d'analyse de solution porales (composition et pH) qui couvrirait les phases où la pâte est sous forme visqueuse (état frais), lors de la prise et au cours du durcissement.

Pour aller plus loin dans la compréhension des mécanismes d'accélération, il paraît indispensable de s'intéresser à l'évolution des surfaces des phases anhydres (laitier notamment). En effet, on montre à l'issue de ce travail que le laitier montre une période d'activité très réduite pendant un temps conséquent au début de l'hydratation (12 heures environ). En effet, les études basées sur les mesures de conductivité et de potentiel zeta permettent de conclure que la surface est rapidement modifiée dès le contact avec l'eau mais ne permet pas de qualifier avec précision ces modifications. Des analyses de l'évolution des surfaces dès les premiers instants permettraient d'obtenir des informations sur les mécanismes de passivation/dépassivation de la surface du laitier. Le développement des mesures de relaxométrie du proton présente un potentiel certain, notamment car elles permettent un suivi in-situ, difficile à mettre en œuvre avec d'autres techniques. Cependant, l'analyse de la surface des grains sur échantillons séchés pourrait s'envisager via des profils chimiques obtenus par MET-EDS sur des lames minces. La spectrométrie de masse ICP couplée à l'ablation laser

permettrait potentiellement d'obtenir une composition fine avec une résolution spatiale de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres.

Enfin, le suivi de la formation des C-S-H présente encore une difficulté importante dans les mélanges complexes. Afin de les découpler d'autres phases ayant une structure proche (tel que le laitier), l'utilisation du rayonnement synchrotron pourrait apporter le gain en précision nécessaire, notamment pour les mesures de diffraction X. Le développement de la méthode de suivi d'hydratation par nanotomographie X couplé à la diffraction, initié par Voltolini et al. [8], pourrait également permettre d'avancer sur la compréhension de la formation des C-S-H et du potentiel effet des accélérateurs.

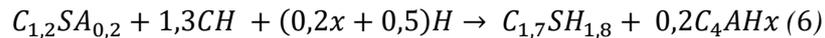
Références :

- [1] Q. Li, Y. Ge, G. Geng, S. Bae, et P. J. M. Monteiro, « CaCl₂-accelerated Hydration of Tricalcium Silicate: A STXM Study Combined with ²⁹Si MAS NMR », *J Nanomater.*, vol. 16, n° 1, p. 412:412–412:412, janv. 2015.
- [2] E. Bock, « On the Solubility of Anhydrous Calcium Sulphate and of Gypsum in Concentrated Solutions of Sodium Chloride at 25 °c, 30 °c, 40 °c, and 50 °c », *Can. J. Chem.*, vol. 39, n° 9, p. 1746-1751, sept. 1961.
- [3] M. Prisciandaro, A. Lancia, et D. Musmarra, « Calcium Sulfate Dihydrate Nucleation in the Presence of Calcium and Sodium Chloride Salts », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, n° 10, p. 2335-2339, mai 2001.
- [4] G. Van Rompaey, « Etude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré », 2006.
- [5] V. S. Ramachandran, *Concrete Admixtures Handbook, 2nd Ed.: Properties, Science and Technology*. William Andrew, 1996.
- [6] M. C. Juenger et H. M. Jennings, « The use of nitrogen adsorption to assess the microstructure of cement paste », *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 6, p. 883-892, mai 2001.
- [7] J. Skalny, I. Odler, et J. Hagymassy, « Pore structure of hydrated calcium silicates: I. Influence of calcium chloride on the pore structure of hydrated tricalcium silicate », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 35, n° 3, p. 434-440, mars 1971.
- [8] M. Voltolini *et al.*, « Understanding cement hydration at the microscale: new opportunities from 'pencil-beam' synchrotron X-ray diffraction tomography », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 46, n° 1, p. 142-152, févr. 2013.

Annexe

Calculs de formation de C-S-H :

Afin d'estimer la précision des mesures de formation de C-S-H du chapitre 4, on peut comparer les potentiels de formation de C-S-H entre le C₃S (cf. équation (1)) et le laitier. L'équation (3) est écrite à partir de la composition chimique du laitier, en considérant uniquement les éléments majeurs (hors magnésium):



Le potentiel stœchiométrique de formation de C-S-H est identique pour une mole de laitier ou de C₃S.

En comparant ensuite les masses molaires des deux composés, on obtient :

$$M_{\text{Laitier}} = 142 \text{ g/mol}$$

$$M_{C_3S} = 256 \text{ g/mol}$$

Ce qui représente une concentration molaire 1,8 fois supérieure pour le laitier. On peut estimer qu'un pourcent massique de laitier peut former 1,8 fois la quantité de C-S-H formé par la même quantité de C₃S.

Enfin, le degré de réaction mesuré du laitier à 24h est de 3.6%, ce qui représente 2,5% de la fraction massique totale initiale (70% laitier + 30% ciment). Le DoR du C₃S est mesuré à 80%, correspondant à 24% de la fraction massique totale initiale et représentant approximativement 10 fois la fraction massique hydratée de laitier. En appliquant le coefficient de formation de C-S-H de 1,8 au laitier afin de comparer la quantité de C-S-H potentiellement formée, on obtient une fraction virtuelle de « laitier-équivalent C₃S » ayant réagi de :

$2,5\% * 1,8 = 4,5\%$; À comparer aux 24% du C₃S, ce qui représenterait un ratio :

$$C - S - H_{\text{laitier}} / C - S - H_{C_3S} = 0,19.$$

Le ratio calculé à partir des mesures est environ 3 fois supérieur au ratio obtenu par le calcul stœchiométrique, qui prévoit un DoR du laitier de 13,3% pour atteindre le ratio mesuré de 0,67.

Par ailleurs, en effectuant la même démarche après 7 jours de réaction on trouve un ratio « mesuré » de 2,77, à comparer avec 2,33 par le calcul. Les valeurs pour les différents échantillons et les différentes échéances sont présentées dans le Tableau 14.

Ce ratio permet également de quantifier la répartition de la réaction du ciment et du laitier sur la formation de C-S-H. En dessous de 1, le ciment est le principal contributeur et au-dessus de 1, c'est le laitier. On peut remarquer que la transition se fait entre 1 et 2 jours. En s'intéressant aux valeurs à deux jours, le mélange sans chlorure de calcium est proche de l'équivalence des contributions (ratio proche de 1) alors que le mélange accéléré montre que la contribution du laitier est nettement supérieure. Certains auteurs parlent de degré critique de réaction lorsque la contribution de l'addition minérale augmente les performances mécaniques [24].

C-S-H_{laitier}/C-S-H_{C3S}	S70			S70Cl1		
	1	2	7	1	2	7
Echéance (j)						
Mesuré	0,67	1,27	2,77	0,66	1,63	2,23
Calculé	0,19	1,13	2,33	0,53	1,89	2,88

Tableau 14 Ratios C-S-H_{laitier}/C-S-H_{C3S} pour les systèmes S70 et S70Cl1 avec et sans accélérateur

Remarque : Les écarts entre calcul et mesure mettent en évidence les incertitudes des mesures au très jeune âge. De fait, malgré une probable surévaluation de la quantité de C-S-H formée par la réaction du laitier, il faut également tenir compte de la précision de la mesure du DoR du laitier, dont l'écart type est de $\pm 4\%$. Néanmoins, les différents graphiques restent comparables entre eux et permettent l'identification des principaux facteurs de remplissage de la porosité au fil de la réaction.

Liste des illustrations

Figure I-1 Procédé de fabrication de la fonte, récupération du laitier. _____	12
Figure I-2. Comparaison des différentes additions minérales avec le Portland. Issu de [8] _____	14
Figure I-3. Schématisation de la phase vitreuse du laitier [9] _____	15
Figure I-4. Influence de la teneur en aluminium. Mélanges à 75% de laitier avec rapport C/S fixe [15] _____	16
Figure I-5. Diagramme DRX de deux laitiers HR, hautement réactif et LR, faiblement réactif. M: merwinite; Cc: Calcite; Q: Quartz [22] _____	19
Figure I-6. Influence de la finesse du laitier sur les performances mécaniques. Etude sur ciments sursulfatés [31] _____	20
Figure I-7 Process de fabrication des ciments _____	21
Figure I-8. Cinétique de l'hydratation des ciments Portland par analyse calorimétrique du flux de chaleur dégagé au cours de la réaction. (adapté de [3]) _____	25
Figure I-9. Influence du contre ion sur l'activation des laitiers : (a) Na_2HPO_4 (b) NaOH (c) Na_2SiO_3 [41] _____	27
Figure I-10. Influence de la teneur en laitier sur la résistance des ciments composés [42] _____	29
Figure I-11. Images obtenues par microscopie à force atomique montrant : à gauche, des nano particules de C-S-H; à droite, l'organisation de leur nano structure [55] _____	32
Figure I-12 Représentation schématique de la structure des C-A-S-H (adapté de [66]) _____	33
Figure I-13. Image obtenue par microscopie électronique en transmission (TEM) montrant la différence de morphologie entre C-S-H Ip, "foil like" et Op, fibreux [55] _____	34
Figure I-14. Structure de l'hydroxyde de calcium. Les octaèdres représentent les unités CaO_6 , les points verts les atomes d'oxygène et en rose les hydrogènes [84] _____	37
Figure I-15. Morphologie de l'ettringite observée au microscope électronique à balayage [85] _____	38
Figure I-16. Modèle structural de l'ettringite [85] _____	38
Figure I-17. Image au microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) de la morphologie des AFm[89] _____	40
Figure I-18. Structure d'une hydrotalcite de formule $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Les octaèdres bleus représentent les unités MgO_6 , en rose AlO_6 . Dans l'interfeuille on trouve les ions Cl en vert et l'eau [90] _____	41
Figure I-19 Impact du CaCl_2 sur les résistances mécaniques d'un CEM III/C. issu de [12] _____	42
Figure II-1 Image MEB d'un échantillon S70Cl1 après 7 jours d'hydratation (x5000) _____	60
Figure II-2 Histogramme de NG de l'image MEB présentée en 2.2.1 _____	61
Figure II-3 Exemple de traitement par analyse d'image (mélange à 40% de laitier après 28 jours) _____	62
Figure II-4 Mesure ATG de l'échantillon S70Cl1 après 2 jours et courbe DTG associée _____	64
Figure II-5 Diffractogramme in-situ de l'échantillon S70Cl1 après 12 heures. Aft : Ettringite; SF : Sel de Friedel; CH : Portlandite _____	68
Figure II-6 Evolution de la quantité d'ettringite par DRX in-situ dans l'échantillon S70Cl1. Corrélation entre surface de pic et intensité maximale _____	69
Figure II-7 Exemple d'évolution de relaxation en fonction du temps (a) et traitement par transformée de Laplace inverse associé (b), issu de [5] _____	70

Figure III-1 Suivi de la résistance mécanique en compression des mélanges S70 et Q70 et de la référence OPC (échelle logarithmique) a - en valeur absolues ; b-relativement à la teneur en CEM I du mélange	77
Figure III-2 Mesure au prismètre Vicat des systèmes OPC et S70	79
Figure III-3 Evolution de la vitesse de propagation d'ultrasons au cours du temps : OPC, S70, Q70. Echelle de temps en log10 à droite	81
Figure III-4 Vp et flux (accélérations) sur les systèmes OPC (a), S70 (b) et Q70 (c)	81
Figure III-5 Suivi par calorimétrie isotherme des échantillons OPC, S70 et Q70. a) Chaleur dégagée b) Flux de chaleur	83
Figure III-6 Chaleur cumulée normalisée par gramme de ciment : OPC, S70 et Q70	83
Figure III-7 Suivi des résistances en compression des mélanges accélérés	85
Figure III-8 Temps de prise des formules avec ciment pur et CaCl ₂ (a), mélange ciment/laitier Dublin et CaCl ₂ (b), mélange ciment/laitier Dublin et NaCl (c), mélange ciment/laitier Fos et CaCl ₂ (d) (Rappel : la nomenclature Cl1 correspond à 0,5% de chlorures, Cl2 à 1% de chlorures)	88
Figure III-9 Gains de temps de prise (TdP) : a) en fonction de la quantité de chlorures et b) en fonction des ajouts supplémentaires	89
Figure III-10 Evolution des vitesses de propagation (Vp) au cours de l'hydratation des mélanges accélérés	91
Figure III-11 Chaleurs cumulées des formules S70 et Q70 avec et sans accélérateurs a) ; représentation du temps en échelle logarithmique b)	92
Figure III-12 Flux de chaleur par calorimétrie isotherme sur les formules S70 (a) et Q70 (b) avec et sans accélérateur	94
Figure III-13 Comparaison des contributions de l'ajout de CaCl ₂ sur le dégagement de chaleur pour les mélanges S70 et Q70	95
Figure III-14 Comparaison des contributions de l'ajout de CaCl ₂ sur la Vp pour les mélanges S70 et Q70	96
Figure IV-1 Image MEB BSE de l'échantillon S70 à 24 heures. Vue d'ensemble de la microstructure à grandissement x1000. Le détail A représente une zone présentant de nombreux petits amas de C-S-H compacts entourant des petits grains.	110
Figure IV-2 Image MEB BSE de l'échantillon S70Cl1 à 24 heures. Vue d'ensemble de la microstructure à grandissement x1000. La zone B présente une concentration importante en AFm. Le détail C est un grain de laitier déchaussé de son emplacement initial situé au-dessus.	111
Figure IV-3 Comparaison des microstructures S70 et S70Cl1 après 24 heures de réaction (grandissement x5000)	112
Figure IV-4 Résultat de la mesure de porosité par analyse d'image. Les zones encadrées représentent la porosité. Echantillon S70Cl1 après 7 jours	113
Figure IV-5 Mesure de la porosité par analyse d'images MEB. Porosité initiale calculée.	114
Figure IV-6 Corrélation entre résistance mécanique et porosité (résultats S70 et S70Cl1 combinés)	114
Figure IV-7 Microstructure des systèmes S70 et S70Cl1 après 24 heures. Images MEB et cartographies EDS associées	116
Figure IV-8 Image S70 à 24h de réaction. Identification de la structure hexagonale des AFm.	118

Figure IV-9 Image S70 à 24h de réaction, zoom sur l'ettringite	118
Figure IV-10 Image S70Cl1 à 24 heures. Zoom sur des chloro-AFm liés aux C-S-H	119
Figure IV-11 Comparaison des Diffractogrammes des échantillons S70 (a) et S70Cl1 (b) à 1 jour. Centrage sur les phases AFt, AFm (différentes signatures sont détectées correspondant à différents AFm, notamment des sels de Friedel dans S70Cl1) et CH	119
Figure IV-12 Image S70Cl1 à 24h. Zone dont la porosité est remplie par des C-S-H. On distingue les C-S-H internes (Ip) et externes (Op). Le trait jaune localise le profil de niveau de gris tracé ci-après.	120
Figure IV-13 Evolution du niveau de gris suivant le profil de l'échantillon S70Cl1 à 24 heures.	121
Figure IV-14 Image S70 à 24h. Zoom sur C-S-H	122
Figure IV-15 Images S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) à 48h de réaction	123
Figure IV-16 Image S70Cl1 à 48h de réaction avec cartographies EDS associées	124
Figure IV-17 Images S70 (a et b) et S70Cl1 (c et d) à 7 jours de réaction. Les zones entourées en jaune montrent des AFm	125
Figure IV-18 Image S70Cl1 à 7 jours de réaction. Zoom sur Laitier et C-S-H Ip et Op	126
Figure IV-19 Ratios Al/Ca et Si/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 1j. La surface du cercle représente une composition moyenne de C-S-H purs	127
Figure IV-20 Ratios Al/Ca et Si/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 2j. La surface du cercle représente une composition moyenne de C-A-S-H purs	128
Figure IV-21 Ratios S/Ca et Al/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 7j. Les lignes se rejoignent sur une composition moyenne de C-A-S-H purs	129
Figure IV-22 Ratios S/Ca et Al/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 1j. Les lignes se rejoignent sur une composition moyenne de C-S-H purs	130
Figure IV-23 Ratios S/Ca et Al/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 2j. Les lignes se rejoignent sur une composition moyenne de C-S-H purs	130
Figure IV-24 Ratios Al/Ca et Si/Ca des phases hydratées mesurées par EDS pour les échantillons S70 et S70Cl1 à 7j. La surface du cercle représente une composition moyenne de C-S-H purs	131
Figure IV-25 Mesures d'eau liée (20-380C) par ATG pour les systèmes S70, Q70 et OPC, avec et sans CaCl ₂	133
Figure IV-26 Impact du CaCl ₂ sur l'eau liée, normalisé sur la part de ciment	134
Figure IV-27 Comparaison des mesures de portlandite par DRX et ATG pour les mélanges S70 (gauche) et Q70 (droite) avec et sans CaCl ₂	135
Figure IV-28 Mesures de portlandite par ATG du système OPC avec et sans CaCl ₂	136
Figure IV-29 Quantification de la portlandite normalisée sur la quantité de ciment (a), Impact de l'ajout de CaCl ₂ sur la formation de portlandite sur les différents mélanges (b).	137
Figure IV-30 Suivi par DRX de la formation d'ettringite dans les systèmes OPC (a), Q70 (b) et S70 (c), avec et sans accélérateur	139
Figure IV-31 Formation d'ettringite normalisée sur la quantité de ciment (gauche) et impact du CaCl ₂ (droite)	140
Figure IV-32 Suivi par DRX de la formation d'AFm pour les mélanges S70, Q70 et OPC, avec et sans CaCl ₂	142

Figure IV-33 Impact du CaCl_2 sur les systèmes S70, Q70 et OPC, normalisé sur la quantité de ciment dans les mélanges	143
Figure IV-34 Suivi des C-S-H pour les mélanges OPC (a), Q70 (b) et S70 (c) avec et sans CaCl_2	145
Figure IV-35 Suivi du degré de réaction du clinker dans les mélanges OPC (a), Q70 (b) et S70 (c), avec et sans CaCl_2 . Impacts du CaCl_2 sur les différents mélanges (d)	147
Figure IV-36 Suivi de la consommation de C_3S dans les mélanges OPC (a), Q70 (b) et S70 (c), impact du CaCl_2 (d)	149
Figure IV-37 Suivi de la consommation de C3A pour les mélanges OPC (a); Q70 (b) et S70 (c); Impact du CaCl_2 (d)	150
Figure IV-38 Evolution de l'écart type et de l'erreur type pour l'échantillon S70Cl1 à sept jours	152
Figure IV-39 Chaleurs dégagées normalisées sur la masse de ciment; mélanges S70 et Q70 avec et sans CaCl_2	153
Figure IV-40 Suivi du degré d'hydratation du laitier dans les mélanges S70 avec et sans CaCl_2	153
Figure IV-41 Ecarts de degré de réaction (DoR) entre le système S70 et S70Cl1 sur 7 jours de réactions (carrés noirs) avec écart relatif par rapport au DoR du système S70 (ronds bleus)	154
Figure IV-42 Assemblage de phases du système OPC	157
Figure IV-43 Assemblage de phases du système OPC Cl1	158
Figure IV-44 Assemblage de phases du système Q70	159
Figure IV-45 Assemblage de phases du système Q70Cl1	160
Figure IV-46 Assemblage de phases du système S70	161
Figure IV-47 Assemblage de phases du système S70Cl1	162
Figure IV-48 Mesures de porosité. Comparatif entre méthodes d'Analyse d'images (MEB) et assemblage de phases (AP)	163
Figure IV-49 Résistances en compression en fonction du Gel/Space Ratio (GSR) pour les différents liants	164
Figure IV-50 Evolution des résistances en compression du système S70 avec et sans chlorure de calcium en fonction du degré de réaction (DoR) du laitier	165
Figure IV-51 Représentation schématique de la microstructure de système S70 à 1 jour	166
Figure V-1 Diffractogrammes in-situ du mélange S70. Exemple sur 12 heures. Aft : ettringite; AFm : monocarbonate; CH : portlandite; C \dot{S} : gypse; $\text{C}_3\text{S}/\text{C}_2\text{S}$	177
Figure V-2 Suivi de l'évolution de la formation de Portlandite par DRX in situ dans les systèmes S70 et S70Cl1	178
Figure V-3 Suivi de l'évolution de la portlandite par DRX in-situ dans les systèmes Q70 et Q70Cl1	179
Figure V-4 Suivi de la formation de portlandite par DRX in-situ dans les systèmes OPC et OPC Cl1	180
Figure V-5 Suivi de la consommation de C_3S par DRX in-situ dans les systèmes S70 et S70Cl1	180
Figure V-6 Suivi de la formation d'ettringite par DRX in-situ dans les mélanges S70 (gauche) et Q70 (droite) avec et sans CaCl_2	182
Figure V-7 Suivi de la consommation de gypse (à gauche) et d'anhydrite (à droite) par DRX in-situ dans les mélanges S70 et S70Cl1	183
Figure V-8 Suivi de la consommation de C_3A par DRX in-situ dans les mélanges S70 et S70Cl1 (en intensité relative)	184

Figure V-9 Suivi de la formation d'ettringite par DRX in-situ dans les systèmes OPC avec et sans CaCl_2	185
Figure V-10 Suivi de la position des pics d'AFm au cours de la réaction dans les systèmes S70 et S70Cl1. Les variations de couleur représentent l'évolution de l'intensité du signal. La ligne de base est en jaune.	187
Figure V-11 Suivi de la formation d'AFm par DRX in-situ dans les systèmes S70 et S70Cl1	188
Figure V-12 Suivi de la formation d'AFm par DRX in-situ dans les systèmes Q70 et Q70Cl1	189
Figure V-13 Comparatif entre les chlorures mobilisés depuis la solution porale et la quantité d'AFm formés au fil de la réaction du système S70Cl1	190
Figure V-14 Mise en évidence du lien entre la fraction de chlorures fixés et l'évolution de la formation d'AFm	191
Figure V-15 Taux de formation des phases CH, AFt et AFm avec flux de chaleur correspondant pour les systèmes Q70 (gauche) et Q70Cl1 (droite)	192
Figure V-16 Taux de formation des phases CH, AFt et AFm avec flux de chaleur correspondant pour les systèmes S70 (gauche) et S70Cl1 (droite)	193
Figure V-17 Chaleur dégagée mesurée par calorimétrie, comparée aux chaleurs calculées pour les AFt, AFm et CH dans les systèmes S70 et S70Cl1	196
Figure V-18 Calcul alternatif pour les chaleurs dégagées dans les systèmes S70 et S70Cl1	197
Figure V-19 Flux de chaleur mesuré par calorimétrie, comparé aux flux calculés pour les AFt, AFm et CH dans les systèmes S70 (à gauche) et S70Cl1 (à droite)	198
Figure V-20 Flux de chaleurs durant la période de diffusion (après 20h) dans les systèmes S70 (à gauche) et S70Cl1 (à droite)	198
Figure V-21 Simulation du signal ^{27}Al du laitier. La courbe bleue correspond au signal mesuré ; la courbe rouge au résultat de la simulation. Les courbes en partie basse représentent les différentes contributions. La contribution de la bande de rotation est déduite de la répartition des Al_v et Al_v	200
Figure V-22 Superposition du signal RMN ^{27}Al du laitier, du ciment et du mélange S70. Intensités fixées arbitrairement	201
Figure V-23 Evolution du signal ^{27}Al pour le système S70	202
Figure V-24 Evolution du signal ^{27}Al pour le système S70Cl1	202
Figure V-25 Identification et suivi des Al_v du système S70	203
Figure V-26 Identification et suivi des Al_v du système S70Cl1	204
Figure V-27 Exemple de déconvolution du signal ^{27}Al pour les mélanges S70 et S70Cl1 après 24 heures	205
Figure V-28 Suivi semi quantitatif par RMN ^{27}Al des systèmes S70 (a) et S70Cl1 (b) sur 24 heures	205
Figure V-29 Suivi quantitatif par RMN ^{27}Al des systèmes S70 et S70Cl1 pendant 24 heures.	206
Figure V-30 Comparaison des mesures quantitatives obtenues par RMN avec les autres techniques utilisées. AI = Analyse d'images; DRX = Affinement Rietveld	207
Figure V-31 Spectres CP ^1H - ^{27}Al (CP MAS) du système S70Cl1. Spectre ^{27}Al (MAS) à 4 heures en référence	209
Figure V-32 Evolution de la distribution de T2 par CPMG pour les échantillons OPC et OPC Cl1 entre 0 et 24 heures. On identifie l'eau capillaire (Cap) autour de 10 ms, l'eau inter-hydrates (Int) autour de 2 ms et l'eau des pores du gel de C-S-H (C-S-H) autour de 1 ms [12]	211
Figure V-33 Evolution de la distribution de T2 pour les échantillons S70 et S70Cl1 entre 0 et 24 heures	212

<i>Figure V-34 Formation d'ettringite et d'AFm dans les systèmes S70 et S70Cl1. Le trait noir vertical marque la</i>	
<i>décélération de la formation d'ettringite et le début de la formation d'AFm</i>	<u>214</u>
<i>Figure 0-1 Schématisation des effets du CaCl₂ sur les mélanges 30% CEM I - 70% Laitier</i>	<u>224</u>
<i>Figure 0-2 Mécanismes d'action du CaCl₂ sur les mélanges 30% CEM I - 70% Laitier</i>	<u>227</u>

Liste des tableaux

1	Tableau 1. Nomenclature cimentaire courante _____	11
2	Tableau 2 Composition moyenne des laitiers (adapté de[7]) _____	13
3	Tableau 3. Indices de basicité des laitiers. Extrait de [7], [12], [18] citant [15], [19], [20] _____	18
4	Tableau 4. Composition classique des clinkers Portland _____	22
5	Tableau 5. Stabilité thermodynamique des principaux AFm à 25°C [89] _____	40
6	Tableau 6 Composition chimique et finesse Blaine des matériaux utilisés _____	56
7	Tableau 7 Nomenclature et composition des échantillons _____	57
8	Tableau 8 Résistances mécaniques en compression des mélanges OPC, S70 et Q70 (IC : intervalle de confiance à	
9	95%) _____	78
10	Tableau 9 Gain de temps de prise en fonction des ajouts successifs de chlorures (Rappel : la nomenclature Cl1	
11	correspond à 0,5% de chlorures, Cl2 à 1% de chlorures) _____	88
12	Tableau 10 Chaleurs dégagées caractéristiques et écarts avec les systèmes accélérés _____	93
13	Tableau 11 Estimations du temps de départ de la réaction du laitier _____	100
14	Tableau 12 Densité des phases cimentaires utilisés pour ces travaux, issues de [18] _____	156
15	Tableau 13 Comparatif des mesures de portlandite par ATG avec les valeurs calculées pour le système OPC_	156
16	Tableau 14 Ratios $C-S-H_{\text{Laitier}}/C-S-H_{C3S}$ pour les systèmes S70 et S70Cl1 avec et sans accélérateur _____	233

Titre : Etude de l'accélération des ciments à haute teneur en laitier de haut-fourneaux par du chlorure de calcium

Résumé : Les laitiers de hauts fourneaux sont un coproduit de l'industrie métallurgique, utilisés dans les ciments composés (CEM II & III) en substitution partielle du clinker portland et reconnus notamment pour leurs avantages en termes d'abaissement de chaleur d'hydratation, d'augmentation des performances de durabilité et de réduction du bilan carbone des bétons. Bien qu'atteignant des performances mécaniques ultimes comparables voire supérieures au ciment portland (CEM I), les liants proposant de forts taux de laitier voient le développement de leur résistance mécanique fortement ralenti. Ce phénomène s'explique par une réactivité plus faible du laitier qui nécessite des conditions « d'activation » pour réagir correctement. Il existe divers additifs ayant pour effet d'accélérer le durcissement des ciments, parmi lesquels le chlorure de calcium montre les meilleures performances. Les effets du chlorure de calcium sont particulièrement importants durant les premiers jours de l'hydratation. Cependant, leur usage est fortement réglementé en raison de l'effet corrosif du chlore sur les aciers du béton armé. Les objectifs de la thèse visent à étudier les mécanismes d'action du chlorure de calcium sur les matrices ciment-laitier durant les premiers jours d'hydratation. Un panel de techniques expérimentales a été utilisé pour identifier spécifiquement l'action des chlorures sur le laitier et le ciment. Des couplages DRX-Analyse d'Images MEB et RMN montrent que le chlorure de calcium entraîne une précipitation accélérée de portlandite et d'ettringite, issus de l'augmentation du taux de réaction du clinker. Le démarrage de la réaction du laitier s'opère après environ 12 heures, et n'est pas impacté par le chlorure de calcium. En revanche, le taux de réaction du laitier augmente en présence de l'accélérateur. On observe la formation rapide, importante et exclusive de Sels de Friedel en présence de chlorure, en remplacement des AFm sulfatés et/ou carbonatés. L'augmentation du taux de réaction des phases anhydres entraîne la précipitation de C-S-H supplémentaire. Cette formation de Sels de Friedel et de C-S-H provoquent un remplissage plus rapide de la porosité et l'augmentation des performances mécaniques.

Title: Hydration of cementitious binders containing high amounts of blast furnace slag accelerated by calcium chloride

Abstract: Blast furnace slags are a co-product of the metallurgical industry, used in composite cements (CEM II & III) as a partial substitution for Portland clinker and recognized in particular for their advantages in terms of lowering the heat of hydration, increased durability performance and reduced carbon footprint of concrete. Although achieving ultimate mechanical performance comparable to or better than Portland cement (CEM I), binders offering high levels of slag see the development of their mechanical strength greatly slowed down. This phenomenon is explained by a lower reactivity of the slag which requires "activation" conditions to react properly. There are various additives that accelerate the hardening of cements, among which calcium chloride shows the best performance. The effects of calcium chloride are particularly important during the first days of hydration. However, their use is strongly regulated because of the corrosive effect of chlorine on steels of reinforced concrete. The objectives of the thesis are to study the mechanisms of action of calcium chloride on cement-slag binders during the first days of hydration. A panel of experimental techniques has been used to specifically identify the action of chlorides on slag and cement. Coupled results from XRD-NMR SEM experiments show that calcium chloride causes an accelerated precipitation of portlandite and ettringite, resulting from the increase in the reaction rate of clinker. The start of the slag reaction takes place after about 12 hours, and is not impacted by the calcium chloride. On the other hand, the reaction rate of the slag increases in the presence of the accelerator. The rapid, significant and exclusive formation of Friedel salts in the presence of chloride is observed, replacing sulphated and / or carbonated AFm. Increasing the reaction rate of the anhydrous phases results in the precipitation of additional C-S-H. This formation of Friedel salts and C-S-H causes a faster filling of the porosity and the increase of the mechanical performances.