

N° Ordre : 06/2011-M/G.P

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

« HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTÉ DE GÉNIE MÉCANIQUE ET DE GÉNIE DES PROCÉDÉS



MÉMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **MAGISTER**

en : GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité : Génie des Procédés Industriels

Par : Fetiha Ralida ZIROUR EPS SIDI SAID

Sujet

*Étude cinétique de l'hydratation de ciment par
couplage de l'analyse thermique et granulométrique*

Soutenu publiquement le 07/04/2011, devant le jury composé de :

Mme L.TOUMI	Maître de Conférences / A	U.S.T.H.B	Présidente
M^r S. BELAADI	Professeur	U.S.T.H.B	Directeur de la thèse
M^r A. LACHEMET	Maître de Conférences / A	U.S.T.H.B	Examineur
M^r D.TOUIL	Maître de Conférences / A	U.S.B Blida	Examineur
Mr M. GHANEM	Directeur	cimenterie de Meftah	Invité

À mon mari

À mes parents

À ma belle mère et beau père

À mes sœurs et frères

À mes beaux frères

À la mémoire de ma belle sœurs Chafika

À ma belle sœur Karima

À tous mes amis (es) de l'U.S.T.H.B

À tous mes collègue de travail de L'E.P.B.R



AVANT-PROPOS

Quels que soient mes vœux, un tel travail n'a pas pu être réalisé sans collaboration et sans le soutien pédagogique, matériel, culturel et moral de mes entourages. Mes remerciements vont à l'endroit de toutes les personnes qui de loin ou de près m'ont assistée pour parfaire cette thèse.

Cependant, ma profonde gratitude est adressée particulièrement aux différentes personnalités suivantes :

Monsieur Salah BELAADI, Professeur et Directeur du Laboratoire de Génie de la Réaction à l'U.S.T.H.B., qui m'a accueilli dans son laboratoire et m'a aussi dirigé tout au long de ces années de recherche. Je tiens à lui présenter mon plus grand estime, je le remercie pour ses qualités humaines, son encouragement, son apport scientifique, son œil critique m'a été très précieux pour structurer ce travail, sa disponibilité permanente et ses discussions enrichissantes, son enthousiasme et son expérience sont pour une grande part dans l'aboutissement de ce travail.


Que Madame Leïla TOUMI, maître de conférence à l'U.S.T.H.B. soit remerciée pour avoir accepté de participer à l'appréciation de ce travail et la présidence du jury de cette thèse.

Que Monsieur, TOUIL Djamel Maître de Conférences à l'U.S.D à Blida. et Monsieur Abdelaziz LACHEMET, Maître de Conférences à l'U.S.T.H.B soient assurés de mes reconnaissances pour avoir accepté de lire cette dissertation et de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur M. GHANEM Directeur de la Cimenterie de Meftah d'avoir m'accueillir au sein de laboratoire pour quelque expérience.

Au risque de me répéter, j'aimerais souligner à nouveau que ces trois années ont constitué une expérience des plus enrichissantes d'un point de vue scientifique mais également d'un point de vue humain et je tiens donc à remercier sincèrement qu'ils soient permanents ou seulement de passage, mes collègues et amis, professeurs, chercheurs, mémorants, personnel administratif ou techniciens, pour leurs sympathies et pour l'environnement convivial qu'ils ont su développer.

Enfin je ne saurais conclure ces remerciements sans exprimer ma profonde gratitude et mon affection à mon mari à mes parents, à mes sœurs et frères, mes amies, toute ma famille, à tous ceux qui m'ont quotidiennement apporté leur soutien tout au long de l'aboutissement de cette thèse.





SOMMAIRE



PARTIE 1 : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**CHAPITRE I *Généralités sur le ciment***

I- Historique du ciment	3
II- Fabrication du ciment	3
II.1 Préparation de la farine cru	3
II.1.1 Extraction et Concassage	
II.1.1.1 Extraction	3
II.1.1.2 Concassage	4
II.1.2.3 L'Acheminement	4
II.1.2 pré homogénéisation	4
II.1.3 broyage de cru	4
II.1.4 séparation	4
II.1.5 Homogénéisation	4
II.2 Cuisson de la farine cru	5
II.2.1 Préchauffage	6
II.2.2 La décarbonatation	6
II.2.3 Clinkérisation	8
II.2.4 Refroidissement	8
II.3 Broyage du clinker	8
II.4 Les ajouts	9
II.5 Historique des ciments composés Algériens	11
II.5.1 Introduction	11
II.5.2 Utilisation des ajouts en Algérie	11

CHAPITRE II *Hydratation de ciment et synthèse bibliographique*

Introduction	14
II.1 La matrice cimentaire	15
II.2 - Hydratation du ciment Portland	15
II.2.1- hydratation de C_3S	16
II.2.2-hydratation de C_2S	17

II.2.3-Hydratation de C_3A	17
II.2.4- Hydratation de C_4AF	19
II.2.5- Mécanisme d'hydratation du ciment portland	20
II.3-Structuration et comportement hydrique des matériaux à matrice cimentaire (Structure de la pâte de ciment durcie)	25
II.3.1-Silicates de calcium hydraté (C-S-H)	25
II.3.2- Formation de la Portlandite	26
II.3.3- Formation de l'ettringite	27
II.4- Facteur influençant le processus d'hydratation	28
II.4.1- la composition chimique et la granulométrie du ciment	28
II.4.2- Les conditions thermiques et hydriques du milieu	29
II.4.3- La proportion d'eau de gâchage	30
II.4.4- Le malaxage	31
II.4.5- La présence d'ajouts ou d'adjuvants	31
II.5-Principe de maturité	32
II.6- Degré d'hydratation	33

CHAPITRE III Les modèles cinétiques d'hydratation de ciment

III.1 Modèles analytiques de la cinétique d'hydratation	35
III.1.1 Modèles de Croissance Concentrique	35
III.1.2 L'Équation De Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov	36
III.1.3 Le modèle de Dijon pour la nucléation de frontière	39
III.2- Modèles numériques pour la microstructure de ciment	40
III.2.1 Modèle de Jennings et de Johnson	40
III.2.2-CEMHYD3D	41
III.2.3-DuCOM	43
III.2.4-HYMOSTRUC	44
III.3- Modèle Intégré De Cinétique De Particules	45

PARTIE 2 : ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE IV Parties expérimentales

IV.1- Matériaux utilisés	47
--------------------------	----

VI. 2	Mesure de la surface spécifique Blaine	49
IV. 3	Analyse micro calorimétrique	50
IV.3.1	Description de l'appareillage	50
IV.3.2	Principe de mesure	52
IV.3.3	Etalonnage	53
IV.3.4	Préparation d'échantillons	54
IV.4	Approche de calcul de la cinétique	54
IV.4.1	Degré d'hydratation	54
IV.4.2	Détermination des paramètres cinétiques	55
<u>CHAPITRE V</u> <i>Résultats et interprétations</i>		
V.1	Cinétique de broyage du ciment Portland	57
V.1.1	Finesse produite et durée de broyage	57
V.1.2	Influence des ajouts	58
V.2	Finesse Blaine et chaleur d'hydratation	59
V.3	Chaleur maximale d'hydratation Q_{Max}	60
V.4	Degré d'hydratation du ciment en fonction du temps	61
V.5	Ajustement du modèle d'Avrami	64
V.6	Détermination de l'énergie d'activation apparente	67
CONCLUSION GÉNÉRALE		68
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		
LISTES DES FIGURES		
LISTES DES TABLEAUX		
ANNEXES		



INTRODUCTION GÉNÉRALE



Le béton de ciment portland demeure aujourd'hui encore le matériau industriel le plus largement utilisé à travers le monde. Jusqu'au début des années 30, la composition des bétons était généralement limitée à trois constituants : le ciment, l'eau et les granulats. Afin de satisfaire les diverses demandes quant à la performance du béton, différents ajouts chimiques et naturels ont été développées pour modifier certaines propriétés.

En Algérie l'utilisation des ajouts cimentiers commence à connaître une évolution considérable, tant dans le domaine de la recherche que dans le domaine de l'industrie. De plus la fabrication des ciments avec ajout réduit la consommation d'énergie et augmente par conséquent la production de ciment. Ces ajouts ont une grande influence sur l'hydratation du ciment.

L'hydratation du ciment est un processus complexe de réactions chimiques, exothermiques et thermoactives, entre un matériau pulvérulent (le ciment Portland) et un milieu de dispersion liquide (l'eau de gâchage). D'un point de vue général, l'hydratation peut être définie comme un double processus de dissolution du ciment anhydre et de précipitation d'hydrates, à la cinétique variable au cours du temps. Si cette cinétique réactionnelle est maintenant décrite de façon satisfaisante (notamment grâce au microcalorimétrie), les mécanismes qui la déterminent restent l'objet d'après discussions.

De nombreux paramètres influencent significativement le déroulement et la cinétique de l'hydratation tels que la finesse du ciment, le rapport eau/ciment lors de l'hydratation, la température, la technique de malaxage, la présence des sels solubles dans les fissures ainsi que les additifs tel que la pouzzolane, tuf, laitier a haut fourneau etc.

De nombreux chercheurs ont proposé de modéliser par des fonctions mathématiques la cinétique d'hydratation du ciment et de ses principales phases. Deux éléments caractérisent ces modèles : d'une part, le modèle conceptuel utilisé pour simuler le processus d'hydratation et, d'autre part, l'échelle de modélisation adoptée. Deux échelles peuvent être considérées : Une échelle macroscopique et une échelle microscopique.

Ce mémoire a comme but d'étudier l'influence de la finesse Blaine et l'effet de différents ajouts tels que le tuf et la pouzzolane sur l'hydratation du ciment.

Ce mémoire comporte cinq chapitres. Nous présenterons dans le premier chapitre le principe et méthode de fabrication de ciment ainsi que les principaux types de ciment portland; nous présenterons aussi des notions relatives aux matériaux cimentaires et les ajouts utilisés à l'échelle mondiale et dans l'industrie cimentière algérienne.

Le deuxième chapitre est consacré à la collecte et à l'analyse des données de la littérature sur l'hydratation du ciment portland. Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés aux mécanismes et chronologie de l'hydratation, à la microstructure des pâtes de ciment, les paramètres influençant l'hydratation et les différents paramètres cinétique utilisées pour déterminer la maturité d'un ciment.

Le troisième chapitre présente les différents modèles mathématiques utilisés dans la littérature qui sert à déterminer les paramètres cinétiques d'hydratation.

Le chapitre quatre comporte deux volets essentiels. Le premier est consacré à décrire les caractéristiques des matériaux utilisés lors de l'étude tels que le clinker, le gypse et les ajouts (tuf et pouzzolane).

Dans le second volet, sont présentés les différentes techniques d'analyses et les essais utilisés pour la caractérisation des différents échantillons à savoir: la mesure de la surface spécifique par perméabilimètre de Blaine et l'analyse thermique par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le dernier chapitre est réservé à l'interprétation et la discussion des différents résultats obtenues lors de l'étude. Finalement ce chapitre se termine par une comparaison entre les résultats des ciments portland composés.

Ce travail s'achève sur la conclusion générale consacrée à une brève récapitulation des travaux, aux conclusions qu'on en a tirées, ainsi qu'aux suggestions de recherches qu'il serait d'entreprendre pour faire avancer encore un peu plus les connaissances sur le sujet.



PARTIE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE





CHAPITRE I

Généralités sur le ciment



I- HISTORIQUE DU CIMENT

Les romains connaissaient déjà le secret de la production d'un matériau hydraulique dense et durable en mélangeant de la chaux avec des matériaux d'origine volcanique, pour former du silicate de calcium hydraté, très semblable à celui que l'on retrouve dans la pâte du ciment hydraté. Cependant, les connaissances des romains furent perdues après les invasions des barbares et ne furent retrouvées qu'à la fin de 18^e siècle.

Néanmoins, cette propriété d'hydraulicité du mélange constitué de la sorte resta un mystère jusqu'en 1817, et les nombreuses recherches effectuées par LOUIS VICAT permirent d'établir la théorie de l'hydraulicité.

Il donna ainsi des indications précises sur les proportions de calcaire et de silice nécessaires pour constituer le mélange qui, après cuisson à la température convenable et broyage, sera un véritable liant hydraulique fabriqué par des procédés dits industriels.

Peu de temps après, soit en 1824, un Ecossais nommé ASPDIN donnait le nom de portland au ciment qu'il fabriquait dont la dureté n'avait pratiquement rien à envier à celle des pierres de cette région, et dont la couleur rappelait celle de son ciment. C'est à partir de cette période que naquit l'industrie cimentière.

Depuis ce jour, la composition du ciment portland a évolué, engendrant des progrès remarquables dans tous les domaines liés à la construction. [1] [2].

II- FABRICATION DU CIMENT [3]

La fabrication du ciment se réduit schématiquement aux trois opérations suivantes :

- préparation du cru ;
- cuisson ;
- Broyage et conditionnement ;

II.1 Préparation de la farine cru

C'est l'opération qui consiste à réaliser un mélange uniforme des matières premières qui sont le calcaire et l'argile et d'autres matériaux complémentaires (sable, granulat) ; elle comporte les étapes suivantes :

- extraction et concassage ;
- pré homogénéisation ;
- broyage de cru
- homogénéisation ;

II.1.1Extraction et Concassage

II.1.1.1 Extraction :

Les matières premières (calcaire) sont extraites de carrière généralement à ciel ouvert, l'extraction se fait de différente manière, mais le plus souvent à l'explosif.

Ensuite la roche est reprise par des Dumpers vers un atelier de concassage ; l'argile beaucoup plus meuble, est extraite des parois rocheuses à la pelle mécanique ou encore par ripage au bulldozer.

Pour produire des ciments de qualité constante, les matières premières doivent être très soigneusement échantillonnées, dosées et mélangées de façon à obtenir une composition parfaitement régulière dans le temps.

II.1.1.2 Concassage

Le concassage effectué plus souvent sur le lieu même de l'extraction a pour but d'en limiter la granulométrie à 50 voire même 100 mm au maximum, et pour obtenir les granulats concassés destinés à la préparation du béton, on réduit la taille de la pierraille au moyen d'un concasseur primaire, giratoire ou à mâchoire, puis d'un concasseur secondaire, ces concasseurs sont de types : soit fixe ou mobile.

II.1.1.3 L'Acheminement

La matière concassée est ensuite acheminée vers la cimenterie pour entamer la succession de la phase qui la transformera en ciment, ce transport se fait de diverses manières, selon l'éloignement de la cimenterie.

II.1.2 pré homogénéisation

En effet les roches composant la carrière ne sont pas homogènes, et il est nécessaire d'uniformiser la composition du mélange ; donc cette phase a pour but de réaliser un mélange homogène consiste à déposer les matériaux constitutifs du cru en couche successives.

II.1.3 broyage de cru

Pour favoriser les réactions chimiques ultérieures, les matières premières doivent être séchées et broyées très finement (quelque micron) dans des broyeurs à boulets ou dans des broyeurs à meules verticaux.

Les conditions optimales de broyage sont :

- le taux de chargement
- l'échelonnement des corps broyant
- le diamètre des boulets
- la vitesse de rotation

II.1.4 séparation

Dans des séparateurs, seuls les grains les plus gros retournent dans la chambre de broyage, cette méthode permet d'obtenir moins de ciment sur broyé nécessite moins d'énergie, présente une bonne ventilation et évite par conséquent le phénomène de fausse prise.

II.1.5 Homogénéisation

Grâce à un broyage pneumatique ou mécanique vigoureux, l'homogénéisation permet d'obtenir un produit parfait homogène, de caractéristiques chimiques uniformes, apte à être cuit.

A la sortie du broyeur, on obtient ce que l'on appelle le cru ou farine. C'est un mélange de calcaire, d'argile et autres minéraux. Ce cru va par la suite subir diverses transformations chimiques qui vont le transformer en clinker puis en ciment.

C'est au niveau de broyeur que vont se différencier trois traitements différents du cru, c'est-à-dire trois voies possibles :

- procédés par voie sèche : la matière première, le cru, est traité sous forme pulvérulente (en poudre) et est préchauffée à 800 °C par les gaz issus du four de cuisson puis arrivé partiellement décarbonatée, dans le four de cuisson (four rotatif court de 50 à 80 m). ce procédé est le plus utilisé car il est le plus économe en énergie mais il nécessite la mise en oeuvre de moyens importants de captation des poussières.

Actuellement, ces poussières représentent moins de 0,02% de la production. En 30 ans, les émissions ont été divisées par 100. (Voir figI.1)

- procédés par voie semi-sèche : la poudre est agglomérée sous forme de boulettes de 10 à 20 mm de diamètre par ajout de 12 à 14 % d'eau, séchée et préchauffée comme précédemment

- Procédé par voie humide : c'est la méthode la plus ancienne et n'est presque plus utilisée car elle implique une grande quantité d'énergie pour faire évaporer l'eau excédentaire ; la matière première est additionnée d'eau dès le broyage et manipulée sous forme de pâte fluide introduite par pompage dans des fours rotatifs longs de 100 à 200 m. ce procédé présente l'inconvénient de consommer de 30 à 40% d'énergie de plus que le procédé par voie sèche, car il faut plus de temps pour déshydrater le cru ; cependant, c'est un moyen plus simple pour transporter le cru.

II.2 Cuisson de la farine cru

La cuisson est le processus de transformation de la farine cru en clinker, elle constitue l'opération fondamentale de la préparation de ciment. Cette opération s'effectue dans des fours rotatifs qu'il s'agit de la pièce maîtresse de la cimenterie. C'est dans le four que se produisent les transformations physique et chimique qui vont transformer le cru en clinker.

La cuisson s'effectue dans des fours cylindriques rotatifs habillés d'une tôle d'acier avec revêtement réfractaire à l'intérieur. Généralement long de 80 à 100 m, il font 4 à 5 m de diamètre et sont inclinés de quelque pourcent dans le sens entré/sortie, pour que la matière puisse progresser par gravité ver le brûleur.

Généralement le procédé de cuisson comporte les étapes suivantes :

- préchauffage de cru (déshydratation)
- décarbonatation (calcination)
- clinkérisation
- refroidissement

II.2.1 Préchauffage

Lors de cette étape, le mélange est introduit dans la partie supérieure de la tour de préchauffage/pré calcination, qui est l'antichambre du four. A l'intérieur de la tour, cinq échangeur cyclones ou plus, sorte d'entonnoirs empilés les uns dans les autres (fig.I.2), reçoivent tour à tour le cru, qui, en tombant en cascade, rencontre les gaz échappés du four.



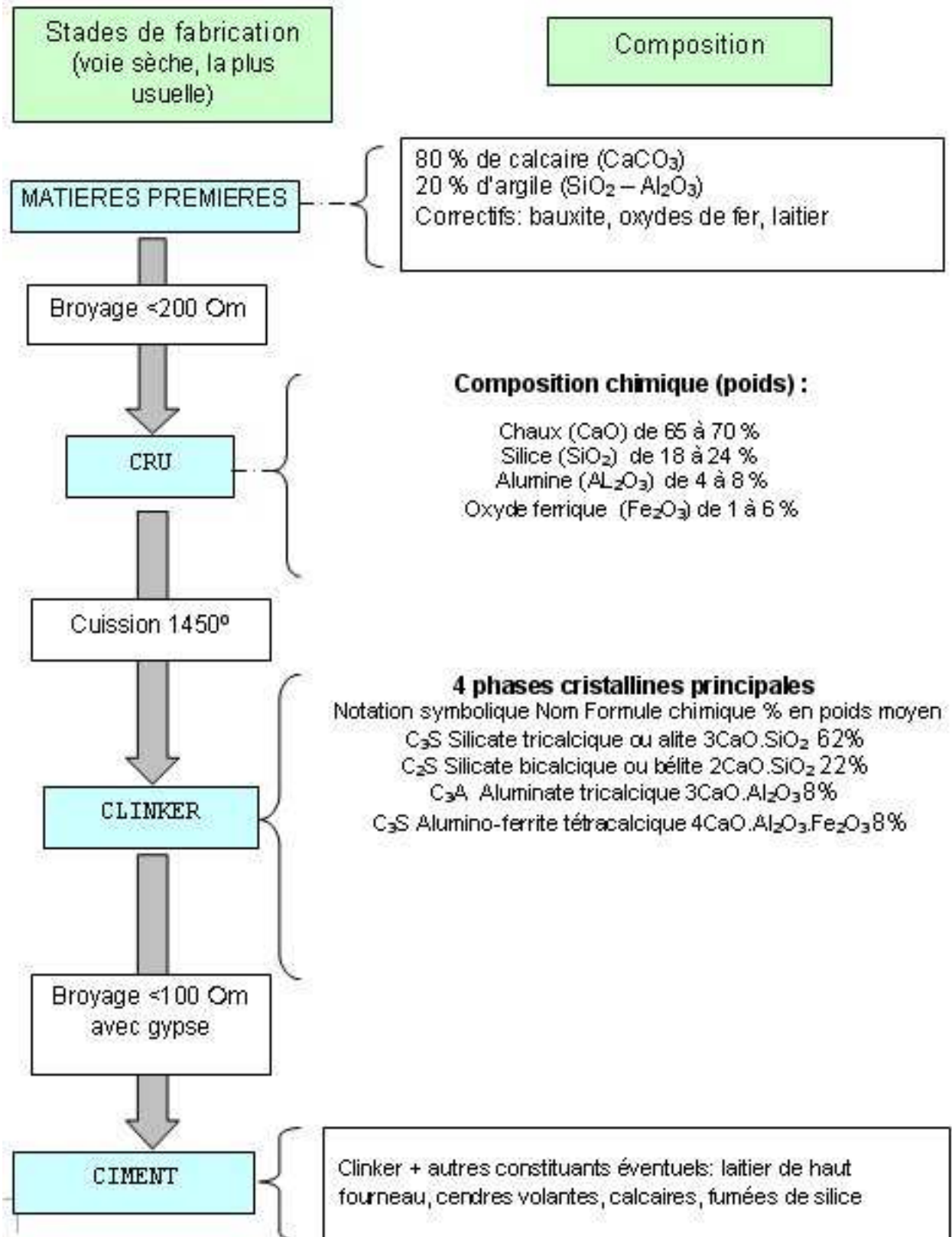
Figure I.2 : les échangeurs cyclones d'un four rotatifs

II.2.2 La décarbonatation

Le cru encore une fois brassé, commence donc à chauffer progressivement au fur et à mesure qu'il s'approche du four, évitant ainsi le choc thermique du passage de 20°C à 1450°C en quelques secondes ; le cru entame une procédure de décarbonatation. Pour certaines catégories de ciment, il est nécessaire de décarbonater le cru de façon plus complète. Pour cela, on ajoute un foyer supplémentaire dans le cyclone le plus inférieur, qui maintient les gaz à une température plus élevée, entre 800°C et 1000°C. Cette technique est appelée "pré calcination", car le matériau arrive à l'entrée du four avec une température proche de celle de cuisson.

La qualité de la cuisson est suivie par le laboratoire, par le dosage de « CaO libre » et mesure de la densité du clinker.

Le « CaO libre » est pourcentage d'oxyde de CaO non combiné avec l'un des éléments principaux. La densité du clinker est une image du degré de liaison obtenu entre les éléments, lors de la cuisson. Plus les grains de clinker seront lourds, plus ils seront liés de façon dense.



II.2.3 Clinkérisation

Après un certain temps de cuisson et de progression dans le four (environ 1 heure), le cru atteint une température de 1450°C. Le cru se transforme alors en « clinker » : c'est la zone dite de clinkérisation. La transformation du cru en clinker se caractérise par un changement de la structure moléculaire. Les composants de l'argile (principalement silicate d'alumine et oxydes de fer) se combinent à la chaux provenant du calcaire et donnent des silicates et des aluminates de calcium, molécules qui réagissent avec l'eau pour la prise de ciment.

II.2.4 Refroidissement

A la sortie du four le clinker se trouve sous la forme liquide. Afin de garder intacte la nouvelle structure chimique du matériau, on procède à une trempe (à l'air ou à l'eau), c'est-à-dire, qu'on laisse refroidir pour diminuer instantanément sa température de 1450 °C à 20 °C, température ambiante. Le clinker est alors stocké dans des silos.



Figure I.3 Aspect de clinker après refroidissement

II.3 Broyage du clinker

La dernière étape importante de la transformation du matériau tout au long de la chaîne est celle du broyage du clinker. Cette opération est déterminante pour la qualité du ciment car son degré de finesse influence, de manière prépondérante, les caractéristiques du ciment. Le broyage dit "à cuit", permet d'obtenir une poudre fine à partir d'une granulométrie grossière. Pour se faire, il y a plusieurs méthodes envisageables, dont les plus répandues sont:

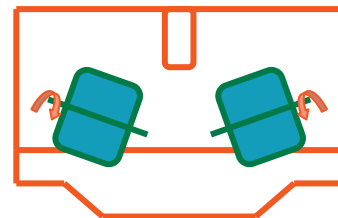
- Le broyage dans des broyeurs avec des boulets identiques à ceux des étapes précédentes.
- Le broyage en écrasant la matière sous des meules lourdes.

C'est dans ce moulin que le clinker est réduit à l'état de farine avec adjonction d'environ 5 % de gypse naturel ou synthétique, afin de réguler la prise du futur ciment. Dès lors le ciment est

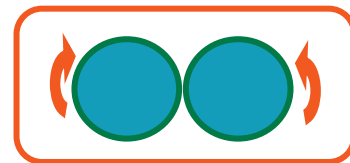
prêt. On peut encore co-broyer d'autres ajouts dotés d'un pouvoir liant, tels que laitier, cendres volantes et fumées de silice.

L'activité physico-chimique d'un ciment est d'autant plus grande que la surface totale développée des grains est élevée. Dans le ciment, une particule de diamètre supérieure à 50µm est pratiquement inerte.

- Broyeur à rouleaux



- Broyeur à cylindres à lit de matière



- Broyeur à rouleau horizontal

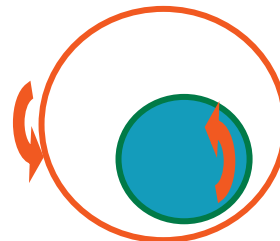


Figure I.4 les différents types de broyeur pour le broyage à cuit.

Au cours de ce broyage, on ajoute les additifs qui détermineront la nature du ciment que l'on obtiendra. Ainsi, le gypse, systématiquement ajouté à moins de 5%, permet de régulariser la prise.

II.4 Les ajouts

Les ajouts minéraux proviennent principalement de l'industrie, en tant que sous-produits : les cendres de combustion du charbon dans les centrales thermiques (*cendres volantes*), la silice émanant de certains procédés métallurgiques (*fumée de silice*) et le *laitier* de haut fourneau sont les principaux sous-produits de l'industrie qui peuvent être utilisés comme ajouts minéraux dans le béton. On utilise également des pouzzolanes, matière naturelle. La pouzzolane n'est autre que les projections volcaniques d'un volcan. C'est une roche naturelle possédant une texture

scoriacée, alvéolaire de couleur rouge ou noire. Ce sont des matériaux légers de densité sèche inférieure à 1, poreux, abrasifs, réfractaires et isolants.

La composition de ces ajouts ramènes des oxydes tel que la chaux, la silice, l'oxyde de fer etc

qui permettre de réagir avec l'eau pour la formation des hydrates qui confère au béton sa résistance à longtemp.

L'utilisation des additifs est bénéfique selon trois critères :

- un critère fonctionnel* : l'incorporation des particules fines améliore la maniabilité et réduit la demande en eau (à l'exception des ajouts d'une grande finesse), il y a une amélioration des propriétés mécaniques et de la durabilité du béton, et enfin, il y a une diminution de la chaleur d'hydratation dégagée par le béton, ce qui diminue la fissuration d'origine thermique.
- *un critère économique* : la plupart des ajouts minéraux sont des sous-produits de différentes industries et leur coût est souvent égal au coût du transport et de la manipulation. De plus, la production du ciment est un grand consommateur d'énergie, son remplacement par des ajouts minéraux réduit le prix du béton.
- *un critère écologique* : il y a une diminution de l'émission du CO₂ par l'industrie cimentière et une valorisation des sous-produits de la nature et de l'industrie.

Les différents types des ajouts :

Clinker portland (K)

Le clinker Portland est obtenu par cuisson, au moins jusqu'à fusion partielle, d'un mélange fixé avec précision de matières premières (farine crue, pâte ou suspension) contenant du CaO, SiO₂, Al₂O₃, apportés par les calcaires et argiles de roches soigneusement sélectionnées. Ce constituant entre dans la composition de tous les ciments.

Laitier de haut fourneau (S)

Le laitier de haut fourneau est obtenu par refroidissement rapide de la scorie fondue de composition convenable provenant de la fusion du minerai de fer dans un haut fourneau.

Le laitier granulé de haut fourneau doit présenter des propriétés hydrauliques latentes (c'est à dire qui se manifestent lorsqu'il a subi une activation convenable) pour convenir à un emploi en cimenterie.

Pouzzolanes naturelles (Z) ou naturelles calcinées (Q)

Les pouzzolanes naturelles sont des produits essentiellement composés de silice, d'alumine et d'oxyde de fer, présentant soit naturellement (lorsqu'elles sont d'origine volcanique), soit après activation thermique, des propriétés pouzzolanique.

Cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W)

Les cendres volantes sont des particules pulvérulentes obtenues par dépoussiérage électrostatique ou mécanique des gaz de chaudières alimentées au charbon pulvérisé.

Schistes calcinés (T)

Sous réserve de caractéristiques convenables, définies dans la norme, les schistes calcinés peuvent être utilisés.

Calcaires (L, LL)

Ce sont des produits obtenus par broyage fin de roches naturelles présentant une teneur en carbonate de calcium – CaCO₃ – supérieure à 75%.

Fumées de silice (D)

Les fumées de silice sont des particules très fines (environ 1 micromètre) présentant une très forte teneur en silice amorphe.

Elles proviennent de la réduction de quartz de grande pureté par du charbon dans des fours à arc électrique utilisés pour la production de silicium et d'alliages de terra silicium.

Sulfate de calcium

Le sulfate de calcium généralement du gypse, doit être ajouté en faible quantité aux autres constituants du ciment au cours de sa fabrication, en vue de réguler la prise.

Tuf

Comme la silice amorphe ou silice faiblement cristallisée (fumé de silice, cendre volante, matériaux naturels, diatomite) présente des propriétés pouzzolanique lorsqu'elles sont utilisées en substance du ciment dans les mortiers.

Constituants secondaires

Les constituants secondaires sont des matériaux minéraux naturels ou des matériaux minéraux dérivés du processus de fabrication du clinker ou des constituants décrits dans les paragraphes ci-dessus, sauf s'ils sont déjà inclus en tant que constituants principaux du ciment. Ils ne peuvent excéder 5% en masse.

Additifs

Les additifs sont des constituants qui ne figurent pas dans ceux énumérés précédemment et qui sont ajoutés pour améliorer la fabrication ou les propriétés du ciment.

La quantité totale des additifs doit être inférieure ou égale à 1% en masse de ciment (exception faite des pigments). La proportion des additifs organiques, sous forme d'extrait sec, doit être inférieure ou égale à 0,5% en masse de ciment.

II.5 Historique des ciments composés Algériens

II.5.1 Introduction

Le fait que l'industrie cimentière en Algérie ne produisait qu'un seul type de ciment avec un faible pourcentage d'ajouts, était une perte notable pour l'économie nationale. En effet, l'utilisation des ajouts dans la production des ciments Portland a résolu en grande partie le problème d'autosuffisance nationale, ainsi que celui de la baisse du coût énergétique. En faisant varier les pourcentages d'ajouts, on pourrait obtenir en fonction des domaines d'utilisation, différents types de ciments avec les propriétés physico-mécaniques demandées. Les ajouts minéraux sont largement utilisés dans la production des ciments à travers le monde. Du point de vue économique, ils présentent un facteur très important dans la production du ciment Portland composé (CPJ-CEMII/ A ou B), du moment que la consommation en clinker baisse en fonction du taux d'ajout utilisés [4].

Actuellement, les entreprises nationales engagées dans la construction n'arrivent pas à satisfaire la demande et les besoins en ciment. Pour faire face à ce problème, l'Algérie fait souvent recours à la fabrication des ciments composés obtenus lors d'addition d'ajout.

II.5.2 Utilisation des ajouts en Algérie

L'utilisation des ajouts qui sont peu coûteux et disponible en Algérie, comme le laitier d'EL-Hadjar, le calcaire ou la pouzzolane naturelle de Beni-saf peut contribuer à l'augmentation de la production nationale du ciment.

Le tableau I. donne une idée sur les différents ajouts utilisés dans l'industrie cimentière en Algérie [5].

Tableau I.1: les différents ajouts utilisés dans l'industrie cimentière.

ENTREPRISE	CIMENTERIE	AJOUTS UTILISES
ERCE	Ain Touta Ain El Kebir Hamma Bouziane El Hadjar	Pouzzolane Pouzzolane Pouzzolane laitier
ERCC	Meftah Rais Hamidou Sour El Ghozlane	Tuf / calcaire
ECDE	Chlef	calcaire
ERCO	Beni Saf Zahana Saida	Pouzzolane

Les différents types de ciments

Principaux types	Notation des 27 produits (type de ciment courant)		Composition (pourcentage en masse) Constituants principaux											
			Clinker	Laitier de haut fourneau	Fumée de silice	Pouzzolanes		Cendres volantes		Schiste calciné	Calcaire			
						Naturelle	Naturelle calcinée	Siliceuse	Calcaire					
			K	S	D	P	Q	V	W	T	L	LL		
CEM I	Ciment Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CEM II	Ciment Portland au laitier	CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Ciment Portland à la fumée de silice	CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Ciment Portland à la pouzzolane	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-
	CEM II/B-P		65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-
	CEM II/A-Q		80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-
	CEM II/B-Q		65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-
	Ciment Portland aux cendres volantes	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-
		CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-
	Ciment Portland au schiste	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-
	Ciment Portland au calcaire	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-
CEM II/B-LL		65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	
Ciment Portland composé	CEM II/A-M	80-94	-	<-----11-35----->										
	CEM II/B-M	65-79	-	<-----36-55----->										
CEM III	Ciment de haut fourneau	CEM III/A	35-64	35-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
CEM IV	Ciment pouzzolanique	CEM IV/A	65-89	-	<-----11-35----->						-	-	-	
		CEM IV/B	45-64	-	<-----36-55----->						-	-	-	
CEM V	Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30	-	<-----36-55----->			-	-	-	-		
		CEM V/B	20-36	31-50	-	<-----31-50----->			-	-	-	-		



CHAPITRE II

Hydratation de ciment

Et synthèse bibliographique



Dans ce chapitre, nous allons discuter de la nature du ciment Portland, de ses constituants ainsi que de leur évolution au cours de l'hydratation. Nous décrivons ensuite les facteurs influençant l'hydratation du ciment et le principe de maturité sera ensuite discuté.

Introduction

Les réactions du ciment Portland en présence d'eau ou « hydratation » produisent des composés hydratés qui permettent de lier les différentes particules de ciment et de granulat ce qui confère au béton ces qualités de résistances mécanique. Ces réactions s'accompagnent d'effets secondaires qui peuvent produire des dégradations du matériau lorsqu'ils ne sont pas pris en compte. L'un de ces effets est la chaleur dégagée lors de ces réactions d'hydratation dont la grandeur dépend de la composition du ciment. La dynamique des réactions d'hydratation va dépendre de nombreux facteurs tels que finesse de mouture, composition, ajouts d'éléments secondaires (tuf, laitier a haute fourneaux, pouzzolanes...etc.), le rapport eau/ciment, la température, la technique de malaxage (degré de dispersion) et la présence des sels solubles dans les fissure.

Quand il s'agit d'un béton aux jeunes âges il faut tenir compte de l'évolution d'un matériau visqueux vers un matériau rigide ou d'un état de suspension à celui d'un solide poreux. La transition entre ces deux états est généralement appelée prise. L'avancement des réactions d'hydratation conduit à une évolution des propriétés mécanique et à la création d'un réseau poreux résiduel.

La résistance mécanique d'un béton durci augmente en fonction de l'évolution du processus d'hydratation. On peut avancer deux causes possibles à l'origine de la fissuration prématurée des bétons.

♣ Des causes internes liée à l'hydratation

- La contraction de la Châtelier est une déformation de la pâte au cours de l'hydratation du fait que le volume des hydrates est inférieur à la somme des volumes d'eau et le ciment avant la réaction.
- L'autodessiccation est une conséquence de l'hydratation et de la contraction le Châtelier lorsque la pâte de ciment n'est pas en contact avec une source d'eau externe et demeure en conditions isothermes. Ceci entraîne l'apparition de ménisques dans les pores capillaires initialement remplis d'eau. Ce phénomène s'apparente à un départ d'eau vers l'extérieur et se traduit par une diminution de l'humidité relative interne de la pâte de ciment. Ce phénomène engendre une déformation appelée retrait d'autodessiccation.
- Contraction thermique : la réaction d'hydratation est exothermique, l'élévation de température dépend directement de la taille de la pièce coulée et de la nature du ciment utilisé. Compte tenu de l'échange thermique avec l'extérieure, la peau se refroidissant plus vite que le cœur, des gradients thermiques apparaît. Ces derniers peuvent conduire à la fissuration de l'élément en béton.
- Le gonflement local dû à la croissance des certains hydrate pendant la réaction d'hydratation.

♣ Des causes externes liées à l'environnement dans lequel l'élément est placé.

- Des contraintes qui résultent d'un déséquilibre thermique (refroidissement ou réchauffement),
- Des contraintes qui résultent d'un déséquilibre hydrique,
- Des contraintes générées par les conditions aux limites (support, coffrage).

II.1 La matrice cimentaire

Définition : le ciment est un matériau pulvérulent qui se présente sous la forme d'une poudre très fine et présente vis-à-vis de l'eau une double aptitude : celle de durcir sous son influence et celle de résister, après durcissement, à son action prolongée en donnant des hydrates stables qui lui confèrent une résistance mécanique.

Le ciment Portland est constitué principalement de clinker broyé auquel on ajoute du sulfate de calcium [6]. Le clinker est obtenu par réaction chimique à haute température (environ 1450°C), entre la pierre calcaire, de l'argile et de l'oxyde de fer.

Le clinker est constitué de quatre oxydes principale, et contient aussi des éléments mineurs tels que : Na_2O ; K_2O ; MgO ; CaO libre ; TiO_2 ; SO_3 ; P_2O_5 et Cr_2O_3 .

Les principaux constituants du clinker sont illustrés dans le tableau II.1 [Seid et al 80]

Tableau II.1 Les différentes phases du clinker

Désignation des minéraux purs	Formules	Abréviation	Solution solide de la phase pure présente dans le clinker	Répartition %
Silicate tricalcique	$3CaO, SiO_2$	C_3S	Alite	45 à 65
Silicate bicalcite	$2CaO, SiO_2$	C_2S	Bélite	10 à 30
Aluminate tricalcique	$3CaO, Al_2O_3$	C_3A	Aluminate tricalcique ou célite	5 à 15
Alumino-ferrite de calcium	$2CaO, pAl_2O_3$ $(1-p)Fe_2O_3$	$C_2A_pF_{1-p}$	Alumino-ferrite	5 à 15

II.2 - Hydratation du ciment Portland

Les constituants du ciment Portland (C_3S, C_2S, \dots) sont hydrauliques, c'est-à-dire qu'il donnent en présence d'eau des hydrates qui précipitent et s'organisent en une structure mécaniquement résistante. Le mot « hydratation » désigne en chimie classique le processus par lequel l'eau se fixe sur un corps. Par exemple la chaux vive CaO s'hydrate en chaux éteinte $Ca(OH)_2$. En chimie des ciments, on entend par hydratation toutes les formes d'action de l'eau intervenant dans le mécanisme de prise et de durcissement du ciment. Or ces formes sont nombreuses : dissolution, ionisation, hydrolyse, solvataion, adsorption et enfin vraie hydratation. C'est donc à défaut d'autre mot que nous utilisons « hydratation » dans cette acceptation usuelles mais incorrecte pour exprimer l'action globale de l'eau sur le ciment [7]. Les principales réactions procèdent simultanément ou successivement, et les processus physico-chimique sont généralement plus complexes que la simple conversion des composés anhydre en leur composés hydratés correspondants. Les couplages entre les différentes réactions sont encore mal connus.

Deux théories d'hydratation ont été proposées à la fin du 19^{ème} siècle par [7] :

La théorie cristalloïdale : de H. LE CHATELIER (1887) ; dont le mécanisme d'hydratation se produit par le passage en solution des grains de ciment.

La théorie colloïdale : de V. MICHAELIS (1893) ; dont le mécanisme d'hydratation se produit par des réactions topo-chimiques à l'état solide ; c-à-d que l'eau traverse le grain de ciment.

D'après LE CHATELIER : les constituants anhydres du ciment portland, mis en présence d'eau, donnent naissance à une solution sursaturée. Des hydrates se forment dans cette solution et précipitent en donnant des microcristaux ; cela correspondant au début de la prise. Les hydrates formés étant moins solubles que les composés anhydres ; ceci peut continuer à se dissoudre et à précipiter de sorte que la réaction se poursuit jusqu'à la mise en solution de la totalité du ciment. Le durcissement est dû à la multiplication et à l'adhérence des cristaux formés.

Tandis que MICHAELIS a expliqué le phénomène de prise et de durcissement en considérant que l'alite est immédiatement décomposée par l'eau ; la chaux et l'aluminate de chaux entrent en solution mais la silice reste à l'état solide (elle est insoluble dans l'eau de chaux même faiblement concentrée). L'hydrogel est enrichi en anions et dès que la concentration de l'eau de chaux a suffisamment augmenté ; les cations calcaires Ca^{2+} vont vers les anions, il se forme la combinaison d'hydrosilicate calcaire très difficilement soluble. L'hydrogel est d'abord riche en eau, mais la masse intérieure des grains lui enlève son eau avec avidité pour s'hydrater elle-même. L'hydrogel se condense de plus en plus à la surface des grains et l'hydratation se poursuit par transfert de l'eau vers le grain anhydre à travers la membrane de gel qui durcit.

En fait, on admet que les deux théories coexistent (LE CHATELIER et MICHAELIS) :

⇒ La théorie par passage en solution semble mieux expliquer les réactions en milieux aqueux dilués ou au cours des premières étapes de l'hydratation (aux jeunes âges).

⇒ Le mécanisme sans passage en solution semble prédominant aux âges avancés lorsque la diffusion des ions libérés par les grains anhydres devient plus difficile.

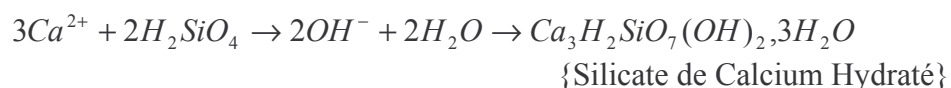
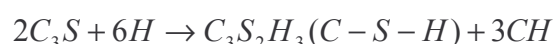
Les vues actuelles sur l'hydratation des ciments font donc appel aux deux théories.

Dans ce qui suit, nous allons voir séparément les processus d'hydratation de chaque composant majeur du ciment.

II.2.1- hydratation de C_3S

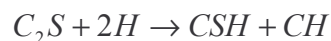
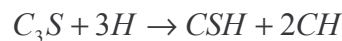
Le C_3S est le constituant majeur du ciment Portland artificiel. Il joue un rôle important dans la formation des hydrates et dans l'évolution des propriétés mécaniques (résistance mécanique et module d'élasticité) du matériau. Le C_3S agit principalement sur les résistances aux jeunes âges : plus le taux sera élevé plus les résistances aux jeunes âges seront importantes [8]. Les deux produits d'hydratation de C_3S sont silicate de calcium hydraté ($C-S-H$) et l'hydroxyde de calcium (CH). Les études ont montré qu'environ 70% du C_3S a réagi au bout de 28 jours, et qu'à peu près tout le C_3S s'est hydraté après 1 an pour former de la portlandite ($Ca(OH)_2$ ou CH) et de silicate de calcium hydraté ($(CaO)_x - SiO_2 - (H_2O)_y$ ou CSH). Le CSH est quasiment amorphe et de composition variable suivant les valeurs de x et de y ($1 < x < 2$ et $2 < y < 4$) [9] [10]. Il est principalement à l'origine du développement des caractéristiques mécaniques du matériau. Le CH quant à elle, demeure dans un état cristallisé ou amorphe selon l'espace qu'elle trouve pour précipiter [11], elle est composée de feuillets d'octaèdres de calcium reliés entre eux par des arrêtes. Les forces agissantes entre les feuillets sont minimales.

La réaction de C_3S avec l'eau sont donnée ci-dessous :



II.2.2-hydratation de C_2S

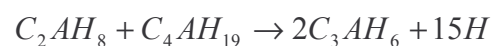
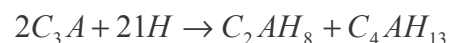
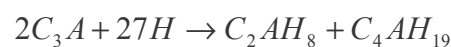
Le C_2S agit principalement sur les résistances à long terme. L'hydratation de C_2S est identique à celle de C_3S , mais avec une cinétique différente. Les études ont montré que le C_2S réagit de la même façon que le C_3S mais avec une cinétique plus faible [12]. Contrairement au C_3S , seule 30% de C_2S a réagi au bout de 28 jours, 90% en 1 an [13] ; toutefois, il se forme une proportion plus importante de CSH et moins de CH lors de l'hydratation de C_2S que de C_3S . Cette différence de proportion d'hydrates formés est liée au rapport C/S plus faible pour le C_2S . On résume ci-dessous la réaction d'hydratation de C_2S et de C_3S



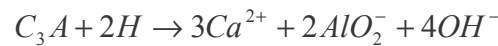
On observe que les réactions d'hydratations des deux silicates donnent les mêmes produits, soit $C_3S_2H_3$ ($C-S-H$) et de la chaux (CH). La formule $C_3S_2H_3$ est seulement approximative, et le silicate de calcium hydraté est habituellement désigné $C-S-H$. La compréhension des processus complexes qui se produisent durant l'hydratation est limitée par la difficulté à identifier la phase $C-S-H$ formée, car la composition de l'hydrate semble variable et le produit est cristallographiquement amorphe. Les méthodes directes pour déterminer le rapport C/S sont soit la microanalyse par fluorescence des rayons X (EDAX) soit la spectroscopie des électrons (ESCA) [14] [15] [16] [17]. Taylor a trouvé une valeur de C/S d'environ 1,4-1,6 pour un produit d'hydratation du C_3S après quelques heures [18]. Cependant, Stein et Stevels ont constaté que le rapport C/S change pendant l'hydratation du C_3S ; il passe d'environ 3 pour le produit initial d'hydratation à environ 0,8-1,5 pour les produits formés en fin d'hydratation [19]. Par contre, il y a des problèmes associés à la détermination de l'eau chimiquement associé au $C-S-H$, parce qu'il est difficile de différencier cette eau de celle présente dans les pores.

II.2.3-Hydratation de C_3A

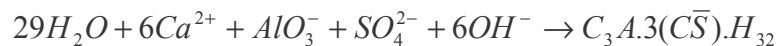
Une pâte de ciment contenant uniquement du C_3A perd rapidement toute maniabilité, ce qui se caractérise par une prise rapide. Au contact de l'eau, l'aluminate tricalcique forme directement des phases hydratées intermédiaires C_2AH_8 , C_4AH_{19} , C_4AH_{13} [20]. La prise rapide de la pâte de C_3A est liée à la formation de ces phases hydratées intermédiaires. Ces phases évoluent ensuite vers une phase plus stable C_3AH_6 avec une cinétique fortement dépendante de la température. Les équations chimiques qui gouvernent la réaction d'hydratation de C_3A peuvent être présentées comme suit :



L'addition de gypse permet de régulariser l'hydratation de C_3A et d'éviter le phénomène de fausse prise de la pâte de ciment. Au cours du gâchage, le C_3A et le gypse se dissout très rapidement selon les réactions suivantes :



Les sulfates passent en solution plus rapidement que l'alumine de C_3A . De ce fait, ils arrivent au contact de C_3A alors que l'alumine a très peu diffusé dans la solution. La solution devient très vite saturée par rapport à l'étringite. Les ions libérés au cours de la dissolution du gypse et de C_3A se combinent pour former instantanément le trisulfoaluminate de calcium hydraté (ou Aft) jusqu'à l'épuisement du gypse suivant la réaction :



La solution s'appauvrit alors en ions sulfates et le trisulfoaluminate de calcium hydraté (ou Aft) évolue vers une phase de type Afm, le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_3A.C\bar{S}.H_{12}$).

LÖCHER et al ont proposé un diagramme (Fig II.1) montrant la nature des hydrates formés en fonction des quantités et de la réaction de C_3A avec du SO_3 et leur influences sur la rhéologie de la pâte de ciment [21].

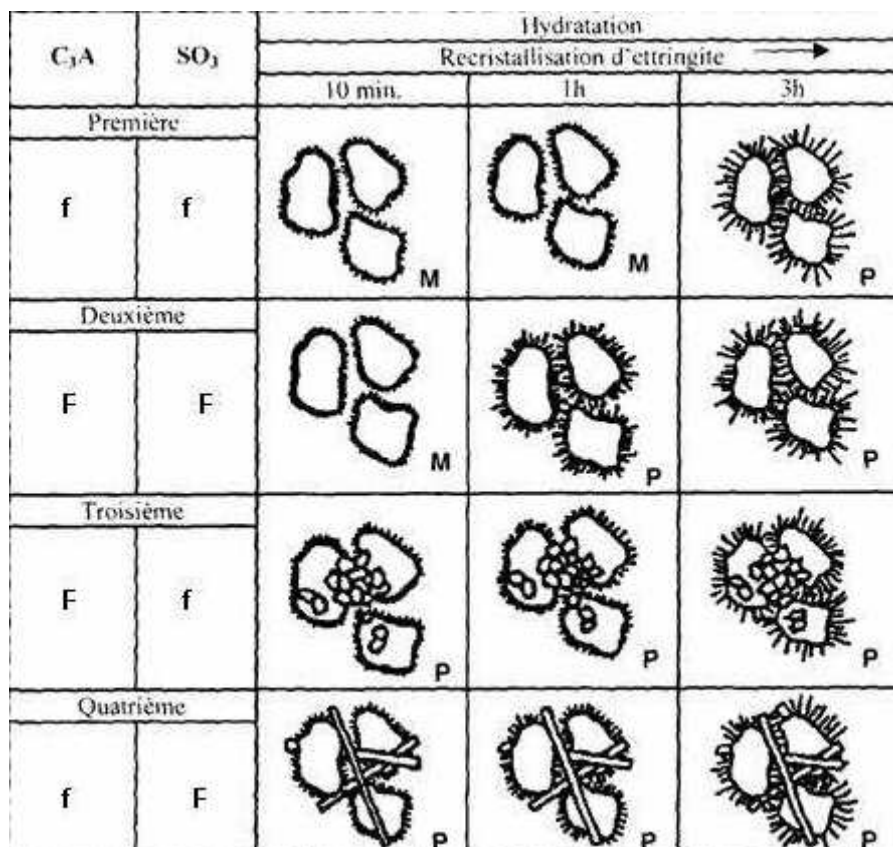


Fig II.1 : Influence de la cristallisation des sulfoaluminates sur la rhéologie de la pâte de ciment [13]

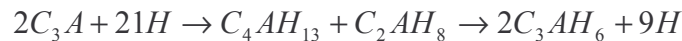
(f : faible ; F : Fort ; M : bonne maniabilité ; p : prise)

II.2.4- Hydratation de C_4AF

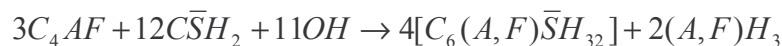
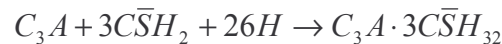
De nombreuses études ont montré que, dans les conditions identiques d'hydratation, les produits issus de l'hydratation de C_4AF sont similaires à ceux formés par l'hydratation de C_3A [22] [23] [24]. Dans le cas de C_4AF , une partie de l'aluminium est remplacée par du fer dans l'ettringite et dans le monosulfoaluminate. A température ambiante, la cinétique d'hydratation de C_4AF est à 4 à 5 fois beaucoup plus faible que celle de C_3A . En effet, la solubilité de l'hydroxyde de fer en milieu basique est beaucoup plus faible que celle de l'hydroxyde d'aluminium.



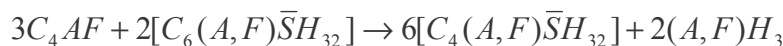
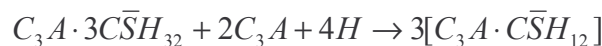
C_3A et C_4AF : l'aluminate tricalcique et la phase ferrite donnent deux types d'hydrates suivant que la réaction d'hydratation se produit en présence ou en absence de gypse. Les deux phases réagissent avec le gypse quand celui-ci est présent, ce qui est le cas dans les ciments commerciaux classiques. En absence de gypse, une réaction accélérée se produit et conduit à la formation d'aluminates ou d'alumino-ferrites hydratés hexagonaux (C_4AH_{13} et C_2AH_8), puis d'hydrates cubique (C_3AH_6) plus stables suivant les réactions :



Dans le ciment Portland, l'hydratation des phases aluminates est contrôlée par l'ajout de gypse. Dans ce cas-ci, la phase C_3A forme de l'ettringite ($C_3A \cdot 3\bar{C}\bar{S}\bar{H}_{32}$) très rapidement, alors que la phase ferrite forme l'alumino-ferrites semblable :



Les grains de C_3A se recouvrent donc l'ettringite, et celle-ci continue à se former tant qu'il y a suffisamment d'ions sulfates en solution. Après que tout le gypse a été converti en ettringite, celle-ci peut devenir une source d'ions sulfates pour former avec le C_3A excédentaire le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_3A \cdot \bar{C}\bar{S}\bar{H}_{12}$) :



Certaines des données et des observations principales concernant les réactions ci-dessus sont récapitulées dans le tableau II.2 [25].

II.2.5- Mécanisme d'hydratation du ciment portland

Les réactions d'hydratation des phases pures sont toutes exothermiques, l'évolution de la chaleur d'hydratation ainsi que le développement total de cette chaleur peuvent être des facteurs importants spécialement dans la construction de barrage ou dans toute autre béton de masse. [8]. Le C_3A et le C_3S contribuent très largement au développement de cette chaleur, si l'on désire obtenir une faible chaleur d'hydratation on pourra diminuer le C_3A ou le C_3S , on diminuant le C_3S , on diminuera en même temps les résistances initiales. Comme indiqué au tableau II.2. Le suivi du flux thermique en fonction du temps par calorimétrie permet donc de suivre l'évolution de l'hydratation du ciment.

La représentation schématique de la figure II.2 et III.3 [24] [26]. montrent les courbes typiques d'évolution de la chaleur enregistrée en utilisant un calorimètre isotherme pendant approximativement le premier jour de l'hydratation du ciment- portland ordinaire. La courbe est largement divisée en cinq étapes. La première étape donne une évolution rapide de la chaleur pendant plusieurs minutes. Ceci est généralement attribué à la dissolution rapide initiale des particules de ciment et à une hydratation rapide de la phase d'aluminates [27]. On observe une basse évolution continue de la chaleur dans la deuxième étape du processus. Cette étape désignée sous le nom de la période dormante et, bien que le mécanisme derrière cette période soit contesté, il est évident qu'il y ait une certaine barrière à la réaction avant qu'elle reprenne encore à la prochaine étape. Dans l'étape trois, la réaction accélère pendant quelques heures avant qu'une crête soit atteinte. L'évolution de la chaleur s'abaisse dans les heures suivantes dans l'étape quatre et arrange à une valeur plus constante dans l'étape cinq [28] [29] [30].

- I- période d'induction (0-15 min)
- II- période dormante (15 min-4 h)
- III- période de prise (ou d'accélération) (4-8 h)
- IV- période de durcissement (8-24 h)
- V- période de mûrissement (1-28 jours)

Tableau II.2. Réaction d'hydratation des composants de ciment selon TAYLOR [16]

Constituant	Teneur habituelle Dans ciment Ordinaire, %	Produit d'hydratation	Eau d'hydratation g/gciment	$\Delta H_{hydratation}$ J/g (sec)
C_3S	55	C-S-H, CH	0,24	-517
C_2S	20	C-S-H, CH	0,21	-262
C_3A	6	Monosulfate Ettringite	0,80 2,13	-1144 -1672
C_4AF	9	$C_3(A,F)H_6$	0,37	-418
$CaSO_4$ (anhydrite soluble)	5	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,26	-200
$CaSO_4$ (anhydrite insoluble)		$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,26	-124
$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$			0,19	-104
Na, KSO_4	1	-	-	-
CaO		CH	0,32	-1166
Ciment Portland ordinaire		C-S-H, CH Monosulfate Ettringite	~ 0,3	~ -500

Comme le montre les courbes de flux thermique (Figure II.2 et II.3), la réactivité relative des différentes phases est habituellement dans l'ordre $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$ [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37]. En conséquence, les phases aluminates et leur produits d'hydratation jouent un rôle important dans les processus initiaux d'hydratation. Après quelques heures d'hydratation, le comportement du système devient la plupart du temps dépendant de l'hydratation des silicates, en particulier du C_3S .

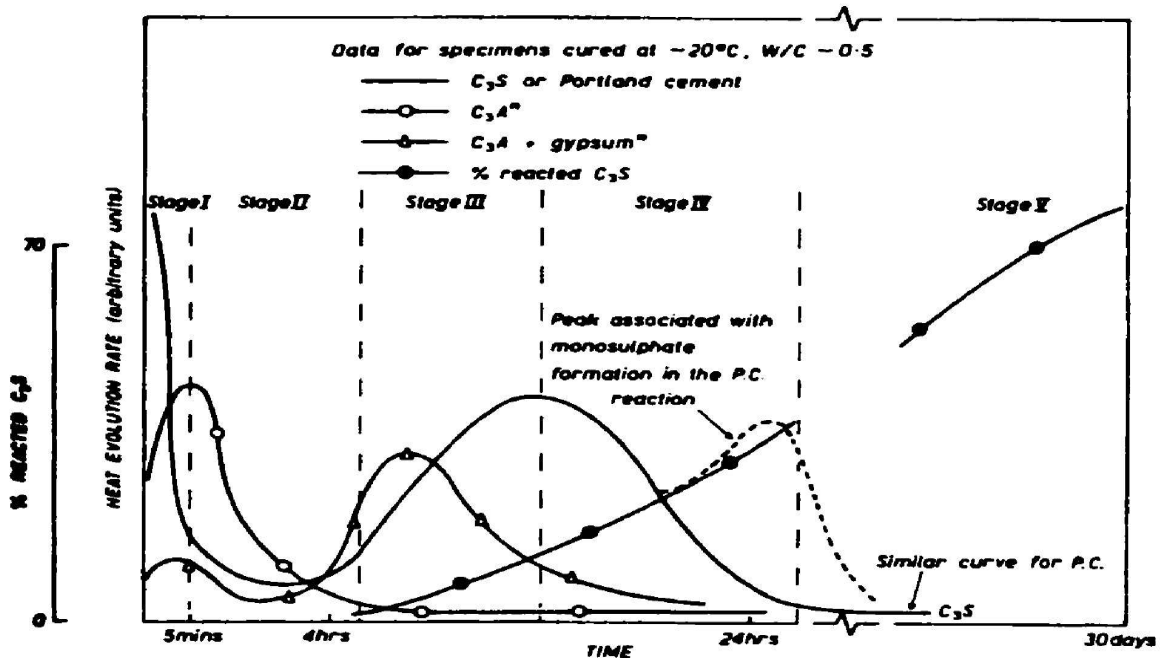


Figure II.2-Taux d'évolution de la chaleur en fonction du temps pour le ciment portland et ses phases principales [17]

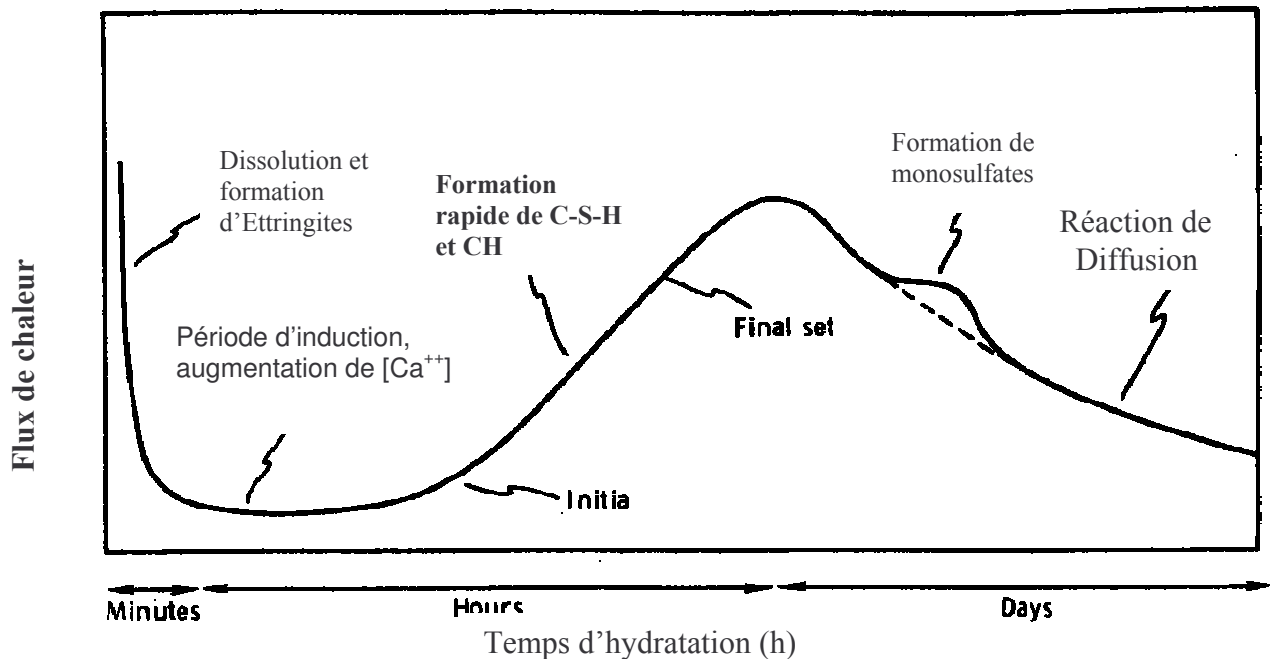
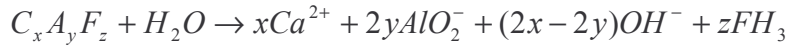


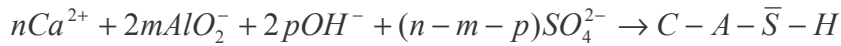
Figure II.3- Représentation schématique de l'hydratation du ciment [24]

période d'induction (0-15 min) : Tang et Gartner [12] ont proposé un ensemble de réactions qui se produisent durant premiers instants de l'hydratation du ciment :

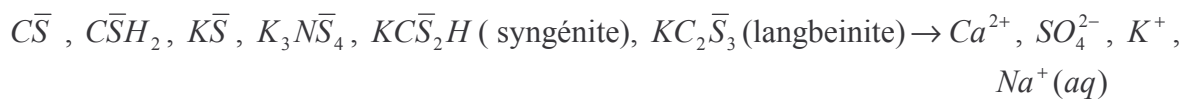
1-Dissolution initiale des phases aluminates (rapide, très exothermique) :



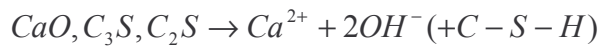
2-Formation de la couche d'hydrate initiale qui empêche l'hydratation ultérieure (rapide) :



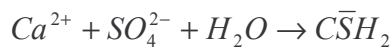
3- Dissolution initiale des phases sulfates (à différentes vitesses) :



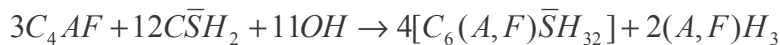
4-Dissolution de la chaux libre (CaO) et des silicates de calcium (à différentes vitesses) :



5- Établissement de l'équilibre impliquant le gypse (très rapide) :



6- Formation régulière d'ettringite (relativement lente) :



La dissolution des espèces ioniques et la formation d'hydrates démarrent immédiatement après le contact du ciment avec l'eau. Les hydrates se forment sur ou après de la surface, réduisant ainsi le taux d'hydratation des phases principales du ciment. Plusieurs chercheurs ont confirmé l'existence d'une couche gélatineuse à la surface des particules de ciment peu après le mélange à l'aide de microscopie électronique à balayage environnementale [38] [39] [40]. On a observé un produit initial semblable durant l'hydratation du C_3A et du gypse [41].

En considérant la nature polyminérale des grains de ciment, la couche gélatineuse observée au cours de l'hydratation est probablement un produit colloïdal amorphe, riche en alumine et en silice, qui contient généralement une quantité significative de calcium et de soufre(sulfate).

Les espèces principales dissoutes initialement sont Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , et OH^- . Les ions silicates et aluminates entrent également dans la phase liquide, bien que leur concentration reste très faible [42].

Les ions K^+ et Na^+ sous forme de sulfates entrent dans la phase liquide très rapidement, en raison de la solubilité élevée des sulfates alcalins. Des ions Ca^{2+} sont libérés dans la Phase liquide durant la dissolution de la chaux libre, et à cause de l'hydratation des silicates. La dissolution du sulfate de calcium procède plus lentement que celle des sulfates alcalins et dépend de sa forme. Normalement, la vitesse de dissolution augmente dans l'ordre suivant : l'anhydrite, le dihydrate, l'hémihydrate, les sulfates complexes (langbeinite et syngénite) [35].

Les ions OH^- proviennent de l'hydratation des silicates et des alcalis liés dans les phases principales du clinker. Gartner et al. [43] ont montré, par calcul des activités pour toutes les espèces ioniques et complexes, que la phase liquide devient sursaturée par rapport à CH et au gypse après quelques minutes. Aussi, ils ont montré que dans le cas des ciments riches en alcalis, la phase liquide devient saturée par rapport à la syngénite. Bailey et al [44] ont également constaté que la solution devient rapidement sursaturée par rapport au gypse, et ils ont attribué la baisse en fonction du temps du facteur de saturation pour le gypse à la formation de gypse secondaire à partir des formes plus solubles du sulfate de calcium, plutôt qu'à la formation d'ettringite.

Il ressort clairement des différentes études que l'ettringite est le produit principal de cette étape d'hydratation des ciments normalement sulfatés. La proportion de C_3A qui se transforme durant cette période est évaluée entre 5 et 25 % [45]. En dehors de la couche gélatineuse, la morphologie caractéristique de ce produit d'hydratation peut être vue après environ 10 minutes d'hydratation en utilisant le MEB environnemental [25-28] [46]. La formation de l'ettringite, aussi bien que des autres produits phénomènes de nucléation et de croissance, qui peuvent se produire de façon homogène dans la solution, ou de façon hétérogène à l'interface solide/solution.

À partir de son travail sur le MEB, Mehta [47] a conclu que l'ettringite se forme à partir de la solution homogène, alors que quelques autres chercheurs proposaient que ce pourrait être plutôt un phénomène qui se passe à l'interface [26] [48]. Une conclusion semblable a été faite par Jolicoeur et Simard pour la nucléation du gypse secondaire qui suit la dissolution rapide de l'hémihydrate.

période dormante (15 min-4 h) : Après la période d'induction, la vitesse d'hydratation ralentit de manière significative mais n'atteint pas zéro, comme on peut le voir sur la figure II.2 et II.3. Ceci signifie que les processus amorcés pendant l'étape I continuent tout au long de la période dormante. La croissance supplémentaire des aiguilles d'ettringite et l'épaississement progressif de la couche extérieure de gel se passent au début de la période dormante, alors que plus tard, l'hydratation des silicates devient plus importante et mène à un recouvrement de C-S-H sur la couche initiale de gel [49] [32] [16].

Ce processus d'hydratation peut être prévu si les sources d'ions SO_4^{2-} sont adéquates ; dans ce cas, la concentration des SO_4^{2-} reste constante car la fraction consommée dans la formation de l'ettringite est remplacée par la dissolution d'une quantité supplémentaire de sulfate de calcium. Par contre, si la quantité de sulfate de calcium n'est pas suffisante, la formation des aluminates hydratés hexagonaux (C-S-H) et/ou du monosulfoaluminate hydraté au lieu de l'ettringite peut être observée et, en conséquence, une « prise rapide » de la pâte de ciment peut avoir lieu. Dans les ciments contenant beaucoup d'hémihydrate et de sulfates alcalins, et où le C_3A est de faible réactivité, la nucléation et la précipitation du gypse secondaire peuvent causer un durcissement ou « fausse prise » de la pâte [50]. La fausse prise ou même la prise éclairée peuvent également se produire dans les ciments avec une teneur en K_2O élevée dû à la précipitation de la syngénite [19]. Finalement, on a aussi observé une fausse prise dans les ciments avec une teneur en C_3A très élevée due à la formation excessive d'ettringite [35].

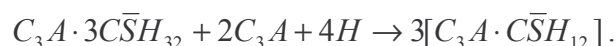
Période d'accélération (4-8 h) : pendant cette période, le processus d'hydratation s'accélère et il est contrôlé par la nucléation et la croissance des produits d'hydratation. Le nombre d'interaction entre les grains de ciment se recouvrant d'hydrates augmente, convertissant ainsi le système en matrice rigide (prise initiale).

Puisque l'hydratation des silicates est dominante à ce stade, la plupart des chercheurs croient que la prise du ciment est due à la formation de la phase C-S-H [35] [51] [52] [53]. Selon une autre hypothèse, la prise est due à la recristallisation de l'ettringite déjà formée en cristaux bien développés [37]. Ces conclusions semblent contradictoires, mais la prise normale paraît être la conséquence de l'hydratation simultanée de C_3S et de C_3A , comme l'ont montré Uchikawa et al. [51].

La transition entre la période dormante et la période d'accélération dans les pâtes de ciment est analogue à celle observée avec le C_3S pur. Malgré toutes les recherches, l'explication de l'accélération du processus d'hydratation du C_3S n'est pas évidente, et plusieurs théories ont été proposées afin d'expliquer ce phénomène. Les résultats donnés par Taylor et al [54] favorisent un mécanisme où la couche protectrice initiale d'hydrates subit des changements qui la rendent plus perméable. La nature de ces changements peut inclure une transformation de phase associée à des changements de la composition et de la morphologie, et aussi un vieillissement du matériau. Il est également suggéré que la couche protectrice se comporte comme une membrane, et sa rupture serait due à la pression osmotique produite dans le liquide situé entre la couche et le C_3S qui n'a pas réagi [55] [56]. Selon la théorie de nucléation du C-S-H, on postule que la fin de la période dormante est contrôlée par la nucléation et la croissance d'une « deuxième forme » de C-S-H qui est différente par rapport à l'hydrate formé au début de l'hydratation [41] [57] [58]. Une autre théorie propose que la concentration de $Ca(OH)_2$ dans la phase liquide devienne assez élevée pour surmonter l'effet inhibiteur des ions silicates adsorbés [41] [59] [60], et l'hydroxyde de calcium solide commence à précipiter.

Cependant, les conditions critiques nécessaires pour le début de l'accélération dans les pâtes de ciment impliquent des réactions plus complexes qu'en pâte de C_3S [16], à cause de l'existence d'équilibres de saturation couplées dans le milieu réactionnel, et à cause d'une plus grande complexité de la couche protectrice sur les particules de ciment hydraté par rapport aux particules de C_3S ; un mécanisme supplémentaire apparaît permettant l'accélération de l'hydratation.

Période de durcissement et de ralentissement: les grains de ciment se recouvrent d'une couche d'hydrate de plus en plus épaisse qui ralentit l'hydratation graduellement. Les réactions chimiques se poursuivent néanmoins tant que l'état hydrique du matériau le permet. La phase C-S-H continue à être formée dû à l'hydratation des silicates. La formation d'ettringite à partir de C_3A aboutit à l'épuisement du gypse en général entre 9 et 15 heures après le début de l'hydratation. Après cela, l'ettringite devient la source d'ions sulfates pour former avec le C_3A excédentaire du monosulfoaluminate :



Au rapport E/C suffisamment élevés, le processus d'hydratation progresse jusqu'à ce que tout le ciment soit significativement de matériau n'ayant pas réagi, dû au manque d'eau nécessaire pour l'hydratation complète. Dès que le processus d'hydratation est complété, le mûrissement du matériau hydraté peut avoir lieu.

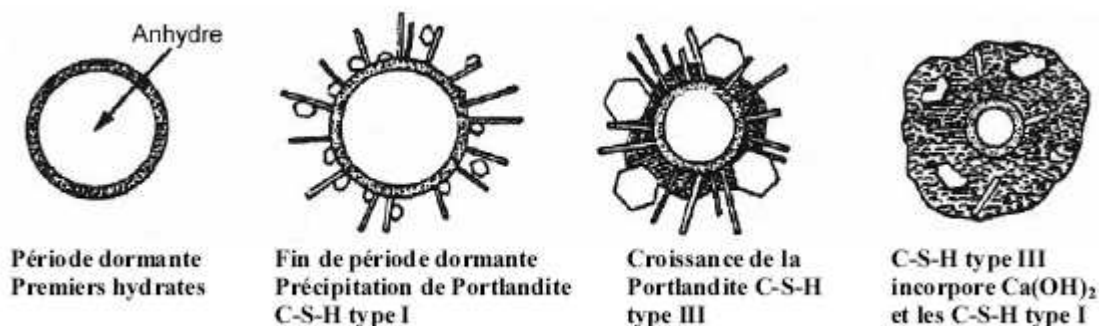


Figure II.4 : Mécanismes d'hydratation de C_3A [61]

II.3-Structuration et comportement hydrique des matériaux à matrice cimentaire (Structure de la pâte de ciment durcie)

II.3.1-Silicates de calcium hydraté (C-S-H)

Les C-S-H sont les principaux constituants de la pâte hydratée, avec la Portlandite (C-H). La Portlandite demeure dans un état cristallisé ou amorphe selon l'espace qu'elle trouve pour précipiter [62]. Par contre l'arrangement atomique du C-S-H pose encore une question ouverte [63], notamment la description détaillée de la microporosité associée au C-S-H qui reste sujette à discussion.

Ce sont des hydrates de faible degré de cristallinité et ils sont ainsi qualifiés de gels. La majorité des chercheurs estiment que La particule élémentaire de CSH est un microcristal lamellaire, la lamelle elle-même étant constituée de 2 ou 3 feuillets dont l'épaisseur moyenne est 30 angströms, espacés d'environ 17 angströms et ces lamelles s'enroulent sur elles-mêmes pour former des fibres tubulaires, visibles au microscope électronique dans les pâtes à E/C très élevé. Chacun des feuillets de la lamelle de C-S-H se compose d'une couche d'octaèdres de chaux prise en sandwich entre deux couches de tétraèdres de silice [64].

Au cours des années 1970 s'est soulevée une controverse sur la distribution de l'eau dans cette structure, et a opposé différents chercheurs [65] [66] [67] [68]. Cette controverse porte sur l'interprétation des mesures de surface spécifique BET par adsorption d'eau qui donnent des valeurs 3 à 5 fois supérieures à celles obtenues par adsorption d'azote. Selon Feldman (tiré de FOLLIOT et coll., [69], ceci s'explique par la désorption – réadsorption de l'eau interfeuillelet.

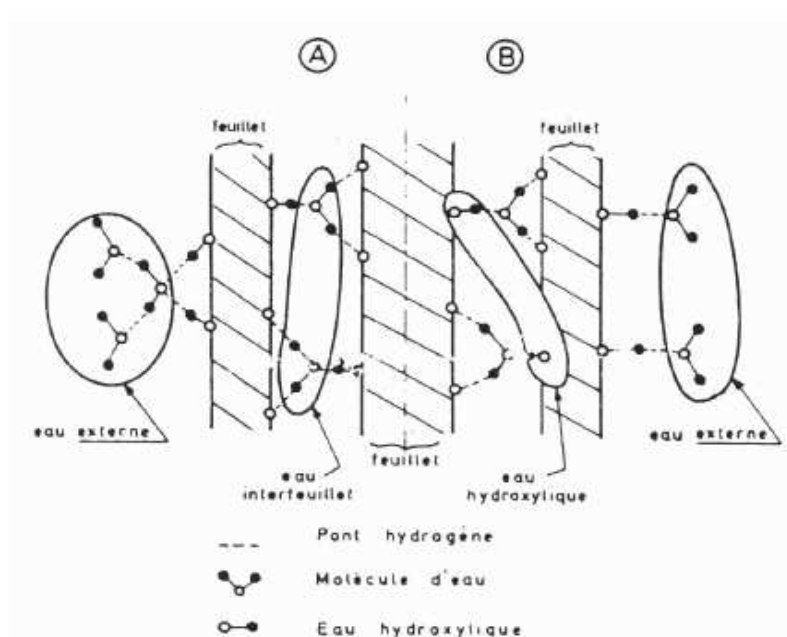


Figure II.5- schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale des C-S-H [69]

A et B sont deux exemples possibles. Seule la moitié des figures A et B est présentée qu'est symétriques par rapport à l'axe

FELDMAN [69] a proposé un modèle à trois feuillets où l'eau dans l'unité structurale du CSH se classe en trois catégories par ordre décroissant d'énergie de liaison avec le solide (figure II.5) :

- ♣ l'eau hydroxylique,
- ♣ l'eau interfeuillets,
- ♣ l'eau interlamellaire.

II.3.2- Formation de la Portlandite

La Portlandite est composée de feuillets d'octaèdres de calcium reliés entre eux par des arêtes. La maille est hexagonale avec $a = 3.593 \cdot 10^{-9}$ m, $c = 4.909 \cdot 10^{-9}$ m. [20].

Les forces agissant entre les feuillets sont minimales. D'autres forces interviennent mais sont négligeables, nommées « ponts hydrogène ». Les adjuvants affectent beaucoup la morphologie de CH spécialement le rapport C/A (rapport de maille). La figure II.6 illustre une seule couche de CH avec : les petites cordes représentent les atomes de Ca, les grandes cordes vides et pleines représentent les atomes d'oxygène, les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés [70].

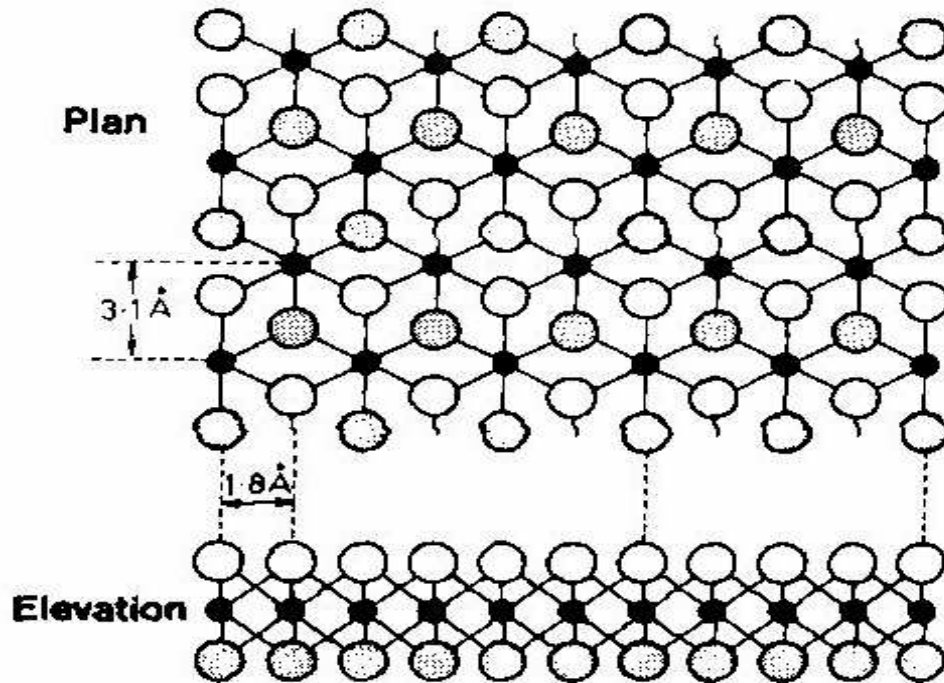


Figure II.6 : présentation schématique en plan et élévation d'une seule couche de la Portlandite [55]

II.3.3- Formation de l'ettringite

L'ettringite cristallise sous forme d'aiguilles (à base hexagonale) (cf. Photo a [56]), souvent rayonnant autour des grains de ciment anhydre (non expansive). La forme et la taille de l'ettringite dépendent directement de la nature des ions dans la phase interstitielle, de la concentration de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de la température ambiante.

Dans certains cas, la formation d'ettringite peut s'accompagner de gonflement. Cinq explications existent concernant le gonflement de l'ettringite [71]

:

- expansion par croissance cristalline,
- gonflement lié à l'absorption d'eau par les particules d'ettringite [72].
- gonflement lié à la pression de cristallisation de l'ettringite,
- expansion par pression osmotique sur une membrane semi-perméable entre la phase interstitielle et la surface des grains anhydres,
- gonflement par formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté [73]

La Photo b : présente une ettringite expansive. [56]

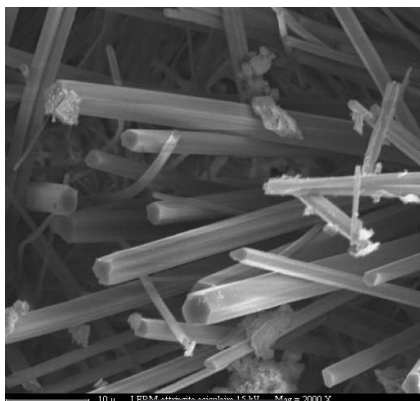


Photo a

Microscopie Électronique à Balayage
Ettringite aciculaire (aiguille) dans un Béton

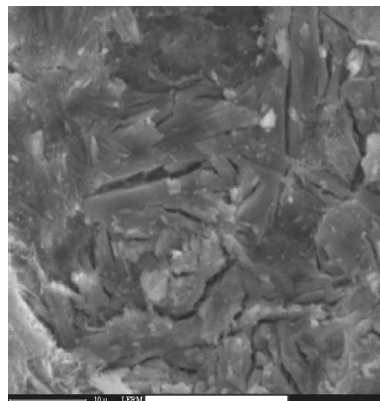


Photo b

Microscopie Électronique à Balayage
Ettringite massive (expansive) dans un Béton

II.4- Facteur influençant le processus d'hydratation

De nombreux paramètres influencent significativement le déroulement et la cinétique de l'hydratation.

II.4.1- la composition chimique et la granulométrie du ciment

La composition chimique du ciment influe sur la cinétique de son hydratation car tous les composants ne réagissent pas à la même vitesse [74] [75] [76]. La présence ou non d'impuretés sur les grains modifierait également de façon significative le processus d'hydratation à l'échelle granulaire [77].

De nombreux chercheurs se sont intéressés aux relations existant entre la distribution de taille des particules du ciment et la cinétique des réactions d'hydratation : parmi les travaux les plus récents, citons ceux de Knudsen [78] et Bentz et al [79][80]. En général, comme le montre la figure II.7, à quantité d'eau initiale égale, une réduction du diamètre médian de la distribution granulométrique du ciment aboutit à une accélération de la cinétique d'hydratation. La surface spécifique du ciment, directement liée à sa granulométrie, est également un facteur d'influence important. Plus cette surface est importante, plus le ciment sera réactif, c-à-d plus le ciment est fin, plus sa surface spécifique est grande, ce qui permettra alors d'augmenter sa réaction avec l'eau qui nous donnera un ΔH_R plus élevée.

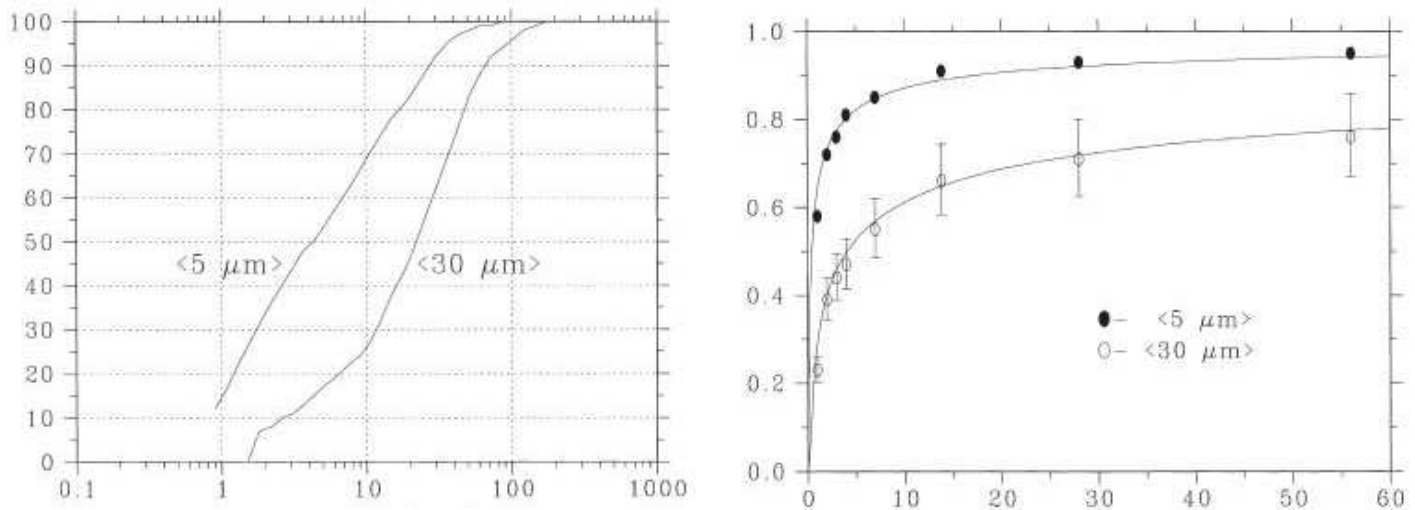


Figure II.7 : Influence de la distribution granulométrique du ciment sur sa cinétique d'hydratation

(Les deux ciments ont été obtenus à partir du même clinker). Extrait de [78]

a- Distribution granulométrique des ciments (la valeur entre crochet indique le diamètre moyen des grains)

b- Evolution du degré d'hydratation mesuré par diffractométrie des rayons X (méthode directe) ; les courbes correspondent aux résultats d'une simulation du logiciel CEMHYD 3D.

II.4.2- Les conditions thermiques et hydriques du milieu

Le processus d'hydratation étant thermoactivé, une augmentation de la température du matériau se traduit par une accélération des réactions chimiques, plus la température ambiante est élevée plus la prise est rapide [81] [82] [83][84]. A ce rôle purement cinétique de la température, s'ajoute un rôle thermodynamique : la température influe en effet sur la nature, la morphologie et la stabilité des hydrates formés [85] [86][79][87][88].

Regourd [85] précise que jusqu'à 40°C, les hydrates sont de même nature que ceux formés à 20°C. Au-delà de 40°C, des différences apparaissent dans la morphologie des silicates hydratés. Ils se développent en fibres longues plus individualisées qu'à 20°C. Leur rapport C/S est plus élevé et ils contiennent plus d'ions SO_3 . Au-dessus de 60°C, l'ettringite instable, fait place au monosulfoaluminate et au C_4AH_{13} qui cristallisent en plaquettes hexagonales groupées en amas denses dans les ciments riches en C_3A .

Kjellsen *et al.* [81] ont observé, sur des mortiers normaux (ciment Portland ordinaire, $E/C=0.50$) conservés en conditions endogènes à 5, 20 et 50°C, que la morphologie des cristaux de portlandite dépendait fortement de la température de conservation : de forme généralement lamellaire et allongée à faible température, ils se présentent sous un aspect beaucoup plus compact lorsque la température est plus élevée. Toutefois, d'après ces mêmes résultats, la quantité de portlandite produite à un degré d'hydratation donné ne semble pas dépendre de la température à laquelle se déroule l'hydratation.

Cette dernière observation confirme les résultats de Sidéris [89] qui a montré indirectement, par des calculs de surface spécifique de pâte de C_3S hydraté, que la stoechiométrie des réactions d'hydratation à 5, 25 et 50°C était sensiblement identique. D'un point de vue expérimental, Odler et Cordes [69] [90] n'ont pas observé de différence significative entre le rapport C/S de C_3S pur hydraté en solution ($E/C= 10$) à 20°C et à 60°C. Le rapport C/S était mesuré par spectrométrie de masse après arrêt de l'hydratation par immersion des échantillons dans un bain d'acétone.

Concernant l'influence des conditions hydriques, Jensen et al. [77] et Jensen [91] ont mesuré des cinétiques d'hydratation des phases du clinker variables selon le taux d'humidité relative du milieu environnant, la sensibilité de chaque phase à ce paramètre étant très différente. Par ailleurs, ils observent que le taux d'humidité relative affecte aussi la stoechiométrie des $C-S-H$ formés, en augmentant notamment le rapport C/S. Avant cela, Patel et al. [92] avaient déjà observé l'effet majeur de l'humidité relative sur le taux d'hydratation des principaux constituants du ciment Portland (ciment de type I, $E/C= 0.59$), particulièrement entre 97 et 70% d'humidité relative : chaque constituant réagit plus lentement à mesure que l'humidité relative du milieu ambiant diminue.

Bentz et al. [79][80] ont également mis en évidence une influence significative de l'humidité relative environnante sur la cinétique d'hydratation du ciment [93] : une modification des conditions de cure de 100% à 90% d'humidité relative après quelques heures d'hydratation, est suffisante pour ralentir drastiquement l'évolution du degré d'hydratation de pâtes de ciment (ciment de type V, $E/C= 0.30$ et 0.40).

II.4.3- La proportion d'eau de gâchage

L'eau de gâchage est à la fois le milieu de dispersion et de dissolution du ciment et un des réactants du processus d'hydratation. A ce titre, elle a une double influence sur la cinétique des réactions :

- Tout d'abord, la proportion d'eau de gâchage détermine la concentration ionique du mélange ; aux premiers instants de l'hydratation, pour une même quantité de ciment dissout, les niveaux de concentration ionique de la solution interstitielle sont d'autant plus grands que le volume de phase liquide est faible [94]. La solution est donc plus rapidement sursaturée vis-à-vis des $C-S-H$ et de la portlandite dans des systèmes contenant moins d'eau.

Cela se traduit par une précipitation plus rapide de ces espèces et un taux d'hydratation plus élevé dans la période initiale pour de faibles valeurs du rapport E/C . Parallèlement, le nombre de contacts entre grains augmente lorsque le rapport E/C diminue. Ces zones de contact agissent comme des sites préférentiels pour la nucléation des premiers $C-S-H$ [94] [95] et accélèrent d'autant les réactions d'hydratation du ciment.

Puis, cet effet d'inertie du rapport E/C laisse place à un effet d'accélération : l'avancement de l'hydratation à une échéance donnée devient plus important lorsque que le rapport eau/ciment est plus élevé. En effet, à mesure que progressent les réactions, la quantité d'eau directement disponible pour l'hydratation (l'eau capillaire) diminue. Cette désaturation, plus précoce dans le cas de faibles rapports E/C , limite les processus de dissolution-précipitation des réactions d'hydratation [96] [78]. Cette notion de « limite » a été remise en cause par Wittman [97] et plus récemment par Baroghel-Bouny [98], dans la mesure où, lorsque l'eau capillaire fait défaut, les grains de ciment, plus hydrophiles que les hydrates, utilisent l'eau adsorbée sur ces derniers pour s'hydrater.

Un autre facteur de ralentissement envisageable est la morphologie des $C-S-H$ dont la porosité intrinsèque augmente avec le rapport E/C [83]. Lorsque l'hydratation entre en régime diffusionnel, la densité plus ou moins grande des $C-S-H$ affecte le coefficient de diffusion de l'eau à travers ce milieu et pourrait être à l'origine d'un ralentissement des réactions dans le cas des pâtes à faible rapport E/C .

Une étude phénoménologique proposée par Schwarz et al [99] montre que plus le rapport E/C est grand, plus les grains sont dispersés et donc plus la couche d'eau entre les particules de ciment est grande. De même, à un âge donné, plus le rapport E/C est élevé et plus le volume de capillaire et permet au matériau de se densifier. Ainsi le seuil de percolation (qui pourrait être exprimé au moyen du degré d'hydratation) prend plus de temps à apparaître dans le cas d'un E/C élevé. De ce fait, la rigidité et la résistance du matériau apparaissent plus rapidement dans le cas de E/C faibles.

II.4.4- Le malaxage

Yang et Jennings ont étudié les effets de certains paramètres de malaxage sur le développement de la microstructure de pâtes de ciment quelques heures après la fin du malaxage [100]. Ils observent, qu'au sein des amas de particules non désagglomérés par l'action du malaxage, l'hydratation des grains de ciment se trouve retardée de plusieurs heures. Outre un ralentissement de la cinétique d'hydratation, la persistance de ces amas constitue probablement, à plus long terme, une source de désordres microstructuraux dans les pâtes de ciment insuffisamment malaxées [85].

II.4.5- La présence d'ajouts ou d'adjuvants

La présence d'ajouts peut avoir des effets accélérateurs ou retardateurs. Il est admis dans la littérature que les fumées de silice conduisent, de par leur grande finesse, à la réalisation des bétons à hautes et très hautes performances, tant aux jeunes âges qu'aux âges avancés. En effet, les très fines particules de fumée de silice, peuvent combler l'espace entre les grains de ciment ce qui rend la matrice du béton plus compacte et donc améliore leur durabilité. La présence de fumées de silice devrait accélérer l'hydratation aux jeunes âges [101], Waller et al ont montré que les cendres volantes font retarder la prise de ciment [102].

Parmi les impuretés contenues dans les fumées de silice, le carbone retarde considérablement l'hydratation des principaux constituants du ciment Portland (C_3S et C_3A) ainsi que la réactivité pouzzolanique des fumées de silice sans pour autant l'éliminer [101].

Avec une composition correctement ajustée, l'ajout de pouzzolane conduit bien à des bétons qui sont à classer parmi les bétons hautes performances. Il faut noter que, même après 12 mois de conservation dans les milieux plus ou moins agressifs, les caractéristiques mécaniques de ces bétons hautes performances ne sont pas affectées par les dégradations probablement grâce à la très faible porosité qui est un frein à la pénétration des agents agressifs et aussi un frein à la sortie des cations.

Les ajouts minéraux actifs ou inertes jouent un double rôle :

Il y a d'abord l'effet filler (ou de remplissage) caractérisé par une mouture poussée qui facilite leur pénétration entre les grains de ciment et la diminution du rapport eau/ciment (E/C), ensuite l'effet pouzzolanique correspondant à l'association partielle ou totale des fines avec l'eau et la chaux libérée par l'hydratation du ciment. [103]

Mouhamadou et al [104] ont montré que les résistances en compression sont plus faibles en présence d'un ajout de tuf et l'expansion due à la réaction alcali-silice est réduite, de plus les résistances en compression et traction par flexion de béton contenant des tufs et ayant subi une cure à haute température restent inférieures aux résistances d'un béton normal.

II.5-Principe de maturité

La résistance du béton augmente avec l'hydratation et elle-même augmente avec la température ; d'après Kada et all [105] la maturité d'un béton définit son état à un temps donné de son mûrissement. La maturité prend en compte l'effet couplé de la température et du temps hydratation du béton. Ainsi pour une maturité donnée, deux bétons ont des caractéristiques identiques (même composition) quelque soit les conditions de mûrissement. Ce concept est très important dans le monde de génie civil car il permet de retracer l'évolution des réactions d'hydratation et donc la résistance du matériau.

La maturité peut donc exprimer de la manière suivante (Eq II.1) [106]

$$M[t, H(T)] = \int_0^t K[T(\tau)] d\tau \quad (\text{Eq II.1})$$

$M[t, H(T)]$: La maturité au temps t pour une histoire de température donnée.

$H(T)$: Histoire de température.

$T(\tau)$: Température absolue au temps τ

$K(T)$: Constante cinétique d'hydratation.

Plusieurs études ont montré que la loi d'Arrhenius semblé être la plus appropriés pour déterminer la constante cinétique $K(T)$ [107]. Il est basé sur la loi de l'accélération des réactions chimiques simples et permet pour décrire les effets couplés de la température et du temps sur la cinétique d'hydrations du béton. Il présente un paramètre, appelé l'énergie d'activation, Ea qui quantifie l'influence de la température sur la cinétique du processus d'hydratation. C'est le paramètre clé lors de l'application du concept de maturité ; plus la température augmente plus Ea augmente plus la prise est courte plus la finesse est grande plus l'enthalpie de réaction est élevée [98], sa détermination reste cependant délicat : plusieurs auteurs ont observé que pour un même matériau, les valeur de l'énergie d'activation variaient en fonction de la méthode utilisé [99][100] des conditions de mesure et de l'état d'avancement des réaction [107][108][109][110]

Ceci est en contradiction avec la loi d'Arrhenius et peut s'expliquer par le fait que l'hydratation du ciment regroupe des réaction chimique complexe qui sont mal décrites par la loi d'Arrhenius, adapté à des réactions chimique simples. L'énergie ainsi calculée représente, en fait , une énergie d'activation apparente macroscopique, difficilement transportable à l'échelle microscopique des réactions chimiques se produisant au sein de matériau. Malgré cette approximation, le concept de maturité permet d'obtenir, à partir d'un nombre restreint de paramètres, une bonne estimation de l'évolution des propriétés, notamment mécaniques, du bétons en conditions réalistes [111]

Les techniques actuelles utilisées pour déterminer l'énergie d'activation apparente d'un béton se basent sur des mesures calorimétriques qui peuvent être effectuée en conditions isothermes ou en conditions adiabatiques[92], mécanique [91] de prise Vicat [112] Ou des mesure de degré d'hydratation à différentes températures de cure [67].

Pour le calcul de la constante K (Eq II.2) :

$$K(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq II.2})$$

Avec

- A : une constante [-]
- E_a : l'énergie d'activation [J mol⁻¹]
- T : la température absolue [K]
- R : la constante des gaz parfaits [J mol⁻¹ K⁻¹]

II.6- Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation est le rapport entre la quantité de ciment hydraté à l'instant t et le ciment à hydratation complète, plusieurs facteurs peuvent influencer le degré d'hydratation (distribution de tailles de particules, la nature de la composition chimique de ciment, le rapport E/C et la température). Il existe différentes techniques pour mesurer le degré d'hydratation, qui sont les suivantes :

Détermination par Diffraction des rayons X

La détermination du taux d'hydratation d'une pâte de ciment, en particulier à base de CEM I, peut être réalisée par diffraction des rayons X jusqu'à une certaine limite [113]. Elle se base sur la quantification du C_3S résiduel (constituant principal du ciment). La méthode utilisée pour effectuer le dosage de C_3S est celle de l'étalon interne (silicium).

Détermination à partir de l'eau liée chimiquement:

Cette méthode est basée sur la mesure de la quantité d'eau chimiquement liée à une échéance donnée et sur l'estimation de la quantité de l'eau chimiquement liée correspondant à une hydratation complète du ciment. Le degré d'hydratation est obtenu par la relation (Eq II.3) suivante:

$$\alpha_{(t)} = 100 * \left[\frac{w_{(t)}}{w_{(t\alpha)}} \right] \% \quad (\text{Eq II.3})$$

Avec :

$w_{(t)}$: Quantité d'eau chimiquement liée, mesurée par perte au feu, d'un échantillon de pâte de ciment entre 105°C et 550°C, il faut mentionner que la température maximale peut être fixée à 1100°C (au lieu de 550°C) dans la mesure où les échantillons ne contiennent pas de carbonates, par exemple, dans le cas de ciments Portland constamment protégés de la carbonatation.

$w_{(t\alpha)}$: Quantité d'eau chimiquement liée correspondant à une hydratation complète du ciment, cette quantité peut dans le cas d'un ciment Portland, être calculée à partir de la composition potentielle du ciment anhydre.

Détermination par la quantité de chaleur dégagée:

Cette technique est préconisée par GARCIA dans son travail de thèse [114]. La technique a permis le suivi de l'évolution des réactions d'hydratation. Un degré d'hydratation « macroscopique » a été défini en supposant que les différentes réactions d'hydratation sont synchrones par la relation (Eq II.4) suivante :

$$\alpha_{(t)} = \frac{Q_t}{Q_\alpha} \quad (\text{Eq II.4})$$

Avec :

$Q_{(t)}$: est la quantité de chaleur dégagée à l'instant t

$Q_{(\alpha)}$: est la quantité de chaleur d'hydratation dégagée pour une hydratation complète, on peut la calculer par la relation (Eq II.5) suivante :

$$Q_{(\alpha)} = q_1(C_3S) + q_2(C_2S) + q_3(C_3A) + q_4(C_4AF) \quad (\text{Eq II.5})$$

Où q_1, q_2, q_3 et q_4 sont les chaleurs d'hydratation des phases pures du clinker avec des sulfates pour les phases interstitielles.

C_3S, C_2S, C_3A et C_4AF sont les proportions des phases minéralogiques pures du clinker.

Détermination par analyse d'image:

Elle se base sur la quantification de la phase anhydre du ciment dans le matériau durci [115]. par traitement et analyse d'images acquises au microscope électronique à balayage (MEB) en mode électrons rétrodiffusés (ERD). La connaissance ou la détermination (par voie chimique) de la quantité de ciment initialement présente dans le mélange, permet alors d'estimer le degré d'hydratation, $\alpha_{(t)}$ à une échéance donnée.



CHAPITRE III

Les modèles cinétiques d'hydratation



Dans ce chapitre on va présenter les modèles cinétiques d'hydratation décrite par plusieurs auteurs et leur limite d'utilisation, on va avoir les modèles analytiques mathématiques et les modèles numériques informatiques (logiciel).

III.1 Modèles analytiques de la cinétique d'hydratation

III.1.1 Modèles de Croissance Concentrique :

Kondo et Ueda [116], Pommersheim et Clifton [117], ont expliqué la cinétique d'hydratation de l'alite en utilisant les modèles mathématiques des mécanismes suggérés agissant dus à la croissance concentrique des hydrates des particules sphériques de ciment (Fig. III.1). Dans ces deux modèles, une couche de formes métastables sur le premier contact du ciment avec de l'eau forme des hydrates qui ralentissent la réaction, menant à la prétendue "période d'induction".

Cette couche se dissout ou devient plus perméable avec du temps menant à l'accélération dans le taux de réaction.

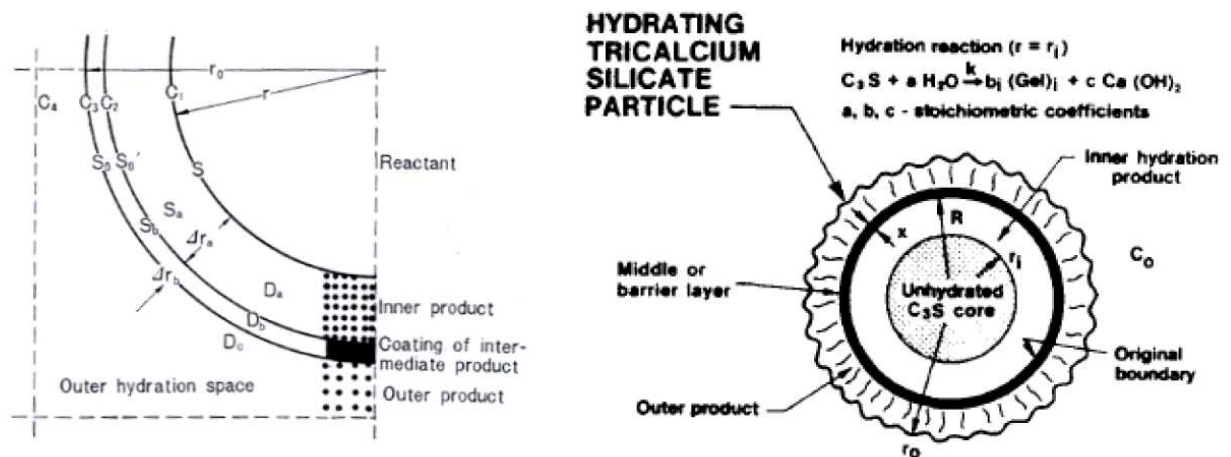


Figure III.1: schéma d'hydratation de la particule de C_3S représenté par le Modèle Concentrique De Croissance

Au cours de l'hydratation le noyau de réaction de la particule réduit et est remplacé par un produit intérieur d'hydratation, qui se développe vers l'intérieur de la couche protectrice. En dehors de cette couche un produit externe d'hydratation se développe à l'extérieur dans l'espace pore capillaire. Une fois la couverture des hydrates autour des particules atteint une certaine épaisseur, la résistance offerte aux ions de réaction devient suffisamment haute pour commander le taux de la réaction, et la réaction décale à un régime commandé par diffusion. Les relations employées par les auteurs de ces modèles peuvent être trouvées dans les travaux originaux visés ci-dessus. Puisque chaque mécanisme emploie une équation différente, la relation qui prévoit l'instant de taux de réaction le plus lent à temps est choisie comme mécanisme régissant.

Bien que ceux-ci et d'autres modèles semblables aient été employés pour expliquer la cinétique d'hydratation de l'alite pendant beaucoup d'années, les observations expérimentales n'ont pas montré la présence d'une couche protectrice pendant la période d'induction ou après. Puisque la présence de cette couche est cruciale à la validité de ces modèles, la validité de ces modèles est souvent remise en cause. Cependant, l'idée des particules sphériques de ciment avec la croissance concentrique des hydrates est encore largement répandue pour modéliser divers phénomènes.

Diverses autres relations mathématiques simples ont été développées pour modéliser des processus chimiques en utilisant l'acceptation d'un avant sphérique de réaction. Tandis que la plupart de ces modèles étaient développées pour des systèmes autres que le ciment, elles ont été largement répandues pour modéliser l'hydratation de ciment. Par exemple, une telle relation sigmoïde, qui a été développée par Jander [118] ou des réactions à semi-conducteurs, a été employée dans diverses formes pour adapter l'évolution têt de l'hydratation [116] [119]. Une des formes fréquemment utilisées de cette équation est montrée dans l'équation III. 1

$$\alpha(r) = 1 - \left(1 - \left(\frac{kt}{r} \right) \right)^3 \quad (\text{Eq III. 1})$$

Dans cette équation α est le degré d'hydratation, t le temps, k est la constante de vitesse et r le rayon de la particule. Cette équation modélise la formation d'une barrière de diffusion d'épaississement sur les surfaces de réaction qui ralentit les réactions.

Ginstling et Brounshtein [120] a dérivé une autre expression pour expliquer la réduction du secteur entre les réactifs et les produits (eq. III. 2).

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = \frac{kt}{r^2} \quad (\text{Eq III. 2})$$

Un problème pour employer ces relations avec le ciment est que tandis que la plupart de ces relations sont dérivées pour une particule simple ou pour une poudre avec des particules de la même taille, le ciment se compose de particules d'un éventail de tailles et ces relations peuvent ne pas être donc applicables au ciment [121] [122]. Dans les modèles qui choisissent entre les mécanismes multiples, tels que le modèle de Pommersheim et de Clifton discuté ci-dessus, le commutateur entre différents régimes pourrait avoir lieu à différents moments pour différentes particules, qui ne peuvent pas être expliquées dans les modèles simples de particules.

Ces relations pourraient encore être appliquées aux poudres polydispersées en ajoutant l'effet de différentes dimensions particulières et on a également montré que les paramètres convenables ne sont pas dans ce cas les mêmes que dans le cas quand les ajustements sont faits pour assumer une dimension particulière ramenée à une moyenne simple [119].

Des relations modélisant les mécanismes semblables pour considérer explicitement l'effet de différentes dimensions particulières également ont été développés particulièrement pour le ciment [123] [78] [124] [125]. Tandis que ces relations fournissaient perspicacité au sujet de l'hydratation, puisque chaque équation est consacrée à un mécanisme présumé simple pour lequel elle est dérivée, la dérivation, et même l'utilisation, de ces relations peuvent être encombrantes. D'ailleurs, alors que ces relations peuvent être utiles en étudiant des systèmes où le mécanisme de réaction est compris, un bon ajustement des données expérimentales avec ces équations ne signifie pas nécessairement que les mécanismes étant étudiés sont semblables à ceux assumés pour la dérivation de l'équation. En fait la plupart des équations sigmoïdes avec le nombre suffisant des paramètres peuvent être adaptées pour l'hydratation.

III.1.2 L'Équation De Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov

L'équation de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov [126] [127] [128], généralement désignée sous le nom de l'équation d'Avrami, à l'origine a été empiriquement dérivée par Austin et Rickett pour modéliser la décomposition de l'austénite [129]. Les dérivations postérieures de l'équation ont modélisé le taux de changement de phase des fontes de solidification en métal. Bien que cette équation pourrait également être considérée comme un modèle concentrique de croissance, on le considère séparément ici en raison de sa utilisation fréquente en ciment.

Cette équation modèle le processus de nucléation et de croissance, où les petits noyaux du produit forment au hasard des endroits dans l'espace pore et deviennent le chevauchement et forment un squelette plein, aux taux constants sur toutes les surfaces disponibles. Dans la dérivation, la croissance isotrope sphérique des noyaux est assumée, et la réduction de la superficie due aux chevauchements entre les noyaux voisins est expliquée statistiquement. La forme la plus généralement utilisée de cette équation est montrée dans l'équation III.3, où α est le degré de changement de phase, t le temps, et k et n sont des paramètres qui dépendent du taux de la réaction et le mécanisme de la croissance des cristaux respectivement.

$$-\ln(1 - \alpha) = kt^n \quad (\text{Eq III.3})$$

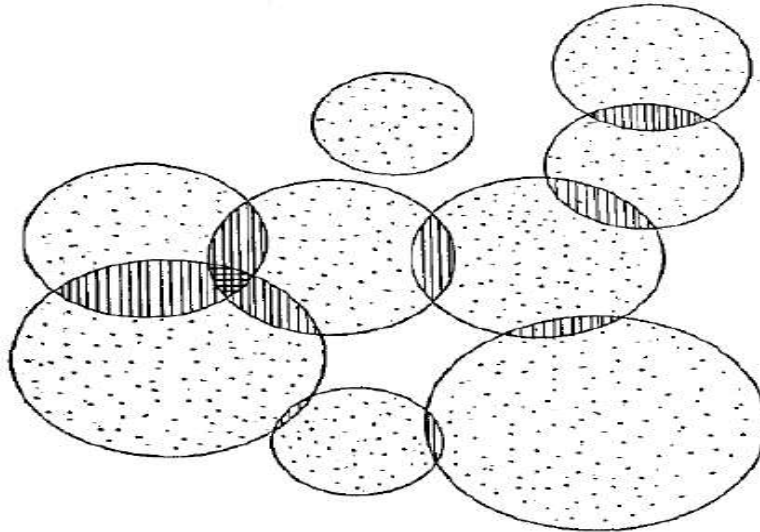


Figure III.2 : Schémas de recouvrement des grains sphériques d'Avrami [127]

Pour étudier les taux de réactions, l'équation peut être différenciée sous la forme de l'équation III.4

$$\frac{d\alpha}{dt} = knt^{n-1}e^{-kt^n} \quad (\text{Eq III.4})$$

Bien que dans la théorie originale, n a été défini pour être un nombre entier entre 1 et 4, on a constaté que la valeur de n peut être non intégrante [130] [131]. Plus tard, le paramètre n a été encore défini en termes de trois autres paramètres, P , S et Q comme montré dans l'équation III.5

$$n = \left(\frac{P}{S}\right) + Q \quad (\text{Eq III.5})$$

Dans cette équation P est une dimensionnalité constante pour la croissance des produits : 1 pour une croissance unidimensionnelle, 2 pour une croissance bidimensionnelle et 3 pour une croissance tridimensionnelle. S est lié au mécanisme taux limitateur : 1 pour la croissance commandée par interface, où la création de la nouvelle surface commande le taux et 2 pour des cas où la diffusion des ions à la croissance situe des commandes de taux. Q dépend du taux de nucléation : 1 pour un taux de nucléation constant et 0 pour des cas où seulement un premier événement de nucléation se produit [132]. Ceci signifie, aussi longtemps que le mécanisme d'une réaction demeure le même, la valeur de n devrait rester constante pour une réaction.

Tenoutasse et DeDonder [30] ont rapporté la première utilisation de cette équation à l'hydratation modèle de ciment. Beaucoup de chercheurs ont depuis lors de bons ajustements rapportés de l'équation avec les résultats expérimentaux [132] [119] [133] [134] et l'équation d'Avrami est devenue la relation la plus largement admise employée pour modéliser la cinétique d'hydratation de jeune âge de ciment.

Dans l'équation d'Avrami, le paramètre k est une constante combinée de taux qui peut dépendre de beaucoup de facteurs tels que le taux de nucléation et le taux de croissance, la diffusion en solution et la température du système. Dans le cas du ciment, ce facteur peut dépendre de la température, de l'état du pore solution et de la surface spécifique, et par conséquent par prolongation la distribution de dimension particulaire, du ciment, entre autres facteurs. Bien que quelques études aient assumé un négligeable effet de la distribution de dimension particulaire sur l'hydratation [135], on accepte généralement que la valeur convenable de k dans l'équation d'Avrami s'avère plus haute pour des ciments plus fins [119][136], ce qui suit directement du fait que des ciments plus fins montrent des taux plus élevés de réaction.

Cependant, une relation liant la variation de k la distribution de dimension particulaire ou la superficie spécifique du ciment n'a pas été trouvée dans la littérature.

Bien que la valeur de n dans l'équation d'Avrami devrait dépendre seulement du mécanisme de réaction, des anomalies larges en valeurs rapportées pour le ciment et l'hydratation d'alite peuvent être trouvées dans la littérature.

Tandis que dans l'application originale de l'équation Tenoutasse et DeDonder [30], n s'avérait une valeur acceptable pour n [132][133][137]. Plus tôt, Bezjak et Jelenik [119] avaient suggéré que les valeurs observées plus basses de n pourraient être dues à l'interprétation fautive des paramètres d'Avrami pour les spécimens poly-classés de ciment.

Ils ont précisé que, dans un spécimen poly-classé de ciment, les particules de différentes tailles réagissent ensemble et sont à différentes étapes de la réaction à tout moment à temps. Ceci a comme conséquence un comportement global qui est un mélange du recouvrement des mécanismes d'hydratation, rendant l'interprétation des paramètres d'Avrami difficile. En conséquence, la valeur observée de n a pu également résulter d'une combinaison de différents mécanismes agissant ensemble et ils ont donné une valeur de 3 pour n ce qui rend l'équation d'Avrami égale à :

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3} = kt \quad (\text{Eq III.6})$$

Et pour Tenoutasse l'équation est :

$$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2} = kt \quad (\text{Eq III.7})$$

L'utilisation de l'équation d'Avrami en ciment a été souvent critiquée. Une des critiques importantes résultant de la discussion ci-dessus est que l'utilisation de cette équation devient habituellement seulement un exercice convenable, et le rapport des paramètres adapter et les propriétés matérielles ou le mécanisme de réaction n'est pas clair. On a également montré que les ajustements ne sont pas sensibles à la valeur de n et qu'avec une variation de n , les données peuvent toujours être adaptées en changeant k [133]. Les ajustements ne fournissent aucune information additionnelle que ce qui peut être obtenu juste en traçant les résultats expérimentaux.

Une autre critique sérieuse à l'équation d'Avrami est que tandis que cette équation était dérivée pour des systèmes où la nucléation se produit aux endroits aléatoires homogènement distribués dans le système, dans le cas du ciment on sait que la nucléation se produit de façon hétérogène, seulement sur la surface des particules [30] [133] [138]. On a récemment montré qu'une relation a dérivé pour des cas où on assume que la nucléation se produit sur une frontière [139] donne de meilleurs ajustements aux courbes d'évolution de la chaleur de l'hydratation de ciment [140].

En dépit des raisons sérieuses de l'équation d'Avrami n'étant pas applicable au ciment, c'est actuellement l'équation la plus largement répandue pour adapter des taux d'hydratation. C'est probablement dû à la forme simple de l'équation qui a seulement deux paramètres. Tandis que ces deux paramètres peuvent ne pas être suffisants pour capturer tous les facteurs en jeu pendant l'hydratation de ciment, ils fournissent des moyens simples de comparer différents systèmes. Toujours, ces équations n'impliquent pas nécessairement que le mécanisme réel en ciment est semblable à ce modèle dans l'équation.

III.1.3 Le modèle de Dijon pour la nucléation de frontière

Afin de reproduire au mieux les conditions en vrais ciments, Garrault et Nonat [141] ont développé un modèle numérique pour simuler la croissance des noyaux de C-S-H sur la surface C_3S des particules. Dans ce modèle, les noyaux de C-S-H forment sur une surface bidimensionnelle avec des états de frontière périodique pour simuler les surfaces continues fermées. À chaque étape dans la simulation, les noyaux accroissent le parallèle et la perpendiculaire sur la surface. On a observé que des résultats expérimentaux peuvent être obtenus si on assume que le taux de croissance perpendiculaire soit plus haut que le taux de croissance parallèle. La croissance est simulée par la génération de nouveaux éléments de C-S-H sur les frontières des éléments de C-S-H déjà présents sur la surface.

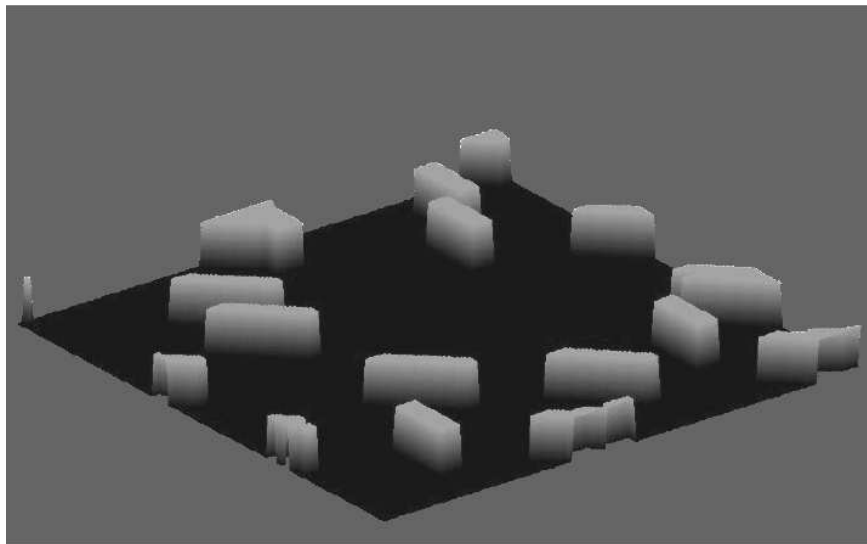


Figure III.3 : schéma de la nucléation et croissance mise en application à modèle de Dijon

La croissance verticale est obtenue en reproduisant les couches de C-S-H dans la direction verticale. La physique de ce modèle a été basée sur les images d'AFM qui montrent une agrégation des particules minces nanométriques de C-S-H des tailles semblables sur la surface C_3S des particules [141] [142]. Afin d'obtenir les valeurs des taux de croissance perpendiculaires et parallèles dans différentes conditions, le modèle a été calibré avec des résultats expérimentaux obtenus à partir de l'hydratation des particules d'alite dans les solutions diluées de chaux de différentes concentrations, d'où le taux d'hydratation et la concentration des solutions ont été mesurés.

Dans ce modèle, la période d'induction est modélisée en tant que le moment pris pour la formation des noyaux, et les résultats suivants d'accélération de l'augmentation continue de la surface disponible pour la croissance. Pour que les noyaux sur la surface continuent à se

développer ils commencent à empiéter l'un sur l'autre, réduisant la surface de la croissance et par conséquent le taux d'hydratation. Ce modèle prévoit que dans les premières heures de l'hydratation, la surface des particules de ciment est seulement partiellement couverte par des hydrates et devient entièrement couverte par des hydrates après la crête de l'hydratation. Il peut montrer que si l'équation d'Avrami est employée pour modeler la fraction de la surface couverte à tout moment à temps, qui est un exemple de nucléation homogène dans les bidimensionnels, le volume du produit(v) sur la surface peut être écrit comme équation III.8 où A est la superficie de la particule, k_{par} la constante parallèle de taux de croissance, k_{perp} la constante perpendiculaire de taux de croissance et t le temps.

$$V = A \cdot (1 - \exp(-k_{par} \cdot t^2)) \cdot k_{perp} \cdot t \quad (\text{Eq III.8})$$

Un des inconvénients critiques de cette approche est qu'alors que la croissance des noyaux est considérée explicitement, l'effet de l'interaction inter particule n'est pas considéré. Puisque l'arrangement du ciment peut mécaniquement se produire seulement quand les hydrates commencent à lier les particules ensemble, l'interaction entre les produits d'hydratation à partir de différentes particules commence avant l'ensemble. Dans ce modèle, bien que le taux de réaction soit modelé jusqu'aux périodes bien au delà des temps de réglage observés du ciment normal, l'interaction entre différentes particules ne peut pas être considérée dans le système numérique utilisé dans ce modèle. Toujours, ce modèle fournit des informations importantes au sujet d'hydratation de ciment car les paramètres obtenus à partir de ce modèle peuvent prévoir des taux de réaction dans les systèmes qui sont sensiblement différents de ceux utilisés pour le calibrage.

III.2- Modèles numériques pour la microstructure de ciment

III.2.1 Modèle de Jennings et de Johnson

Un modèle tridimensionnel simulant l'hydratation de C_3S a été développé Par Jennings et Johnson [143] [144] sous le nom de bureau national des normes des Etats-Unis (NIST National Institute of Standards and Technologie), Dans ce modèle les particules de ciment ont été représentées comme sphères placées à l'intérieur d'un spécimen cubique. Hydratation de l'anhydre a été simulé comme réduction des rayons des phases et la croissance concentrique des couches de C-S-H sur la surface de ces particules. Les particules de CH se sont développées pendant que les nouveaux noyaux se formaient dans le pore. Les chevauchements entre les particules ont augmenté avec l'hydratation et ont été expliqués par la redistribution des produits dans l'espace (Fig. III.4). On a noté que les sphères ont un avantage significatif par rapport à d'autres formes dans les simulations dues aux facteurs informatiques. Dans le modèle de Jennings et de Johnson, toutes les sphères ont été représentées par les coordonnées de leurs centres et rayons. Cette approche de la représentation forme en utilisant les propriétés qui ne sont pas limitées par une résolution désigné plus tard sous le nom de l'approche de continuum. Cette limite, cependant, ne représente pas exactement l'approche et peut être confondue avec d'autres disciplines telles que la mécanique de continuum. Pour cette raison cette approche a été maintenant retirée l'"approche de vecteur". En raison de la puissance informatique limitée à l'heure du développement, ce modèle n'a pas été largement appliqué et n'a pas pu être développé plus loin.

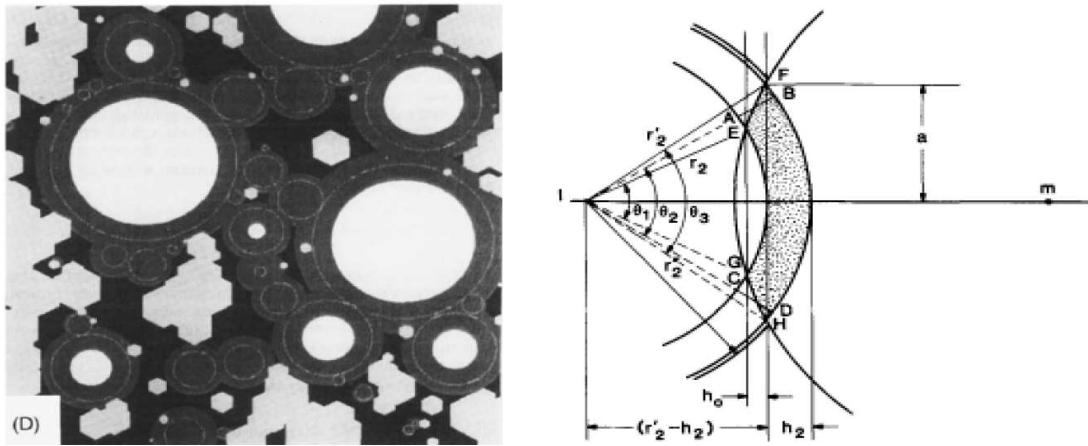


Figure III.4 : Microstructure (laissée) et ajustement aux chevauchements (droits) dans le Jennings et Modèle de Johnson [143]

III.2.2-CEMHYD3D

Un autre modèle utilisant une approche sensiblement différente, connue sous le nom d'approche discrète ou de Pixel, a été développé plus tard au NIST [145] [146]. Dans ce modèle, appelé CEMHYD3D, la microstructure est stockée comme grille des éléments cubiques tridimensionnelle discrète, appelée des volumes Pixel ou les voxels. Chaque voxel est marqué comme phase ou pore anhydre ou d'hydrate. Le modèle utilise l'approché des cellulaires automates (CA), qui a été développé dans les années 50 par John von Neumann, avec l'aide de son collègue Stanislaw Ulam, pour étudier l'individu réplique biologique [147]. Dans l'approche de CA, à n'importe quelle étape dans la simulation, chaque cellule (ou voxel) dans un système peut avoir un nombre fini d'états prédéfinis et est laissée mettre à jour son état à l'autre. Des états prédéfinis basés sur son voisinage. Dans CEMHYD3D, l'approche de CA a été employée pour simuler la diffusion de l'espèce pore-eau menant les réactions et les précipitations comme sur la Fig. III.5. Dans la figure, le premier ensemble de Pixel dans la dissolution et la diffusion sur la réaction indiquent que les états initiaux des Pixel et les trois ensembles suivants de Pixel indiquent les états après un mouvement du Pixel au centre dans la direction indiquée par la flèche. En bref, dans cette installation, quand un Pixel plein essaye d'entrer dans l'eau il se dissout, et en répandant le specie se déplace vers une frontière pleine qu'il réagit.

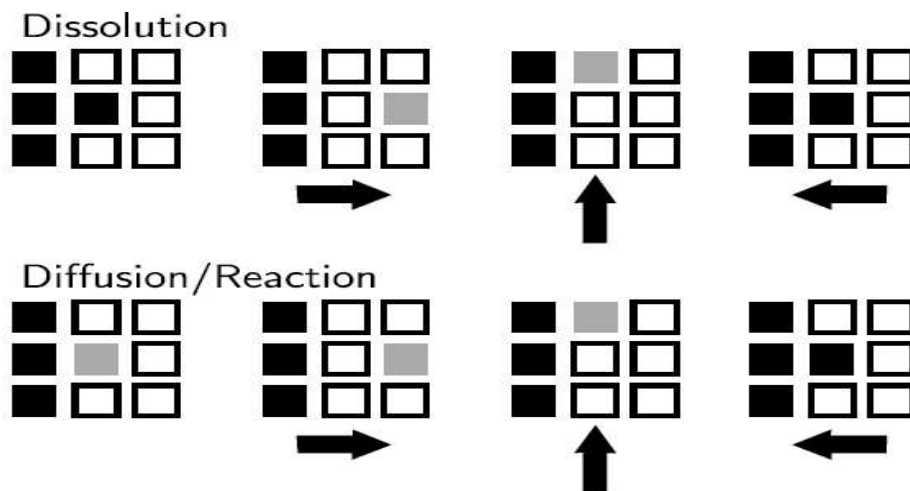


Figure III.5 : Automates cellulaires comme appliqués dans CEMHYD3D pour la dissolution (dessus) et la diffusion ou la réaction (inférieure), les places noires montrent des phases leines, exposition grise de places en répandant des phases et des boîtes blanches montrer l'eau

Le développement de ce modèle, un ensemble étendu de spécimens de ciment a été analysé en utilisant la microscopie et d'autres techniques. Des propriétés telles que des formes de particules, la distribution des phases et des réactions ont été représentées statistiquement pour différents types de ciments. Car la résolution de ces analyses a été limitée à $1 \mu\text{m}$, c'est également la plus petite taille possible d'un voxel dans ce modèle. La cellule automate a été alors installée avec les probabilités des événements étant dérivés de l'analyse statistique. Des particules sphériques des tailles dépendantes de la maille sont emballées en volume informatique cubique et sont assignées des phases basées sur les caractéristiques d'entrée du ciment. Le système de cellule-automates est alors commencé et des espèces sont permis de subir des transitions de phase selon le diagramme représenté sur la Fig III.6. CEMHYD3D est toujours l'un le plus extensivement des modèles utilisés et bien connus en ciment aujourd'hui. Une approche discrète bien approprié à la distribution spatiale facile différentes phases et représentation différentes formes et des calculs plus rapides. En outre, pendant que le modèle est déjà sous forme d'éléments discrets, cette approche peut être facilement intégrée avec des méthodes d'élément fini pour le calcul des propriétés mécaniques. Un autre avantage de cette approche est celui dû à la nature régulière de la maille, la plupart des opérations sur le système sont rapides. L'appui des particules aléatoirement formées de ciment, reconstruit de la tomographie de rayon X, qui a été également inclus dans les versions récentes du modèle [148] [149]. La fonctionnalité du modèle a été prolongée pour calculer les propriétés mécaniques, les propriétés a jeune âge et la longévité de différents systèmes de ciment, en grande partie basée sur des relations empiriques. Cependant, la validité d'employer la maille plutôt brute, comme dans ce modèle, parce que les calculs de toutes ces propriétés peuvent être remis en cause.

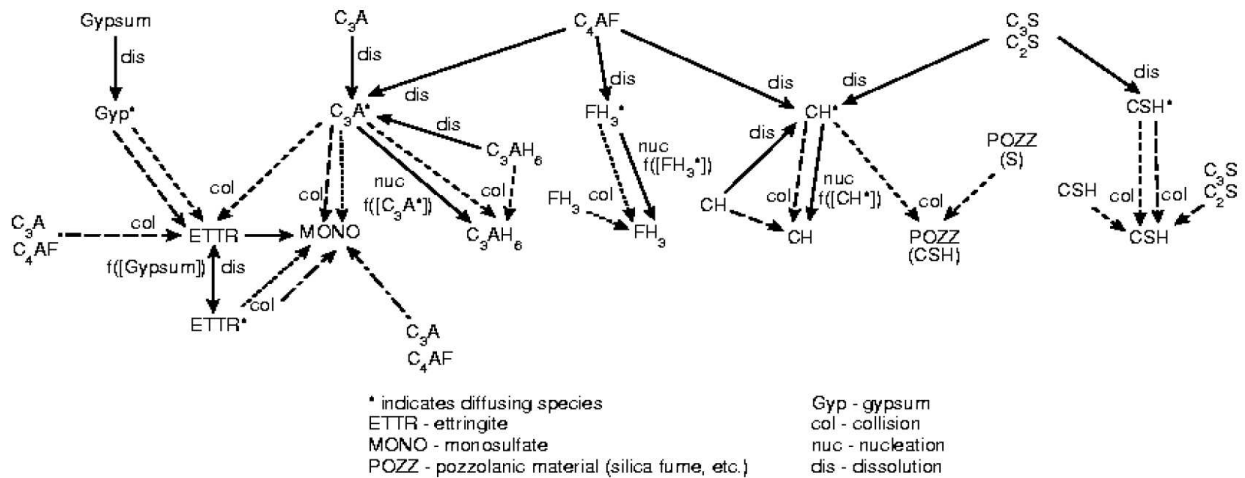


Figure III.6 : Diagramme de transition d'état pour CEMHYD3D [150]

L'approche discrète souffre de plusieurs imperfections une fois appliquée au ciment. Un des problèmes les plus importants dans cette approche résulte est celui de la taille du plus petit dispositif qui peut être représenté dans les calculs est limité par la taille du voxel et des dispositifs avec des tailles proches de celle du voxel sont représentés moins exactement. Cette imperfection a des implications importantes en ciment telle que la taille des voxels dans ce modèle est limitée à $1 \mu\text{m}$, le vrai ciment contient les particules qui ont seulement une fraction du micromètre de la taille.

Etant donné la gamme étendue des dimensions particulières en ciment, si la taille des voxels devait être réduite pour s'adapter à toutes les tailles actuelles des particules de ciment, tout le nombre d'éléments dans le système serait prohibitivement grand pour être analysé. En outre, pendant que la taille des pores capillaires en ciment descend à 10 nm , une grande partie des pore-dispositifs ne peut pas être représentée même avec ce grand nombre d'éléments.

Une des critiques principales de CEMHYD3D est celle en raison du cellulaire automate utilisé dans le modèle, très tôt dans l'hydratation, des particules de ciment se désagrègent dans les voxels simples et se "répandent" dans la microstructure. En raison des frontières de cet espace libre des particules de ciment restées et le système peut être comparé à un potage des voxels, tandis que des frontières distinctes des particules de ciment peuvent être clairement vues dans des micrographes (Fig III.7). Étant un modèle microstructural, l'arrangement relatif des phases dans la microstructure est une propriété qui devrait être préservée dans le modèle. Une autre critique du modèle est que les cellulaire automates utilisé empêche la conversion directe des étapes de simulation en temps, rendant nécessaire le calibrage empirique avec des expériences. En outre, alors que ce modèle essaye de simuler la diffusion de l'espèce dans la microstructure, la représentation correcte des mouvements ioniques n'est pas possible à 1 balance du μm .

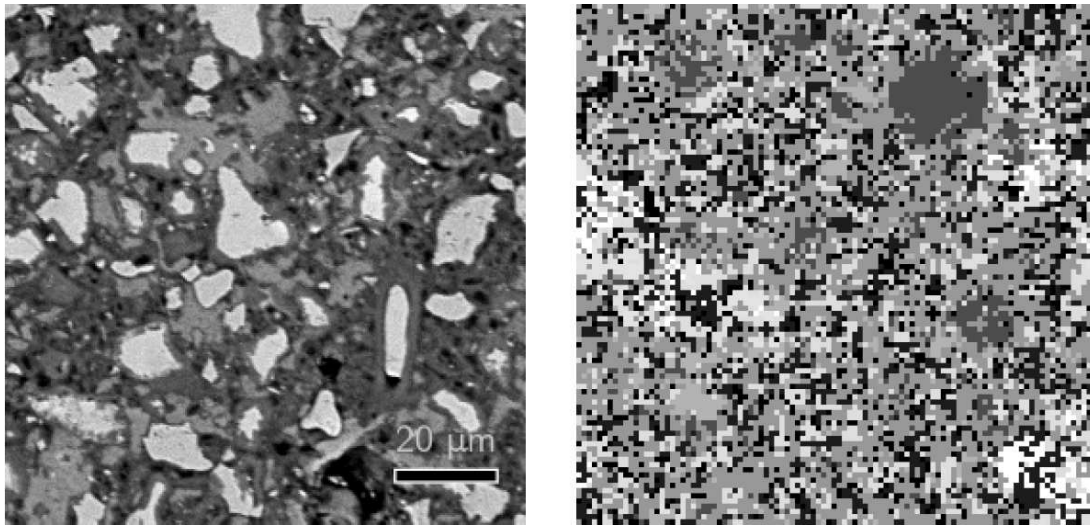


Figure III.7 : Comparaison d'une image de SEM (laissée) à une tranche de CEMHYD3D (droit) à la même résolution

Quand CEMHYD3D conçu était un développement important, mais son utilisation a été prolongée au delà de ses possibilités, se dirigeant vers le besoin de nouveau modèle microstructural qui peut prendre la connaissance récemment acquise en considération et faire l'utilisation appropriée de la puissance informatique actuellement disponible. Le wideuse de ce modèle montre également le manque de modèles faciles à utiliser dans le domaine du ciment.

III.2.3-DuCOM

Multi-mesure modèle, appelé DuCOM, pour modeler le béton a été développé à l'université de Tokyo [151] [152]. Ce modèle a été développé comme paquet d'élément fini visé prévoyant la longévité des structures basées sur des relations semi-empiriques reliant un grand nombre de paramètres de processus aux propriétés finales de la structure. Ce modèle simule les pore-tailles en ciment basé sur l'hydratation des cellules représentatives d'unité. Bien que ce modèle ne soit pas un modèle microstructural, son développement a été soutenu par un programme expérimental et analytique complet présentant des Co-relations intéressantes entre les paramètres de processus et les propriétés concrètes. Ce modèle accentue également la complexité et la construction en

béton fondamentale de processus et l'importance de la conception basée sur longévité en structures. Cependant, ce modèle dépend presque entièrement des relations empiriques qui ont été calibrées aux résultats expérimentaux. En outre, l'hydratation est simulée en utilisant une particule simple de ciment. La taille médiane de la distribution de dimension particulaire du ciment est employée comme taille pour cette particule.

III.2.4-HYMOSTRUC

En utilisant un vecteur d'approche semblable à celui employé par Jennings et Johnson plus tôt, un modèle microstructural simulant l'hydratations de ciment a été développé par van Breugel [153] [154]. Dans ce modèle, l'hydratation des particules équidistantes de ciment est suivie sur la base de la prétention que le taux de réaction d'une particule dépend seulement de la dimension particulaire et pas de son voisinage. Pendant que les particules réagissent les couches concentriques d'hydrates se forment autour des grains de ciment faisant se développer et se contacter des particules (Fig III.8). Dans ce modèle, la distribution de pore-tailles est modelée assumant une variation logarithmique présentée dans l'équation III.9

$$V_{por} = a \cdot \ln\left(\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (\text{Eq III.9})$$

Dans cette équation V_{por} est le volume de pore, Φ la taille du pore, Φ_0 la taille du plus petit pore fixé à $0.002 \mu\text{m}$, représentant la frontière entre les gel-pores et les pores - capillaire, et a est la constante de structure de pore qui dépend de la microstructure et a été obtenu expérimentalement.

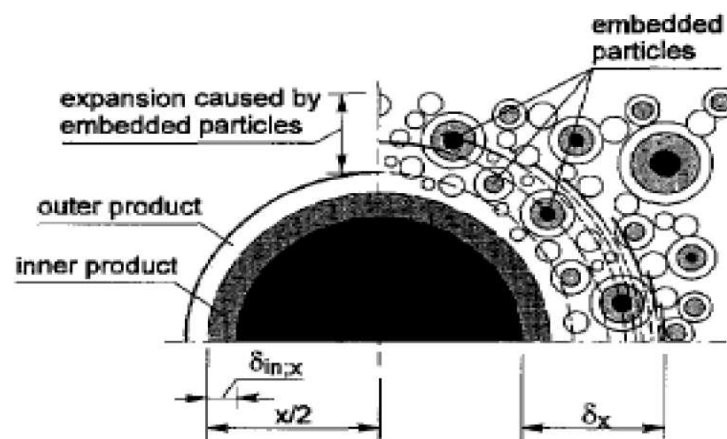


Figure III.8: Schémas d'hydratation dans HYMOSTRUC [153] ; l'hydratation est simulée à la croissance concentrique des particules

Le modèle a été modifié plus tard pour expliquer le stationnement aléatoire des particules remplaçant l'acceptation originale de l'espacement égal entre les particules [155]. Dans cette version prolongée du modèle, la constante de structure de pore a été déterminée par l'analyse des tranches bidimensionnelles à partir des simulations. En même temps, le modèle était prolongé pour le rétrécissement autogène calculateur basé sur la structure de pore en utilisant une combinaison de diverses équations empiriques et des pore-paramètres calculés à partir du modèle. Les détails de la façon dont ces paramètres ont été extraits à partir du modèle ne sont pas clairs.

Une autre méthode Pixel-basée pour analyser la taille des pores a été ajoutée au modèle [156]. Les auteurs de ce modèle ont noté que si l'hydratation de chaque particule individuelle dans le modèle devait être suivie le calcul deviendrait trop grand et long pour être effectué. Ainsi, seulement une approche statistique aux taux de réaction est employée supposant que les taux de réaction des particules dépendent seulement de la taille.

Puisque ce modèle ne fait aucun calcul des interactions ou ne recouvre pas entre les particules, l'information microstructurale n'est pas utilisée dans les simulations et l'état à n'importe quelle étape dans le calcul peut théoriquement être calculé directement à partir de l'état initial, probablement en utilisant seulement des équations semi-empiriques et sans employer l'information microstructurale disponible dans le modèle.

En outre, puisque le voisinage des particules n'est pas considéré pour le calcul des taux de réaction, bien que le progrès global de l'hydratation pour le système puisse être statistiquement justifié, l'information localisée au niveau des particules, qui est extrêmement importante pour les propriétés microstructurales telles que le pore connectivité, est perdue.

Une autre critique principale de ce modèle est que seulement un produit simple de réaction, celui qui se développe sur la surface des particules de ciment, est modélisé, mais pas de comptabilité pour la nucléation des produits dans l'espace pore. On croit que la nucléation dans l'espace pore n'a pas été soutenue dans l'intérêt de l'exécution des programmes. La formation du produit externe a pu être importante pour les propriétés microstructurales du ciment et limiter l'applicabilité de ce modèle. Puisque ce modèle traite la microstructure entière seulement d'un mode statistique, l'information localisée est perdue et ne peut pas être employée pour davantage d'analyse. Par exemple, l'analyse des pores et la connectivité dans ce modèle, pour ne pas mentionner le rétrécissement autogène, une tentative d'inventer l'information qui est perdue dans la première simplification de base faite dans le développement du modèle. Cette approche est donc adaptée à l'étude de l'évolution de la microstructure de ciment, ou n'importe quelle propriété affectée par la microstructure.

III.3- Modèle Intégré De Cinétique De Particules

Dans les années 90, le modèle intégré de cinétique de particules a été développé à EPFL par Navi et Pignat [157] [158] [159]. Ce modèle simule l'hydratation des particules sphériques de C_3S en utilisant l'approche de vecteur semblable à celle utilisée dans le modèle de Jennings et de Johnson plus tôt. Un des dispositifs importants de ce modèle est que, à la différence de HYMOSTRUC, il simule l'hydratation de chaque particule individuelle en utilisant les lois de cinétique qui dépendent non seulement de la taille de la particule, mais également du voisinage de chaque particule individuelle. Ce modèle soutient également la nucléation et la croissance des nouveaux noyaux dans l'espace des pores, loin des particules de ciment, au lieu de déposer le produit entier de réaction sur la surface des particules de ciment. C'est une représentation plus précise de la microstructure de ciment car la croissance des produits loin des particules de ciment est bien connue. Dans ce modèle, l'hydratation des particules de C_3S de réaction est simulée comme la croissance concentrique de C-S-H sur la surface des particules et un rétrécissant des noyaux. Le CH produit développe de nouveaux noyaux sphériques formés dans l'espace pore à un taux exponentiellement réducteur.

La réaction de différentes particules est simulée en utilisant trois régimes de réaction: régime de nucléation et de croissance, réaction de phase-frontière et réaction contrôlée par diffusion. Une équation typique d'Avrami a été employée pour le régime initial de nucléation et de croissance de la réaction. Dans la première étape, comme l'équation d'Avrami prévoit seulement le taux d'hydratation pour le système et les particules non

différentes, l'équation a été modifiée pour modeler le taux de changement des rayons de particules comme dans l'équation III.10 où r est le rayon de la particule, t est le temps et k et n sont des coefficients de l'équation d'Avrami (équation III.3).

$$\frac{dr}{dt} = -r n k t^{n-1} e^{-kt^n} \quad (\text{Eq III.10})$$

Dans la deuxième étape, une réaction de phase-frontière a été modelée, où le taux de réaction dépend de la superficie des particules. Dans la troisième phase de la réaction, le taux de consommation de matériel est inversement proportionnel à l'épaisseur des hydrates déposés sur la surface des particules de ciment. Tous les taux sont corrigés pour la superficie disponible de différentes particules. Il a été noté par les auteurs de ce modèle que le traitement unique de différentes particules est informatisé en utilisant l'approche de vecteur. Ceci s'avère être un obstacle important à modeler l'hydratation de ciment comme le nombre de particules a dû être limité à environ dix mille à cause des contraintes pratiques, alors qu'un échantillon de vrai ciment 100 de taille du μ m peut contenir des millions de particules.

Pour notre travail le modèle d'Avrami est le plus adapter a cause de la facilité de modèle et celui qui répond à la réaction globale.



PARTIE 2

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE



CHAPITRE IV

Partie Expérimentale



Notre travail expérimental a porté sur l'étude de la cinétique d'hydratation du ciment portland par microcalorimétrie. Ainsi, nous présentons ci-après les matériaux utilisés et le protocole expérimental suivi.

IV.1- Matériaux utilisés

Les échantillons du ciment portland sont préparés par co-broyage de la classe granulométrique [1,6 – 1,2mm] de différents matériaux minéraux dans un broyeur à boulets de laboratoire [160]. Les matériaux utilisés sont :

- le clinker.
- Le gypse.
- La pouzzolane.
- Le tuf.

Le clinker utilisé provient de la cimenterie de Meftah (société des ciments de la Mitidja) [161] Les Tableau IV.1 et IV.2 donnent respectivement la composition des oxydes et minéralogiques du clinker.

Tableau VI.1. Composition des oxydes du clinker

Oxydes	% (masse)
CaO	66,16
SiO_2	21,50
Al_2O_3	5,69
Fe_2O_3	3,28
MgO	1,96
Teneur en alcalin équivalent (NaO_2, K_2O)	1,12
Résidu Insoluble (RI)	1,36
Perte au feu (PF)	0,08
Chaux libre (CaO_L)	0,47

Tableau VI.2. Composition minéralogique du clinker (voir annexe 3)

Phase minéralogique	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
Fraction massique %	57,44	17,36	9,25	9,75

Le tuf est fourni par la cimenterie de Sour- El-Ghozlane, dont la composition en oxydes est donnée au tableau IV. 3

Tableau VI.3. Composition des oxydes du Tuf

Oxydes	% (masse)
<i>CaO</i>	20,02
<i>SiO₂</i>	40,84
<i>Al₂O₃</i>	9,75
<i>Fe₂O₃</i>	1,86
<i>MgO</i>	0,36
Teneur en alcalin équivalent (<i>NaO₂, K₂O</i>)	-
Perte au feu (<i>PF</i>)	20,90

Le gypse et la pouzzolane sont fournis respectivement par les cimenteries de Meftah et de Beni-Saf.

La composition en oxydes est donnée au tableau IV. 4

Tableau VI.4. Composition des oxydes de la pouzzolane

Oxydes	% (masse)
<i>CaO</i>	2,52
<i>SiO₂</i>	65,34
<i>Al₂O₃</i>	15,02
<i>Fe₂O₃</i>	2,95
<i>MgO</i>	-
Teneur en alcalin équivalent (<i>NaO₂, K₂O</i>)	1,70 2,21
Perte au feu (<i>PF</i>)	4,52

Plusieurs échantillons de ciments sont produits en fonction de la durée de broyage. Les ciments « Portland CEMI » (ciment pur sans ajout, constitué de clinker et de gypse) et les ciments « Portland composite CEMII » (ciments avec ajouts de tuf et de pouzzolane).

Ces derniers représentent une part importante du ciment fabriqué à travers le monde. Le tableau VI.5 donne les proportions des ajouts dans les ciments préparés.

Tableau IV. 5 Proportions des ajouts dans le ciment

Ciments	Proportions des ajouts
Ciment portland (Portland CEMI)	95% du clinker + 5% de gypse
Ciment portland composé 1 (Portland composite CEMII-1)	70% clinker + 5% gypse + 25% pouzzolane
Ciment portland composé 2 (Portland composite CEMII-2)	70% clinker + 5% gypse + 25% tuf

VI. 2 Mesure de la surface spécifique Blaine

Les opérations dites de broyage du ciment ont pour but d'accroître la réactivité du ciment, par augmentation de sa surface spécifique et par création de défauts de cristaux en surface de grains. Ce traitement développe les propriétés hydrauliques du ciment et lui confère ses propriétés rhéologiques. La surface spécifique Blaine d'un ciment portland ordinaire, d'une valeur supérieure ou égale à $300 \text{ cm}^2/\text{g}$ dans l'industrie du ciment, est une condition de première satisfaction pour la préparation du béton.

L'état de division d'un produit peut aussi être quantifié par la valeur de sa surface spécifique, c'est-à-dire par la valeur de la surface totale des grains contenus dans l'unité de masse de l'ensemble. Le perméabilimètre de Blaine utilisé est un appareil de norme ASTM C204 - AFNOR NF P15442 (figure IV.1) d'un maintien simple et rapide, très répandu dans l'industrie cimentière, permet d'accéder à cette grandeur. Le principe de mesure de la surface spécifique Blaine repose sur le fait que le temps, nécessaire pour faire traverser une couche de poudre par un volume d'air donné, est fonction de la surface totale des particules composant cette poudre. Le perméabilimètre de Blaine mesure la perméabilité à l'air d'une couche de poudre, tassée selon une procédure définie; l'air étant à la pression atmosphérique et à température connue. La détermination de la constante du perméabilimètre, nous a conduit à effectuer des essais préliminaires sur un échantillon de ciment étalon, de surface spécifique $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ [162].

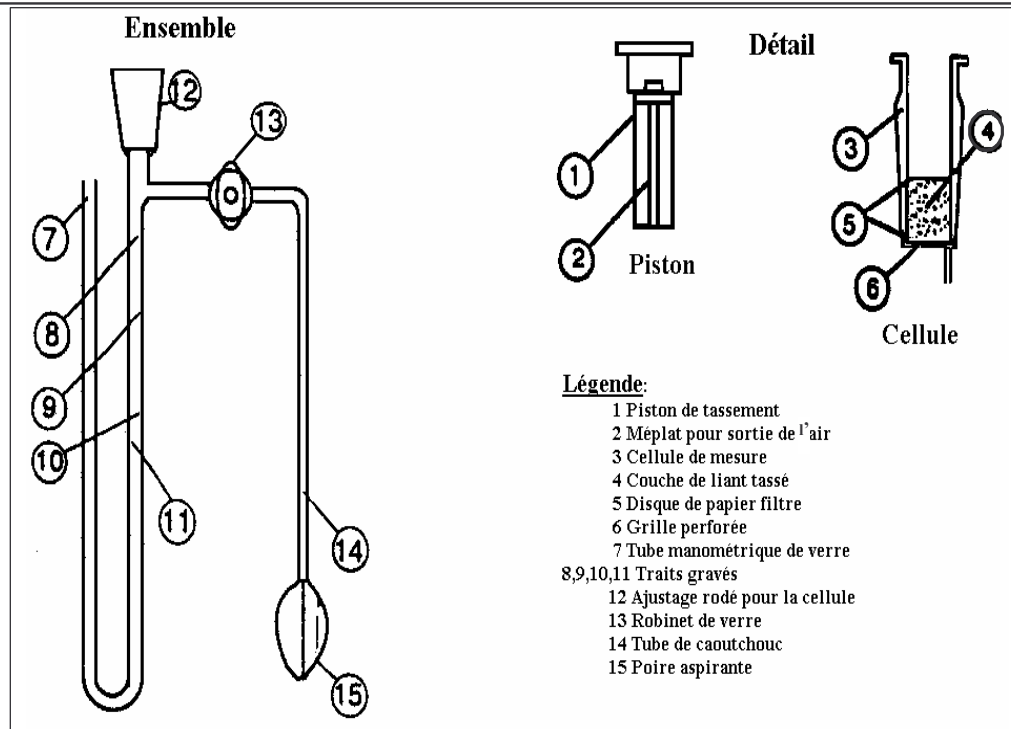


Figure IV.1 : Schéma du Perméabilimètre de Blaine

IV.3 Analyse micro calorimétrique

Le processus d'hydratation de ciment s'accompagne d'un dégagement de chaleur car les réactions chimiques des composants du ciment avec l'eau de gâchage sont exothermiques. La calorimétrie permet de mesurer ce dégagement de chaleur en fonction de temps ou de température selon le mode utilisé (soit adiabatique ou isotherme) et selon la taille des particules, la composition chimique, le rapport E/C et la température de l'échantillon analysé.

Le calorimètre est piloté par un ordinateur, ceci nous permet d'enregistrer le comportement de l'échantillon en fonction de la température ou de temps : les effets thermiques sont dans ces conditions caractérisés par des pics sur les thermogrammes, plus l'intensité de pic sera élevée plus la chaleur dégagée sera importante.

IV.3.1 Description de l'appareillage

La DSC est une technique qui permet de mesurer les variations d'enthalpie qui résultent des changements d'état d'un corps soumis à une variation de température. Ces changements sont mis en évidence à l'aide de différences de températures qui apparaissent entre le creuset contenant l'échantillon à étudier (Récipient témoin) et le creuset vide (Récipient de référence), au cours du chauffage. Le laboratoire est équipé d'une cellule de DSC de marque Pyris 6 de Perkin Elmer, qui permet de travailler dans une gamme de température allant de 123 à 998 K, avec une précision de $\pm 0,1$ K (figure IV.2). La cellule

de mesure de DSC est connectée à un PC pour l'acquisition automatique des données. Elle est purgée en continu avec de l'azote sec pendant toute la mesure.



Figure IV. 2 : DSC de marque Pyris 6 de Perkin Elmer

Arrivée du gaz sec : l'appareil pouvant être utilisé à basse température, il est indispensable d'éviter la condensation de l'humidité atmosphérique dans l'enceinte. Nous avons prévu à cet effet une arrivée d'un gaz inerte sec (Azote) à faible débit : 20 ml/min.

- Le dispositif est calibré pour la température et les valeurs de flux calorifique en utilisant le point de fusion et l'enthalpie de fusion de l'indium de grande pureté selon les procédures standard décrites dans le manuel d'utilisation. Les échantillons sous forme de films, de poudres, de fibres ou de composites sont placés dans des creusets (capsules en aluminium) de 3 mm de rayon, puis dans une cellule de mesure en platine ; ils doivent avoir une masse n'excédant pas 10 mg.

Ces échantillons sont pesés à $\pm 0,1$ mg sur une microbalance électronique de KERN & Sohn GmbH Type ABS 120-4 (Figure IV. 3). Chaque creuset est alors soudé à froid (mécaniquement scellé) à sa couverture en utilisant un scelleur de creuset mécanique avant son introduction dans la cellule du calorimètre. Après pesée, les creusets contenant les échantillons sont mis en place et l'appareil est programmé de manière à obtenir une vitesse de chauffe précise. Des thermocouples placés sous les creusets permettent de définir les variations de température entre le creuset de référence et celui de l'échantillon : les deux thermocouples sont reliés à un ordinateur, qui évalue la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence et la convertit en flux de chaleur.



Figure IV. 3 : Microbalance électronique et scelleur mécanique.

IV.3.2 Principe de mesure

Les deux récipients, témoin (contenant l'échantillon) et de référence (vide) se trouvent dans un four (Enceinte isotherme) chauffé avec une vitesse programmée (Figure IV. 4).

Le principe consiste à mesurer une différence de flux de chaleur entre la cellule de mesure et celle de référence à chaque température. Bien évidemment la cellule de référence ne doit pas présenter de transformations dans le domaine de température exploré.

Ainsi, lorsqu'une transformation se produit dans la cellule de mesure (transition ou fusion), le signal électrique est perturbé et on observe un pic représentatif de cette transformation. L'enregistrement du signal électrique en fonction du temps et de la température apparaît à l'écran du micro-ordinateur.

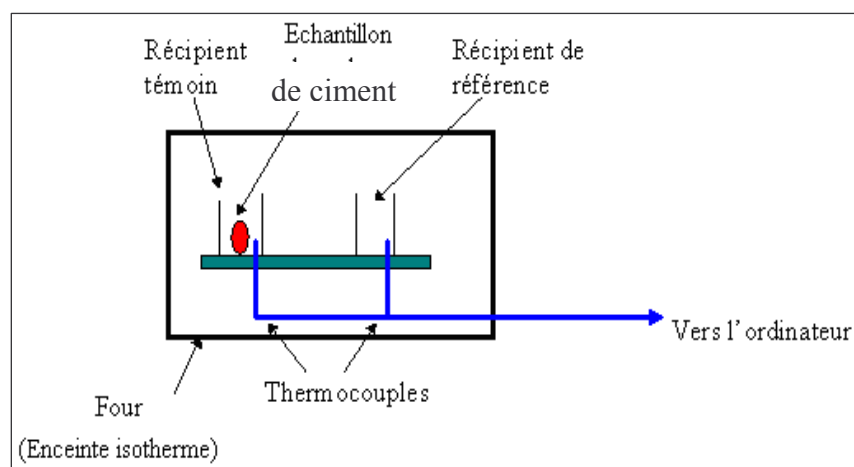


Figure IV. 4: Schéma du principe de la mesure.

La DSC est employée pour mesurer les propriétés thermiques en fonction de la température et une courbe de DSC (Figure IV. 5) offre l'information rapide sur tout le processus de mesure. Quand l'état stable est troublé par consommation de chaleur thermiquement activée dans l'échantillon, un pic apparaît dans la courbe du flux de chaleur mesuré. Les températures caractéristiques d'une courbe de DSC sont la température initiale du pic (T_i), la température du pic (T_p) et la température finale du pic (T_f) :

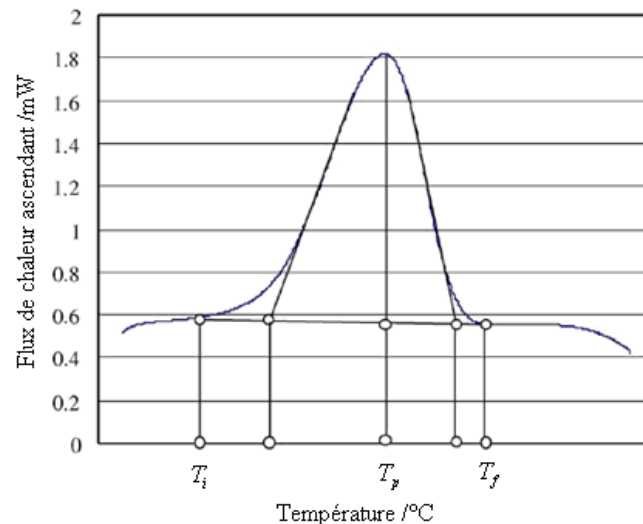


Figure IV. 5: Températures caractéristiques de la courbe de chauffage de DSC.

IV.3.3 Etalonnage

Avant toute mesure, le calorimètre doit être étalonné pour obtenir une échelle de température exacte. L'étalonnage s'effectue avec de l'Indium et du Zinc ayant une pureté de 99,999 %, de la manière suivante :

- Cinq à dix milligrammes sont pesés dans une capsule en aluminium à l'aide d'une microbalance et placée dans le bloc (ou enceinte) de mesure.
- On lance le programme de température avec une vitesse de chauffe donnée et on enregistre le thermogramme de fusion de l'étalon
- La ligne de base est tracée avant et après l'analyse.

Pour un travail précis, il est important de s'assurer que les vitesses de chauffe utilisées pour l'étalon et l'échantillon sont les mêmes afin que la résistance thermique reste constante.

IV.3.4 Préparation d'échantillons

Les échantillons de ciment portland de différentes finesses sont analysés à l'aide du calorimètre différentiel à balayage (DSC) décrit ci-dessus. On prélève 0.035 ml d'eau à l'aide d'une micropipette, et d'autre part on pèse 100 mg de ciment, on mélange les deux pendant une minute manuellement pour obtenir une pâte, en suite on met une quantité de la pâte dans une pastille d'aluminium de façon à ne pas dépasser 10 mg, et cela pour obtenir un rapport E/C =0,35

Nous avons choisi un rapport massique eau/ciment (E/C= 0.35) tel que la réaction de C_3S soit complète pour une pâte de ciment de type portland. Toutefois, pour une pâte gâchée avec un rapport E/C inférieur à 0,4, il n'y aura pas assez d'eau pour remplir entièrement les pores du gel et les pores capillaires seront vides. Ce phénomène appelé autodessiccation, ralentit et peut même parfois bloquer l'hydratation, ce rapport a été déterminé comme meilleur choix d'après des analyses sur une gamme de rapport entre [0,1 – 1] qui est effectué avec nos échantillons [163].

On a effectué des analyses dans une gamme de [1 – 10°C/min] et la vitesse de chauffe optimal pour nos échantillon a été à 5°C/min, à cette dernière on a observé un pic lisible qui situe entre 80 et 150 °C pour tous nos échantillons (voir annexe 4).

Le choix de 5°C/min pour une gamme de 20 à 250 °C à pour but d'avoir 1 heure d'hydratation pour étudier au moins la période dormante (c'est la période qui commande la cinétique d'hydratation) et la température élevé provoque la courte durée de prise.

Une fois notre échantillon est préparé, on le met dans l'appareil DSC, et on choisit notre programme de température avec une vitesse de chauffe 5°C/min dans une gamme de température de 20 à 250°C, on obtient ainsi des thermogrammes de flux thermique.

IV.4 Approche de calcul de la cinétique

Le flux thermique observé peut être identifié à la vitesse de réaction globale d'hydratation. Les courbes de dégagement de chaleur sont obtenues par intégration du flux thermique en fonction du temps.

IV.4.1 Degré d'hydratation

Le calcul du degré d'hydratation $\alpha(t)$ est basé sur la méthode de chaleur dégagée décrite au chapitre II, que nous rappelons ci-après :

$$Q(t) = \int_0^t \frac{dQ}{dt} \cdot dt \quad (\text{Eq IV.1})$$

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{\max}} \quad (\text{Eq IV.2})$$

$Q(t)$: Chaleur dégagée au temps t .

Q_{\max} : Chaleur totale dégagée après hydratation complète du ciment, calculée comme suit :

$$Q_{\max} (J) = 517M_{C3S} + 262M_{C2S} + 1144M_{C3A} + 418M_{C4AF} + 1166M_{CaO} + 850M_{MgO} \quad (\text{IV.3})$$

Les valeurs des chaleurs théoriques de chaque phase (571, 262, 1144, 418, 1166 et 850) sont calculées par Taylor (voir chapitre II)

M : masse hydraté en g pour chaque phase.

Le calcul donne pour un échantillon de 1 g de clinker seul, une chaleur totale dégagée de :

$$Q_{\max} = 511 \text{ J/g de clinker}$$

IV.4.2 Détermination des paramètres cinétiques

- la constante de vitesse K et l'ordre de la réaction n :

Les paramètres cinétiques k et n sont déterminés par le modèle d'Avrami, décrit au chapitre III.

La linéarisation de l'équation d'Avrami $-\ln(1-\alpha) = kt^n$, donne l'équation suivante :

$$\ln(-\ln(1-\alpha)) = n \ln k + n \ln t \quad (\text{Eq IV.4})$$

Ainsi, la représentation de $\ln(-\ln(1-\alpha)) = f(t)$ donne une droite de pente n et d'ordonnée à l'origine égale à $n \ln k$.

▪ **Energie d'activation**

L'équation d'Arrhenius permet de calculer l'influence de la température sur la vitesse de réaction.

L'équation d'Arrhenius modifiée sous la forme suivante (voir chapitre II), permet le calcul de l'énergie d'activation

$$\ln k = a - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{Eq IV.5})$$

Ea : L'énergie d'activation.

Un graphique des valeurs de $\ln k$ en fonction de $1/T$ donnera selon l'équation une droite dont la pente est égale à $-Ea/R$.

R : Constante des gaz parfait égale à 8,32 J/mol K

T : Température en K.



CHAPITRE V

Résultats et interprétations



Dans ce chapitre, nous allons présenter les principaux résultats obtenus et leur interprétation. Dans une première partie, la cinétique de broyage du ciment est analysée et l'effet des ajouts sur ce processus est mis en évidence. Ensuite, la cinétique de la réaction d'hydratation des ciments composés obtenus est déterminée, tout en précisant l'influence de la finesse du ciment ainsi que la nature des ajouts.

V.1 Cinétique de broyage du ciment Portland

V.1.1 Finesse produite et durée de broyage

L'évolution de la finesse Blaine du ciment Portland sans ajout en fonction du temps est représentée en figure V.1. La surface spécifique augmente rapidement au début de broyage (jusqu'à 90min) pour atteindre une finesse de l'ordre de $3500\text{cm}^2/\text{g}$. Ensuite, au fur et à mesure que le processus de broyage continue, l'intensité énergétique augmente et la production de surfaces diminue. Cette diminution peut être alors interprétée par l'accumulation de fines particules, pouvant conduire à des forces de Van Der Waals très importantes et engendrer ainsi un effet d'amortissement des chocs en entourant les grosses particules et favoriser ainsi le colmatage des boulets. D'où une forte résistance à l'augmentation de la surface spécifique dans les derniers instants de broyage; en conséquence l'apport énergétique sera principalement dissipé en chaleur.

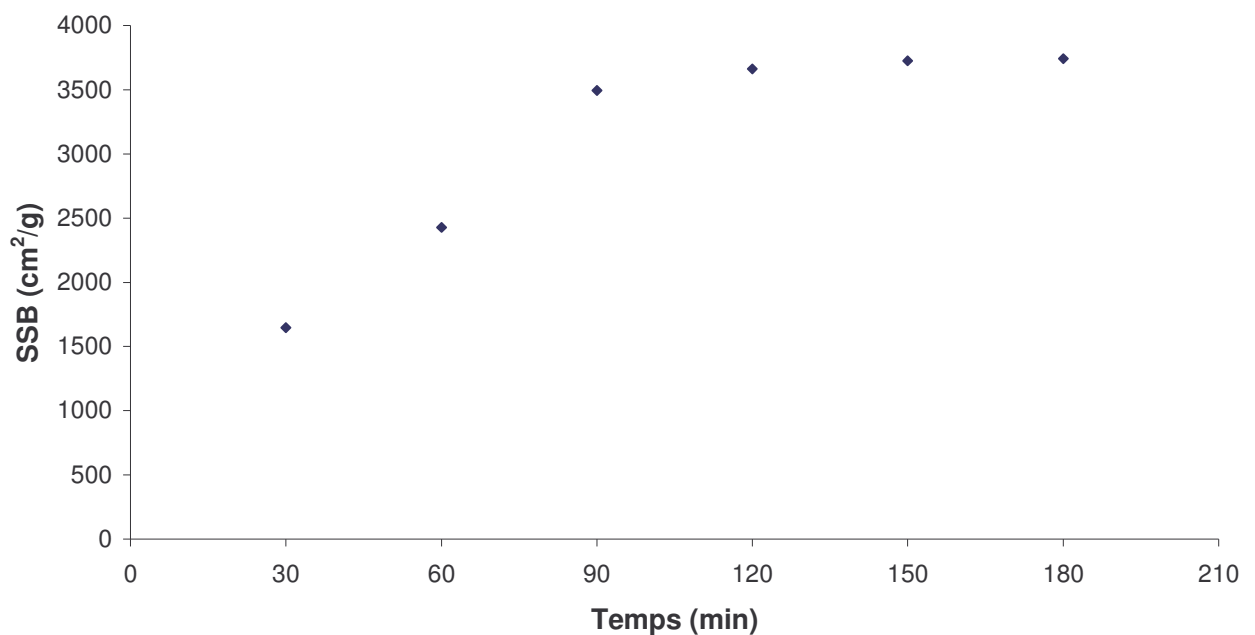


Figure V.1 : Evolution de la finesse Blaine de ciment portland en fonction du temps de broyage.

V.1.2 Influence des ajouts

L'évolution de la finesse Blaine du ciment portland composé en fonction de la durée de broyage, pour un taux d'ajout de 25% tuf et 25% pouzzolane est représentée respectivement en figures V.2 et V.3. Cette représentation montre clairement que le co-broyage du ciment portland avec ces ajouts minéraux participe à l'amélioration du processus de broyage et par conséquent au rendement énergétique de fragmentation. En effet, après 1h de broyage la surface spécifique de ces ciments est de 3482 et 2767 cm^2/g pour les ajouts tuf et pouzzolane, contre 2428 cm^2/g pour le ciment sans ajout. Ensuite, après 2h cette surface passe respectivement jusqu'à 4517 et 3917 cm^2/g pour les ciments CEM II, contre 3662 cm^2/g pour le ciment CEM I. Etant donnée, la grande dureté du clinker devant celles du tuf et de la pouzzolane (matériaux tendres), ceci peut être expliqué que les particules de ces matériaux minéraux pouzzolaniques, sont broyées non seulement par les forces d'impact des boulets, mais aussi par leur interaction avec celles du clinker. Ce qui conduit à une importante quantité des fines du ciment co-broyé. De plus, le broyage du ciment avec le tuf est meilleur que celui du ciment avec la pouzzolane. Ceci peut être interprété par la faible broyabilité du tuf par rapport à la pouzzolane. D'autre part, on constate qu'au delà d'une durée de 150 min, cette amélioration n'est pas significative. Elle est peut être due à la quantité de l'ajout (25%) incorporé au ciment.

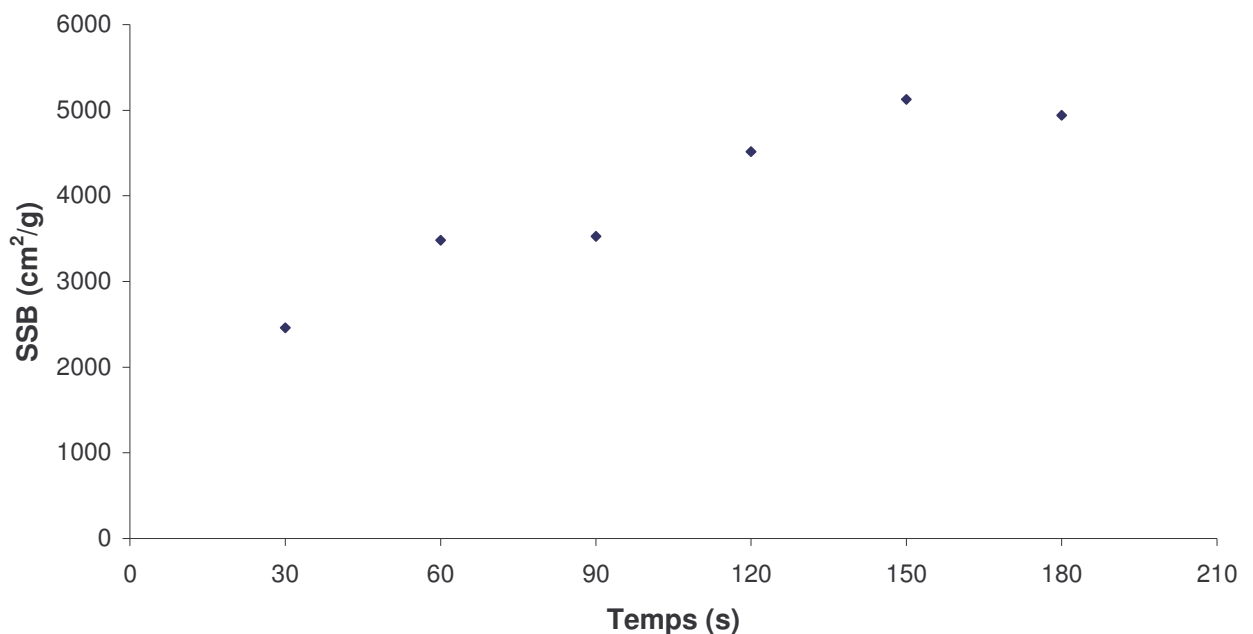


Figure V.2 : Evolution de la finesse Blaine de ciment portland composés aux tufs en fonction du temps de broyage

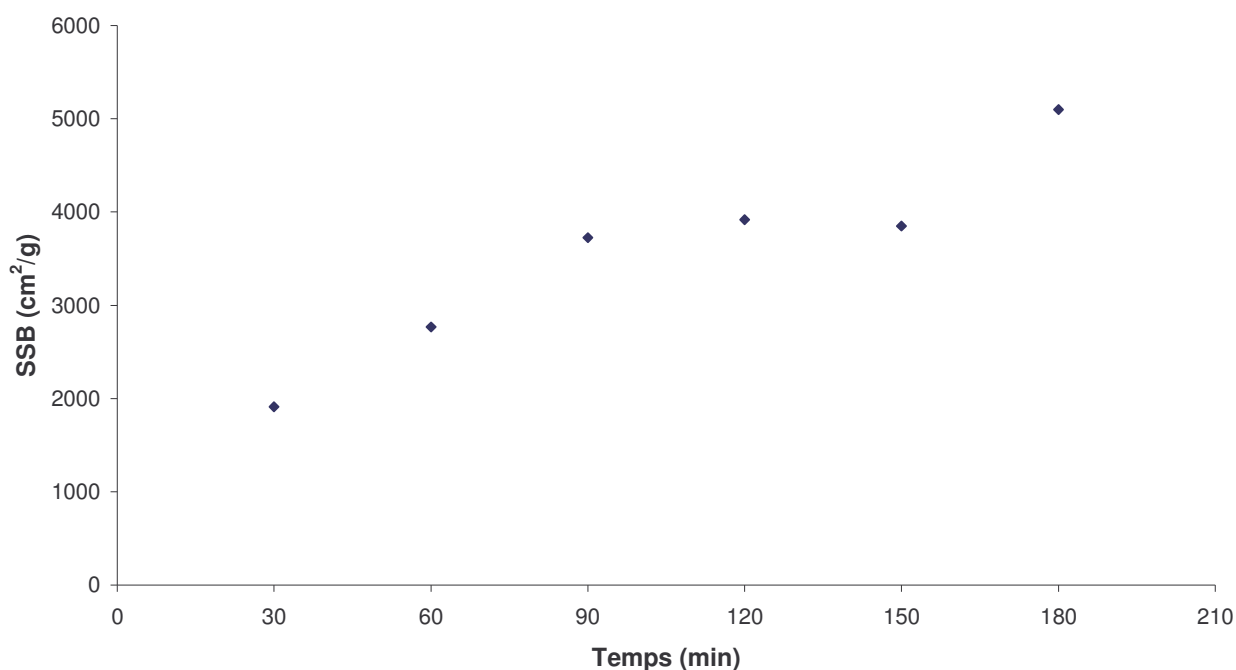


Figure V.3 : Evolution de la finesse Blaine de ciment portland composés aux pouzzolanes en fonction du temps de broyage

V.2 Finesse Blaine et chaleur d'hydratation

L'influence de la surface spécifique Blaine (SSB) sur la chaleur d'hydratation (ΔH_R) du ciment portland est mise en évidence par les tableaux V.1, V.2 et V.3. Les valeurs des chaleurs de réaction d'hydratation sont déduites à partir des analyses calorimétriques données en annexe. On constate que quel soit le ciment utilisé, la chaleur d'hydratation augmente avec la finesse Blaine. Plus la finesse de mouture est grande, plus la vitesse des réactions d'hydratation est élevée et plus les résistances mécaniques à un âge jeune sont grandes. En outre, la finesse de mouture influence la plasticité et la cohésion de la pâte de ciment à l'état frais, ainsi que son pouvoir de rétention d'eau.

Tableau V.1. ΔH_R et SSB pour le ciment portland sans ajout

Ciment Portland sans ajout	SSB (cm ² /g)	ΔH_R (J/g)
1	1646	172,404
2	2428	255,878
3	3495	313,671
4	3662	324,232
5	3726	328,235
6	3742	351,326

Tableau V.2. ΔH_R et SSB pour le ciment portland composé au tuf

Ciment Portland avec ajout tuf	SSB (cm ² /g)	ΔH_R (J/g)
1	2460	235,025
2	3482	273,378
3	3526	320,601
4	4517	358,395
5	5128	362,290
6	4940	364,972

Tableau V.3. ΔH_R et SSB pour le ciment portland composé à la pouzzolane

Ciment Portland avec ajout pouzzolane	SSB (cm ² /g)	ΔH_R (J/g)
1	1913	214,277
2	2767	259,215
3	3726	280,627
4	3917	288,412
5	3850	376,044
6	5100	398,976

V.3 Chaleur maximale d'hydratation Q_{Max}

La quantité de chaleur maximale dégagée Q_{Max} est déterminée par l'intégration de toute la courbe d'évolution du flux de chaleur en fonction du temps. Les tableaux V.4, V.5 et V.6 donnent les valeurs de ces chaleurs pour les différents échantillons. La valeur de la chaleur totale dégagée augmente avec la finesse Blaine ; de plus on constate Q_{Max} dégagé pour le ciment portland sans ajout est plus grande que celle du ciment avec ajout. La réaction d'hydratation étant étroitement liée aux réactions des phases minéralogiques du clinker, leur diminution dans le ciment composé entraîne nécessairement un moindre dégagement de chaleur.

Tableau V.4. Q_{Max} Pour le ciment portland sans ajout

Ciment Portland sans ajout	Q_{Max} en mJ	m_e	Q_{Max} (J/g)
1	2433,67	7,0	347,62
2	2125,01	6,0	354,17
3	2811,88	7,2	390,54
4	4216,74	9,3	453,41
5	3459,88	7,4	467,55
6	3904,443	8,1	482,03

Tableau V.5. Q_{Max} Pour le ciment portland composé au tuf

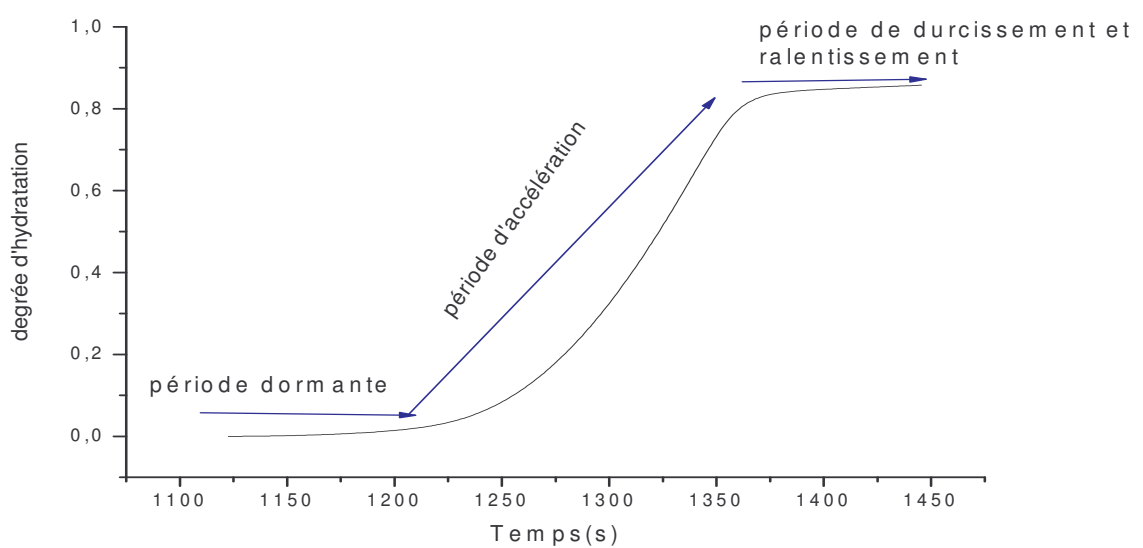
Ciment Portland avec ajout tuf	Q_{Max} en mJ	m_e	Q_{Max} (J/g)
1	2186,03	7,8	280,26
2	2354,75	7,9	298,07
3	2534,91	7,0	352,13
4	3254,75	8,4	387,47
5	2219,06	5,6	396,26
6	3069,97	7,5	409,33

Tableau V.6. Q_{Max} Pour le ciment portland composé à la pouzzolane

Ciment Portland avec ajout pouzzolane	Q_{Max} en mJ	m_e (mg)	Q_{Max} (J/g)
1	1575,30	6,0	262,55
2	2549,62	8,8	289,73
3	2619,22	8,7	301,06
4	2315,18	7,0	330,74
5	3090,92	7,6	406,70
6	3291,60	7,8	422,00

V.4 Degré d'hydratation du ciment en fonction du temps

L'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour les trois types de ciment est illustrée en figures V.4, V.5 et V.6. Trois différents échantillons de ciment sont pris comme exemples.

**Figure V.4 : Degré d'hydratation du ciment portland N° 6 en fonction du temps**

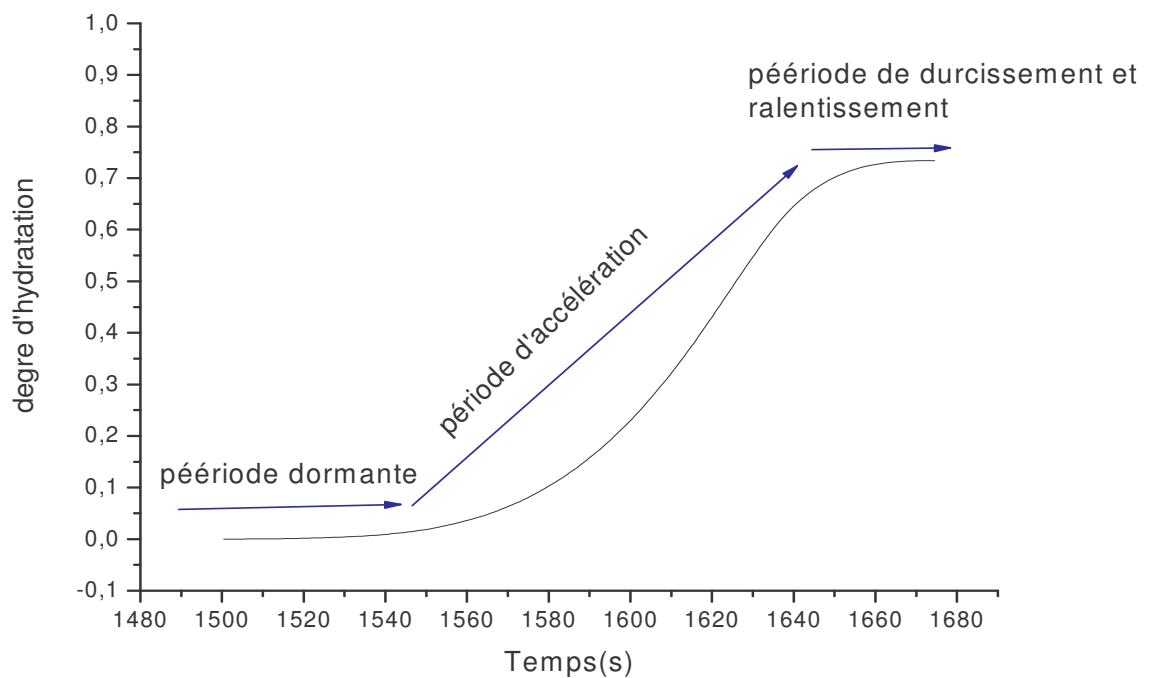


Figure V.5 : Degré d'hydratation du ciment composé à la pouzzolane N°6 en fonction du temps

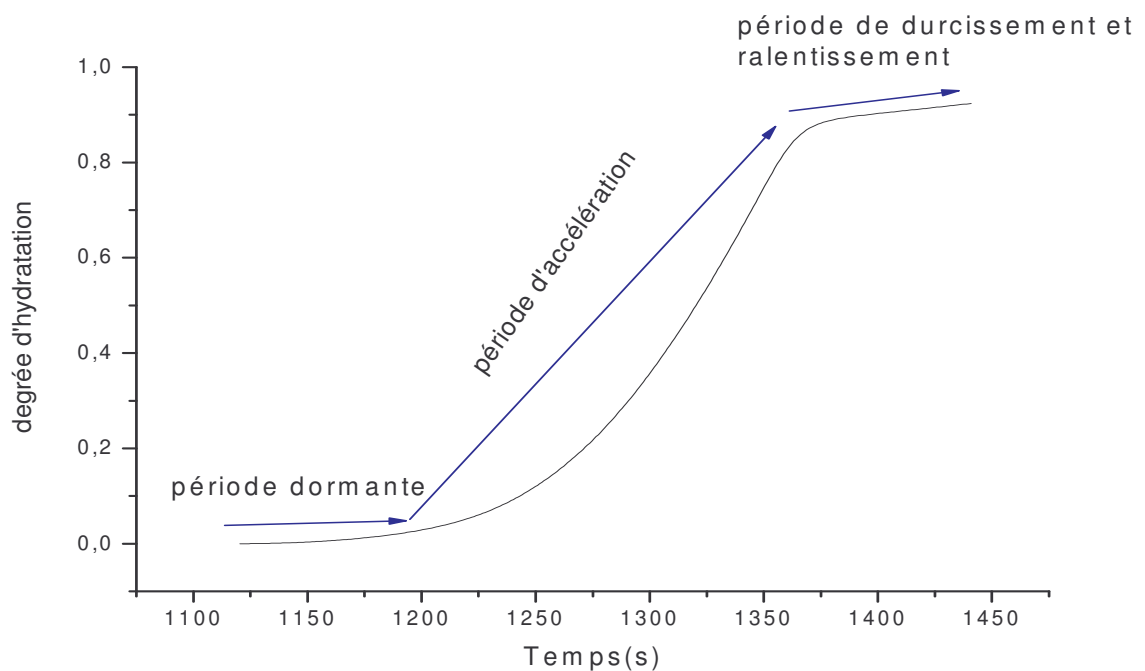


Figure V.6. Degré d'hydratation du ciment composé au tuf N°6 en fonction du temps

Le degré d'hydratation augmente au cours de temps jusqu'à la réaction totale d'hydratation. De ce fait on observe trois paliers pour les trois types de ciment :

- 1^{ère} palier : on observe un faible degré d'hydratation qui se traduit par la dissolution des espèces ioniques et la formation d'hydrates qui démarrent immédiatement après le contact du ciment avec l'eau. Les hydrates se forment sur ou près de la surface, réduisant ainsi le degré d'hydratation des phases principales du ciment. Les ions silicates et aluminates entrent également dans la phase liquide, bien que leur concentration reste très faible. Cette période est la période dormante.
- 2^{ème} palier : on observe une augmentation importante du degré d'hydratation pour une courte durée qui se traduit par la décomposition progressive d'une couche protectrice C-S-H, c'est la période d'accélération.
- 3^{ème} palier : on observe un ralentissement du degré d'hydratation (degré d'hydratation presque constant) ce ralentissement est traduit par le recouvrement des grains de ciment par une couche d'hydrate de plus en plus épaisse qui ralentit l'hydratation graduellement, c'est la période de durcissement et ralentissement

Les valeurs de degré d'hydratation pour chaque type de ciment sont regroupées dans les tableaux V.7, V.8 et V.9. (voir annexe 5)

Tableau V.7. Taux d'hydratation pour le ciment portland sans ajout

Ciment Portland sans ajout	SSB (cm ² /g)	α_{\max}
1	1646	0,28
2	2428	0,46
3	3495	0,48
4	3662	0,67
5	3726	0,73
6	3742	0,86

Tableau V.8. Taux d'hydratation pour le ciment portland avec ajout de tuf

Ciment Portland avec ajout tuf	SSB (cm ² /g)	α_{\max}
1	2460	0,71
2	3482	0,76
3	3526	0,77
4	4517	0,79
5	5128	0,85
6	4940	0,92

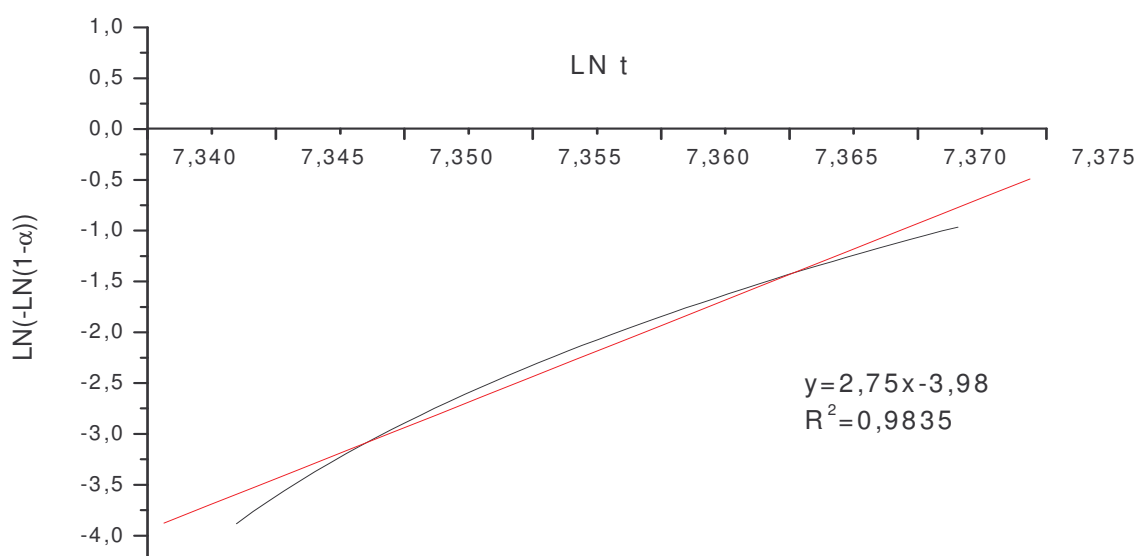
Tableau V.9. Taux d'hydratation pour le ciment portland avec ajout de pouzzolane

Ciment Portland avec ajout pouzzolane	SSB (cm ² /g)	α_{\max}
1	1913	0,63
2	2767	0,73
3	3726	0,74
4	3917	0,76
5	3850	0,86
6	5100	0,92

Les résultats montrent que le taux d'hydratation de ciment portland en présence d'ajout est mieux que le ciment portland sans ajout et plus la finesse Blaine augmente plus le taux d'hydratation augmente .

V.5 Ajustement du modèle d'Avrami

Comme décrit au chapitre IV, les Figures V.7, V.8 et V.9 donnent des exemples d'ajustement du modèle d'Avrami pour un ciment sans ajout et avec ajouts (les autres représentations sont données en annexe 4). On remarque que la valeur de n déduite est égale à 3 pour le ciment sans ajout et à 2 pour les ciments portland avec ajouts. En conséquence, le modèle d'Avrami sera appliqué pour le ciment portland sans ajout et le modèle de Tenoutasse pour les ciments portland avec ajouts (Voir chapitre III). L'ensemble des valeurs de n sont données aux tableaux V.10, V.11 et V.12 (voir annexe 6)

**Figure V.7 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°2**

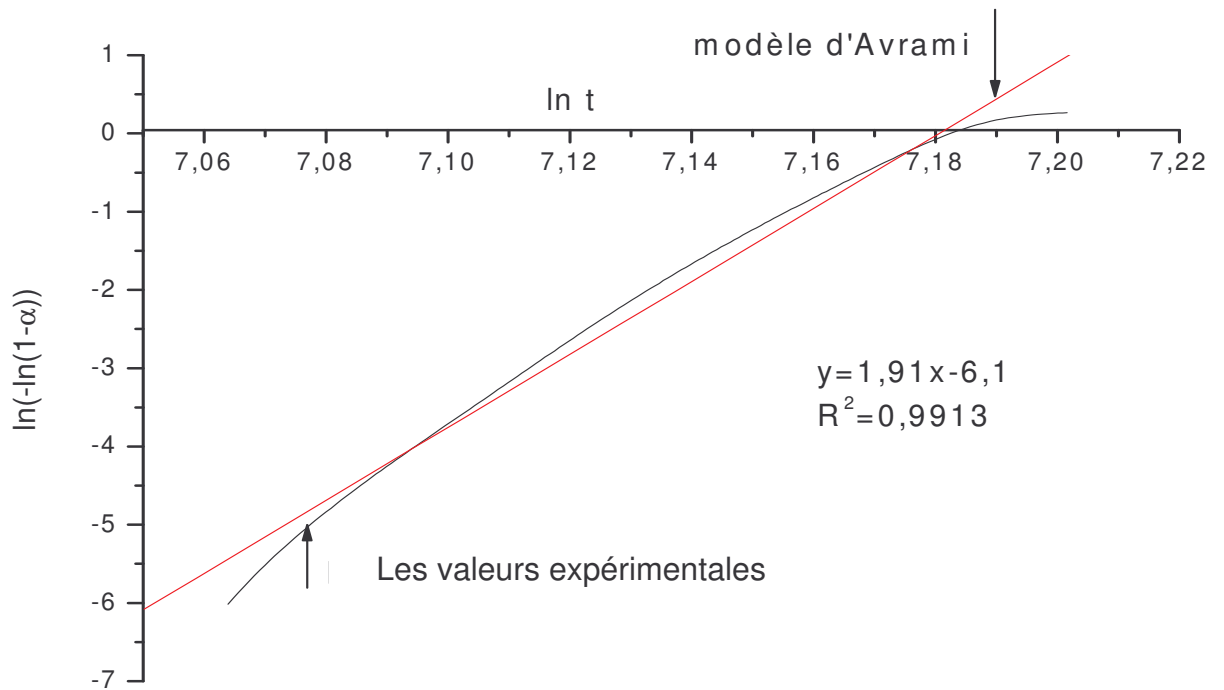


Figure V.8 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°2

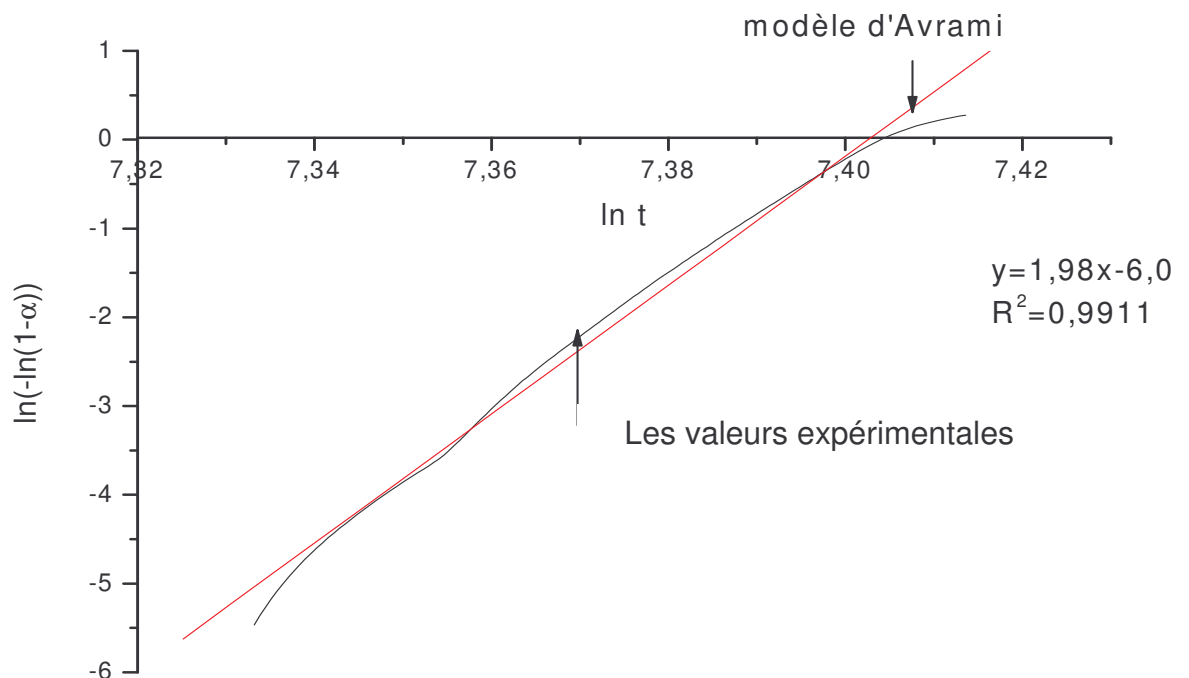


Figure V.9 : ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°2

Tableau V.10. Les valeurs des paramètres cinétiques de ciment portland sans ajouts

Ciment Portland sans ajout	n	k_{moy}	R^2	Equation d'ajustement d'Avrami
1	2,83	$2,46 \cdot 10^{-4}$	0,9832	$2,83x - 4,60$
2	2,75	$3,06 \cdot 10^{-4}$	0,9835	$2,75x - 3,98$
3	3,17	$3,28 \cdot 10^{-4}$	0,9943	$3,17x - 4,25$
4	2,53	$4,50 \cdot 10^{-4}$	0,9864	$2,53x - 6,5$
5	2,98	$4,57 \cdot 10^{-4}$	0,9887	$2,98x - 5,48$
6	3,29	$4,96 \cdot 10^{-4}$	0,9876	$3,29x - 6,05$

Tableau V.11. Les valeurs des paramètres cinétiques de ciment portland avec ajouts de tufs

Ciment Portland avec ajout tuf	n	k_{moy}	R^2	Equation d'ajustement d'Avrami
1	1,87	$3,13 \cdot 10^{-4}$	0,9623	$1,87x - 5,30$
2	1,98	$3,23 \cdot 10^{-4}$	0,9911	$1,98x - 6,0$
3	2,02	$3,75 \cdot 10^{-4}$	0,9911	$2,02x - 4,75$
4	2,12	$4,03 \cdot 10^{-4}$	0,9838	$2,12x - 6,53$
5	1,85	$4,95 \cdot 10^{-4}$	0,9797	$1,85x - 9,03$
6	2,23	$5,04 \cdot 10^{-4}$	0,9958	$2,23x - 5,25$

Tableau V.12. Les valeurs des paramètres cinétiques de ciment portland avec ajouts pouzzolane

Ciment Portland avec ajout pouzzolane	n	k_{moy}	R^2	Equation d'ajustement d'Avrami
1	2,16	$2,80 \cdot 10^{-4}$	0,9917	$2,16x - 5,50$
2	1,91	$3,83 \cdot 10^{-4}$	0,9913	$1,91x - 6,10$
3	2,03	$4,34 \cdot 10^{-4}$	0,9829	$2,03x - 5,10$
4	2,32	$4,36 \cdot 10^{-4}$	0,9765	$2,32x - 4,70$
5	2,52	$5,90 \cdot 10^{-4}$	0,8418	$2,52x - 4,20$
6	2,27	$6,62 \cdot 10^{-4}$	0,9731	$2,27x - 6,10$

V.6 Détermination de l'énergie d'activation apparente

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour les trois types de ciment sont regroupées dans les tableaux V.13, V.14 et V.15 (voir annexe 7)

Tableau V.13 : les valeurs d' E_a pour le ciment portland sans ajout

Ciment Portland sans ajout	E_a (KJ/mol)
1	14,11
2	18,81
3	21,35
4	30,15
5	45,10
6	46,07

Tableau V.14 : les valeurs d' E_a pour le ciment portland avec ajout tufs

Ciment Portland avec ajout tuf	E_a (KJ/mol)
1	25,03
2	26,42
3	30,37
4	31,56
5	53,03
6	99,79

Tableau V.14 : les valeurs d' E_a pour le ciment portland avec ajout pouzzolane

Ciment Portland avec ajout pouzzolane	E_a (KJ/mol)
1	22,21
2	27,06
3	39,00
4	41,93
5	42,60
6	60,83

Le calcul de l'énergie d'activation apparente montre que l' E_a dégagée par le ciment portland avec ajout est plus importante que celle dégagée par le ciment portland sans ajout. De plus, l' E_a dégagée par le ciment portland avec ajout tuf est plus grande que celle avec ajout pouzzolane.

Plus SSB augmente plus l' E_a augmente plus la maturité du béton augmente et le ciment en présence de tuf est plus performant qu'en présence de pouzzolane c.-à-d. que la résistance mécanique de béton en présence de tuf est plus grande qu'en présence de pouzzolane.



CONCLUSION GÉNÉRALE



Conclusion:

Notre travail en but d'avoir la possibilité de déterminer les paramètres cinétiques en utilisant des modèles cinétique d'hydratation de ciment par la méthode calorimétrique.

Nous avons choisi un rapport massique eau/ciment ($E/C = 0.35$) tel que la réaction de C_3S soit complète pour une pâte de ciment de type portland. Toutefois, pour une pâte gâchée avec un rapport E/C inférieur à 0,4, il n'y aura pas assez d'eau pour remplir entièrement les pores du gel et les pores capillaires seront vides. Ce phénomène appelé autodesiccation, ralentit et peut même parfois bloquer l'hydratation.

Dans les conditions semi adiabatique et pour une gamme de température entre 20 à 250°C et une vitesse de chauffe de 5°C/min on peut conclure que :

- pour la finesse de mouture plus le temps de broyage augmente plus la finesse augmente et qu'en présence des ajouts tuf et pouzzolane la finesse Blaine est de 3482 et 2767 cm^2/g respectivement, contre pour le ciment sans ajout est de 2428 cm^2/g après 1h seulement. Ensuite, après 2h cette surface passe respectivement jusqu'à 4517 et 3917 cm^2/g pour les ciments avec ajout, contre 3662 cm^2/g pour le ciment sans ajout ; donc les ajouts facilitant et diminuant le temps de broyage de clinker.
- La surface spécifique du ciment, directement liée à sa granulométrie, est également un facteur d'influence important. Plus cette surface est importante, plus le ciment sera réactif, c.-à-d. plus le ciment est fin, plus sa surface spécifique est grande, ce qui permettra alors d'augmenter sa réaction avec l'eau qui nous donnerons un ΔH_R plus élevée. Même observation est obtenue par Bentz et Knudsen [78][79] .
- Le taux d'hydratation est un paramètre important pour décrire la cinétique d'hydratation, c'est le paramètre clé pour déterminer les différentes périodes et mécanisme de la réaction, dans notre cas on a pu distinguer les trois périodes importante : la période initial (dormante), la période d'accélération et la période de prise et durcissement.

- Par l'énergie d'activation on peut déduire la nature de notre béton et leur résistance aux cours d'hydratation, C'est le paramètre clé lors de l'application du concept de maturité ; plus la température augmente plus E_a augmente plus la prise est courte plus la finesse est grande plus l'enthalpie de réaction est élevée. Même résultat observé par CHAID et al [103].
- L'utilisation de tuf comme ajouts confère au béton ces résistances mécaniques selon l'énergie dégagée par le ciment portland avec ajout de tufs comparaison avec ciment à la pouzzolane.
- On peut conclure que la finesse Blaine et les ajouts ont une grande influence sur l'hydratation de ciment.

Perspectives:

Ce travail ouvre différentes perspectives, sur l'étude de l'hydratation des pâtes de ciment composés, mais aussi sur l'influence de certains ajouts sur le comportement et la granulométrie du ciment portland.

Pour ce qui concerne le ciment les perspectives sont:

- l'influence de la mouture de finesse sur l'hydratation de ciment portland.
- Comme l'identification des composés qui ont réagit lors de l'hydratation du ciment portland et des ciments composés aux ajouts s'avère très difficile, car ils régissent simultanément, il serait intéressant d'étudier chaque composé séparément pour connaître la chaleur d'hydratation de chaque composé.

- Il est important de connaître l'influence du rapport eau /ciment combiné aux différents ajouts sur les produits d'hydratation de ciment.
- Le plus important c'est d'étudier l'influence de certains paramètres tels que les % des ajouts, le rapport E/C, la composition minéralogique sur la cinétique d'hydratation du ciment portland.



*RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES*



- [1] D. MOORE. The Roman Pantheon: The Triumph of Concrete. (1995)
- [2] STANLEY C.C. Highlights in the history of concrete, Slough (Angleterre), Cement and Concretes association, (1980). 44p
- [3] NOGUES Guillaume, JEUNE Mondestin, Technique de construction 2003/2004
- [4] ZEGHICHI L., Etude des liants et des bétons à base d'alcalis et ciment au laitier. Thèse de magistère, Université de Biskra, (1998).
- [5] RUCAL KHELIFA. Influence des ciments à base d'ajouts minéraux locaux sur les propriétés mécanique des mortiers et des bétons. Université Mentouri de Constantine.
- [6] J.P.GAGON « influence d'un superplastifiant sur l'énergie d'activation lors de l'hydratation d'un coulis de ciment ». thèse M.Sc. Sherbrooke, Québec Canada (1996)
- [7] AROUDJ KARIMA. Influence des fumés de silice sur l'évolution de l'hydratation des pâtes de chaux ou de Ciment Portland Thèse de magister. (2001)
- [8] LOIS VICAT, livre de technologie du béton. (1889).
- [9] S. J. PREECE, J. BILLINGHAM and A. C. KING. *Journal of Engineering Mathematics* 40: 43–58, (2001).
- [10] VALLEE F. Durabilité des composites polymères/ciment : Application au cas des enduits minces sur isolants » *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble. (1999).
- [11] ACKER P. Comportement mécanique du béton : apport de l'approche physicochimique ; *Rapport de recherche LPC N° 152*. Laboratoire Centrale des ponts et Chaussées. (1988)
- [12] TONG Y., TU H., FEI L. « Comparaison between the hydration processes of tricalcium silicate and beta-dicalcium silicate » *Cement and Concrete Research*, 21, pp. 509-514. (1991).
- [13] TAYLOR H. F. W. « Cement Chemistry » *Academic Press*, pp. 475. (1990).
- [14] D.L.RAYMENT et A.J.MAJUMDAR. *Cem.Concr.Res.*12, 753 ,1(1982).
- [15] D.L.RAYMENT et E.E.LACHOWSI. *Cem.Concr.Res.*14, 43, (1984).
- [16] H.F.W.TAYLOR et D.E.NEWBURY. *Cem.Concr.Res.* 14, 565, (1984)
- [17] H.UCHIKAWA, S.UCHIDA et S.HANEHARA. *II Cemento* 84, 117 (1987)
- [18] H.F.W.TAYLOR. *J. Educ. Modules. Mater. Sci. Eng.* 3, 429 (1981)
- [19] H.N STEIN et J. STEVELS .*J. Appl. Chem.*14, 338 (1964)
- [20] TAYLOR H. F. W. (1997) « Cement Chemistry » *New York*, Telford.
- [21] LÖCHER F., RICHARTZ W., SPRUNG S. « Studies on the behavior of C₃A in the early stages of cement hydration » *Seminar on the reaction of aluminates during the setting of cement*, Eindhoven the Netherlands. Ed. Cembureau. (1977)
- [22] ANDREEVA E., SANZHAASUREN R. « Investigation of the processes of chemical interaction on aqueous suspension of tetracalcium aluminoferrite in the presence of gypsum dihydrate » *Colloid J. USSR*, 39, pp. 197-202. (1977)

- [23] FUKUHARA M., GOTO S., ASAGE K., DAIMON M., KONDO R. « Mechanism and kinetics of C₄AF hydration » *Cement and Concrete Research*, 11, pp. 407-414. (1977)
- [24] TAYLOR H. F. W. « Cement chemistry » *New York*, Telford. (1997)
- [25] C. JOLICOEUR et M.-A. SIMARD. *Cem. Concr. Comp.* 20, 87 (1998)
- [26] P.L.PRATT. et H.M.JENNINGS. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 11, 123 (1981)
- [27] STEIN H.N., *Thermodynamic considerations on the hydration mechanisms of Ca₃SiO₅ and Ca₃Al₂O*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 2, 1972, pp.167-177
- [28] KONDO R. AND UEDA S., *Kinetics of hydration of cements*, Proceedings of the 5th international symposium on chemistry of cement, Tokyo, , pp.203-248M (1968)
- [29] POMMERSHEIM J.M. AND CLIFTON J.R., *Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 9, pp.765-770m (1979)
- [30] TENOUTASSE N. AND DE DONDER A., *Silicates Industriels*, Vol. 35, 1970, pp.301-307
- [31] P.L.PRATT. et H.M.JENNINGS. *Ann. Rev. Mater. Sci.* 11, 123 (1981)
- [32] I.OLDER et R.WONNEMANN.*Cem.Concr. Res.* 13, 477, 771 (1983)
- [33] E.M.GARTNER et J.M. GAIDIS. Dans *Materials Science of Concrete*. Edité par J.P.SKALNY, American Ceramic Society, 1989, vol.1, 95.
- [34] E.M.GARTNER et J.M. GAIDIS. Dans *Materials Science of Concrete*. Edité par J.P.SKALNY, American Ceramic Society, 1989, vol.2, 9.
- [35] Y.CHEN et I.ODLER. Dans *Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement*, New Delhi, 1992, vol.4,24.
- [36] F.J.TANG et E.M.GARTNER *Adv. Cem. Res.* 1, 67(1988)
- [37] J.E.ASH, M.G.HALL, J.I. LONGFORD et M.MELLAS. *Cem. Concr. Res.* 23, 399 (1993)
- [38] K.L.SCRIVENER, thèse de doctorat, université de London, 1984
- [39] H.M.JENNINGS et P.L.PRATT. Dans *Proceeding of the 7th International Congress on the Chemistry of Cement*, Paris, 1980, vol.2, 141
- [40] G.W.GROWES. *Cem. Concr. Res.* 12, 619 (1982)
- [41] S.L.SARKAR et X.AIMIN. *Cem.Concr.Res.*22, 605(1992)
- [42] N.L.THOMAS et D.D.DOUBLE. *Cem. Concr. Res.* 11, 675(1981)
- [43] E.M.GARTNER, F.J.TANG et S.J.WEISS. *J. Am. Ceram. Soc.* 68, 667(1985)
- [44] J.E.BAILEY et C.J.HAMPSON. *Cem. Concr. Res.* 12, 277 (1982)
- [45] F. M. LEA. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Amold and John Willey & Sons Inc., 1998
- [46] B.J. DALGLEISH, P.L. PRATT et E.TOULSON. *J. Mater. Sci.* 17, 2199 (1982)
- [47] P.K. MEHTA. *Cem. Concr. Res.*6, 169 (1976)
- [48] Y.CHEN et I.ODLER. *Cem. Concr. Res.*22, 1130 (1992)
- [49] H.F.W. TAYLOR. *Cement Chemistry*. Academic. Press, 1990

- [50] F.W. LOCHER, W. RICHARTZ et S.SPRUNG. Zement-Kalk-Gips 33, 271(1980)
- [51] H. UCHIKAWA, S.UCHIDA, K.OGAWA et S. HANEHARA. Cem. Concr. Res. 14, 645(1984)
- [52] H. UCHIKAWA, K.OGAWA et S.UCHIDA. Cem.Concr.Res. 15, 561(1985)
- [53] I.JAWED, J.SKALNY et J.F. YOUNG. Dans Structure and Performance of Cements. Edité par P.Barnes. Applied Science Publishers, New York, 1983, 237
- [54] H.F.W.TAYLOR,P.BARRET,P.W.BROWN,D.D.DOUBLE, G.FROHNSDORF, V.JOHANSEN, F.L.SMIDTH, D.MÉNÉTRIER-SORRENTINO, I.ODLER, L.J.PARROTT, J.M.POMMERSHEIM, M. REGOURD, et J.F. YOUNG. Matériaux et Construction. Essais et Recherches. 17, 457(1984)
- [55] L.S.GLASSER. Cem. Concr Res. 9, 515 (1979)
- [56] J.D. BICHALL, A.J. HOWARD et D.D. DOUBLE. Cem. Concr Res. 10, 145 (1980)
- [57] I.OLDER et H.DORR. Cem. Concr Res. 9, 277 (1979)
- [58] R. SIERRA. Dans Proceeding of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, 1974, vil. 2, Part 1, 138
- [59] M.E. TADROS, J.SKALNY et R.S. KOLYOKU. J. Am. Ceram. Soc. 59, 344(1976)
- [60] Z.Q.WU et J.F. YOUNG. J. Am. Ceram. Soc.67, 48(1984)
- [61] DENT- GLASSER L., LACHOWSKI E., MOHAN K., TAYLOR H., A multi-method study of C₃S hydration. Cement Concrete Research, Vol. 8 No. 6, pp 733-740, 1978.
- [62] SIERRA R.; Contribution à l'étude de l'hydratation des silicates calciques hydrauliques. Rapport de recherche No 39. LCPC, Septembre, 1974.
- [63] DIAMOND S., Cement paste microstructure: an overview at several levels. Proc. of the conference of Sheffield on hydraulic cement pastes, cement and concrete Association, 8-9 April 1976.
- [64] D. L.KANTRO, S. BRUNAUER et C. H. J. WEISE, Phys. Chem. 66, pp 1804-1809, 1962
- [65] BRUNAUER S., ODLER I., YUDENFREU M., The new model of hardened Portland cement paste, Highway research Record N° 328 pp 89-101, 1970
- [66] BRUNAUER S., A discussion of the helium flow results of R.F. Feldman, cement and concrete research N° 20, pp 484-492, 1972.
- [67] FELDMAN R., F., Assessment of experimental evidence for models of hydrated Portland cement. Highway research Record N° 370 pp. 8-24, 1972.
- [68] FELDMAN R., F., A replay to discussion by S. BRUNAUER, Cement and concrete research N° 2 pp. 493-498, 1972.
- [69] FOLLIOT A., BAIL M., La structuration progressive de la pierre de ciment, le béton hydraulique Paris, presse de l'ENPC sous la direction J BARON et R. SAUTEREY pp. 223-236, 1995.
- [70] TAYLOR H.F.W., Chem. Ind. 620 pages, 1981.

- [71] LI G., Etude du phénomène d'expansion sulfatique dans les béton : comportement des enrobes de déchets radioactifs sulfates, thèse de doctorat ENPC, 241 pages, 1994.
- [72] COHEN, M.,D., Theory of expansion in sulfoaluminate – type expansive cement –schools of thought, cement and concrete research, Vol. 13, pp 809-818, 1983.
- [73] CHATTERJI S., JEFFERY J., W., A new hypothesis of sulphate expansion, Magazine of concrete research, Vol. 15, No 44, pp 84-86, 1963.
- [74] COPELAND, L.E., KANTRO, D.L., VERBECK, G. Chemistry of hydration of Portland cement. *4th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Washington, D.C., vol. 1, 1960, p. 429-468. Cité par (Parrott, L.J., Geiker, M., Gutteridge, W.A., Killoh, D. Monitoring Portland cement hydration: Comparison of methods. *Cement and Concrete Research*, vol. 20,n°6, 1990, p. 919-926).
- [75] SCHWARZ, W., SUJATA, K., JENNINGS, H.M., GERDES, A., WITTMANN, F.H. Chemically modified hydration of Portland cement and its implication for the kinetics of the hydration of ordinary Portland cement. Why does cement set? Second RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon (France), 1997, p. 235-253;
- [76] LEA, F.M. Lea's chemistry of cement and concrete. Edité par P.C. Hewlett. Londres : Wiley, John and Sons, 1998, 1092 p.
- [77] JENSEN, O.M., FREIESLEBEN HANSEN, P., LACHOWSKI, E.E., GLASSER, F.P. Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n°9, 1999, p. 1505-1512
- [78] KNUDSEN, T. The dispersion model for hydration of Portland cement I. General concepts. *Cement and Concrete Research*, vol. 14, n°5, 1984, p. 622-630.
- [79] BENTZ, D.P., GARBOCZI, E.J., HAECKER, C.-J., JENSEN, O.M. Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, n°10, 1999, p. 1663-1671.
- [80] BENTZ, D.P., JENSEN, O.M., HANSEN, K.K., OLESEN, J.F., STANG, H., HAECKER, C.-J. Influence of cement particle-size distribution on early age autogenous strains and stresses in cement-based materials. *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84,n°1, 2001, p. 129-135.
- [81] KJELLEN, K.O., DETWILER, R. Reaction kinetics of Portland cement mortars hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, vol. 22, 1992, p. 112-120.
- [82] ESCALANTE-GARCIA, J.I., SHARP, J.H. Effect of temperature on the hydration of the main clinker phases in Portland cements: Part I, neat cements. *Cement and Concrete Research*, vol. 28, n°9, 1998, p. 1245-1257.,
- [83] ESCALANTE-GARCIA, J.I., SHARP, J.H. The effect of temperature on the early hydration of Portland cement and blended cements. *Advances in Cement Research*, vol. 12, n°3, 2000, p. 121-130.
- [84] ODLER, I., CORDES, S. Initial hydration of tricalcium silicate as studied by secondary neutrals mass spectrometry II. Results and discussion. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n°7, 2002, p. 1077-1085.
- [85] REGOURD, M. L'hydratation du ciment Portland. *Le béton hydraulique, connaissance et pratique*. Paris : Presses de l'ENPC, 1982, p. 193-222.;

- [86] KJELLEN, K.O., DETWILER, R., GJØRV, O.E. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, vol. 21, n°1, 1991, p. 179-189.
- [87] PATEL, H.H., BLAND, C.H., POOLE, A.B. The microstructure of concrete cured at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°3, 1995, p. 485-490.
- [88] FAMY, C., SCRIVENER, K.L., ATKINSON, A., BROUGH, A.R. Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n°2, 2002, p. 269-278.
- [89] SIDERIS, K.K. The stoichiometry in the paste hydration of C3S, alite and *b*-C2S cured at 5, 25 and 50°C. *Advances in Cement Research*, vol. 12, n°3, 2000, p. 113-120.
- [90] CORDES, S., ODLER, I. Initial hydration of tricalcium silicate as studied by secondary mass spectrometry I. Sample preparation and calibration. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n°7, 2002, p.1071-1075.
- [91] JENSEN, O.M. Influence of cement composition on autogenous deformation and change of the relative humidity. Actes du congrès RILEM *Shrinkage 2000*. Ed. par : Baroghel-Bouny, V. et Aïtcin, P.-C., Paris : RILEM, 2000, p. 143-153.
- [92] PATEL, R.G., KILLOH, D., PARROTT, L.J., GUTTERIDGE, W.A. Influence of curing at different relative humidities upon compounds reactions and porosity in Portland cement paste. *Materials and Structures*, vol. 21, 1988, p. 192-197.
- [93] BENTZ, D.P., SNYDER, A., STUTZMAN, P. E. Hydration of Portland cement: the effect of curing conditions. *10ème Congrès International sur la Chimie du Ciment*, Göteborg (Suède), Vol. II, 1997.
- [94] NONAT, A. Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Materials and Structures*, vol. 27, n°168, 1994, p. 187-195.
- [95] NONAT, A., LECOQ, X., GAUFFINET, S., Calcium hydroxide concentration in solution: parameter determining the kinetics of the early hydration of tricalcium silicate and the characteristics of the products. Proceedings du *10ème Congrès International sur la Chimie du Ciment* (Ed. H. Justnes), Göteborg (Suède), 1997.
- [96] BOUMIZ, A. Etude comparée des évolutions mécaniques et chimiques des pâtes de ciment et mortiers à très jeune âge. Thèse de Doctorat, Université Paris VII : Paris, 1995, 211 p.
- [97] WITTMANN, F.H. Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste. *Materials and Structures*, vol. 1, n°6, 1968, p. 547-552.
- [98] BAROGHEL-BOUNY, V. Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons. Méthodes, analyse, interprétations. Thèse de Doctorat, ENPC : Paris, 1994, 467 p
- [99] SCHWARZ, W., SUJATA, K., JENNINGS, H.M., GERDES, A., WITTMANN, F.H. Chemically modified hydration of Portland cement and its implication for the kinetics of the hydration of ordinary Portland cement. *Why does cement set?* Second RILEM Workshop on Hydration and Setting, Dijon (France), 1997, p. 235-253.

- [100] YANG, M., JENNINGS, H.M. Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. *Advanced Cement Based Materials*, vol. 2, n°2, 1995, p. 70-78.
- [101] MOHAMED NADJIB OUDJIT ; KARIMA ARROUDJ ; ABDERRAHIM BALI. *Materials and Structures* (2007) 40:703–710
- [102] WALLER, V. Relations entre composition des bétons, exothermie en cours de prise et résistance en compression. Thèse de Doctorat, ENPC : Paris, 2000, 317 p.
- [103] R. CHAID, R. JAUBERTHIE, MT. ABADLIA, et A. BALI, FLUAGE, RETRAIT ET MICROSTRUCTURE DES BHP DE POUZZOLANE
- [104] MOUHAMADOU B. DIOP, RAOUL JAUBERTHIE, YANNICK MELINYE, PATRICE ESTELLE, Valorisation de tuf de Sénégal dans les mortiers: durabilité et mise en forme. XXII ème Rencontre universitaire de Génie Civil 2005 Risque et Environnement
- [105] H. KADA-BENAMEUR, E. WIRQUIN*, B. DUTHOIT, *Laboratoire Artois mécanique et Habitat, Faculté des Sciences Appliquées, Technoparc Futura, 62400 Béthune, France*. *Cement and Concrete Research* 30 (2000) 301–305
- [106] WIRQUIN, E., BRODA, M., DUTHOIT, B. Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means. Influence of a superplasticizer. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n°8, 2002, p. 1207-1213.
- [107] D’ALOÏA, L., CHANVILLARD, G. Determining the “apparent” activation energy of concrete E_a —Numerical simulations of the heat of hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, n°8, 2002, p. 1277-1289.
- [108] BYFORS, J. PLAIN concrete at early ages. Swedish Cement and Concrete Research Institute, Report3, Stockholm, 1980, 464 p. Cité par (ULM 98);
- [109] LAPLANTE, P., ROUSSEL, S., LECRUX, S. Technique maturométrique : la loi d'Arrhenius au service des chantiers. *From Material to Structure*, International RILEM Conference Proceedings, Arles (France), 1996, 20 p.
- [110] KADA-BENAMEUR, H., DUTHOIT, B., LEJEUNE, G. Dispositif d’étude de la cinétique d’hydratation des bétons par calorimétrie isotherme. *Bulletin de liaison des LPC*, vol. 210, 1997, p. 31-40,
- [111] CARINO, N.J., LEW, H.S. The maturity method: From theory to application. Proceedings of the 2001 Structures Congress & Exposition, Washington, D.C., American Society of Civil Engineers, Reston (Virginia). Ed. par Peter C. Chang, 2001, p.1-19.
- [112] PINTO, R.C.A., HOVER, K.C. Application of maturity approach to setting times. *ACI Materials Journal*, vol. 96, n°6, 1999, p. 686-691.
- [113] REGOURD M., L’hydratation du ciment portland, le béton hydraulique, Paris presse de l’ENPC, sous direction de Jacques BARON et Raymond SAUTEREY, chapitre 11, pp191-211, 1995.
- [114] GARCIA BOIVIN, S., Retrait au jeune âge du béton : développement d’une méthode expérimentale et contribution à l’analyse physique du retrait endogène, thèse de doctorat, ENPC, 251 pages, 1999

- [115] AMMOUCHE, A., Caractérisation automatique de la microfissuration des bétons par traitement d'images. Application à l'étude des différents faciès de dégradation, thèse de doctorat (Université de Bourdeaux1 – Université de Laval), 180 pages, 1999.
- [116] KONDO R. AND UEDA S., *Kinetics of hydration of cements*, Proceedings of the 5th international symposium on chemistry of cement, Tokyo, 1968, pp.203-248
- [117] POMMERSHEIM J.M. AND CLIFTON J.R., *Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration*, Cement and Concrete Research, Vol. 9, 1979, pp.765-770.75
- [118] JANDER W., Reaktionen im festen Zustande bei höheren Temperaturen. Reaktionsgeschwindigkeiten endotherm verlaufender Umsetzungen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 163, 1927, pp.1-30
- [119] BEZJAK A. AND JELENIC I., *On the determination of rate constants for hydration processes in cement pastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 10, 1980, pp.553-563
- [120] GINSTLING A.M. AND BROUNSHTEIN B.I., *Concerning the diffusion kinetics of reactions in spherical particles*, Journal of Applied Chemistry (Russia), Vol. 23, 1950, pp.1327-1338
- [121] TAPLIN J.H., *On the hydration kinetics of hydraulic cements*, Proceedings of the 5th International Symposium on chemistry of cement, Tokyo, 1968, pp.337-348
- [122] BROWN P.W., *Effects of Particle Size Distribution on the Kinetics of Hydration of Tricalcium Silicate*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, 1989, pp.1829-1832
- [123] A. BEZJAK, *Kinetic analysis of cement hydration including various mechanistic concepts. I. Theoretical development*, Cement and Concrete Research, Vol. 13, 1983, pp.305-318
- [124] A. BEZJAK, *An extension of the dispersion model for the hydration of Portland cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1986, pp.260-264
- [125] A. BEZJAK, *Nuclei growth model in kinetic analysis of cement hydration*, Cement and Concrete Research, Vol. 16, 1986, pp.605-609
- [126] JOHNSON W.A. AND MEHL R.F., *Reaction kinetics in processes of nucleation and growth*, Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgy, Vol.135, 1939, pp.416-458
- [127] AVRAMI M., *Kinetics of phase change. I*, Journal of Chemical Physics, Vol. 7, 1939, pp.1103-1112
- [128] KOLMOGOROV A., *Statistical theory of crystallization of metals (in Russian)*, Akademiia nauk SSSR Izvestiia Seriia khimicheskaiia (Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR. Division of chemical sciences), Vol. 3, 1937, pp.355-359
- [129] AUSTIN J.B. AND RICKETT R.L., *Kinetics of the decomposition of austenite at constant temperature*, Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Vol. 135, 1939, pp.396-443
- [130] W. BANKS, M. GORDON, R.-J. ROE AND A. SHARPLES, *The crystallization of polyethylene I*, Polymer, Vol. 4, 1963, pp.61-74

- [131] HILLIER I.H., *Modified Avrami equation for the bulk crystallization kinetics of spherulitic polymers*, Journal of Polymer Science Part A: General Papers, Vol. 3, 1965, pp.3067-3078
- [132] BROWN P.W., POMMERSHEIM J. AND FROHNSDROFF G., *A kinetics model for the hydration of tricalcium silicate*, Cement and Concrete Research, Vol. 15, 1985, pp.35-41
- [133] THOMAS J.J., AND JENNINGS H.M., *Effects of D2O and mixing on the early hydration kinetics of tricalcium silicate*, Chemistry of Materials, Vol. 11, 1999, pp.1907-1914
- [134] BERNARD O., ULM F.J. AND LEMARCHAND E., *A multiscale micromechanics hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp.1293-1309
- [135] FRIGIONE G. AND MARRA S., *Relationships between particle size distribution and compressive strength in Portland cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 6, 1976, pp.113-127
- [136] BROWN P.W., *Effects of Particle Size Distribution on the Kinetics of Hydration of Tricalcium Silicate*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 72, 1989, pp.1829-1832
- [137] FITZ GERALD S.A., NEUMANN D.A., RUSH J.J., BENTZ D.P. AND LIVINGSTON R.A., *In situ quasi-elastic neutron scattering study of the hydration of tricalcium silicate*, Chemistry of Materials, Vol. 10, 1998, pp.397-402
- [138] GARRAULT S., FINOT E., LESNIEWSKA E. AND NONAT A., *Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration*, Materials and Structures, Vol. 38, 2005, pp.435-442
- [139] CAHN J.W., *The kinetics of grain boundary nucleated reactions*, Acta Metallurgica, Vol. 4, 1956, pp.449-459
- [140] THOMAS J.J., *A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 90, 2007, pp.3282-3288
- [141] GARRAULT S. AND NONAT A., *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations*, Langmuir, Vol.17, 2001, pp.8131-8138
- [142] GAUFFINET S., FINOT E., LESNIEWSKA E. AND NONAT A., *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie a force atomique*, Comptes Rendus de l'Academie de Sciences – Serie IIa: Sciences de la Terre et des Planetes, Vol. 327, 1998, pp.231-236
- [143] JENNINGS H.M. AND JOHNSON S.K., *Simulation of microstructure development during the hydration of a cement compound*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69, 1986, pp.790-795
- [144] JOHNSON S.K. AND JENNINGS H.M., *Computer simulated hydration of a cement model*, Proceedings of the 10th CIB congress, International council for building research, studies, and documentation, Washington D.C., U.S.A., 1986, pp.2086-2095

- [145] BENTZ D.P., *Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development*, Journal of the American Ceramic Society, Vol.80, 1997, pp.3-21
- [146] BENTZ D.P., *Modelling cement microstructure: Pixels, particles, and property prediction*, Materials and Structures, Vol. 32, 1999, pp.187-195
- [147] VON NEUMANN J., *The theory of self-reproducing automata*, Univ. of Illinois Press, USA, 1966
- [148] BULLARD J.W. AND GARBOCZI E.J., *A model investigation of the influence of particle shape on Portland cement hydration*, Cement and Concrete Research, Vol. 36, 2006, pp.1007-1015
- [149] GARBOCZI E.J. and Bullard J.W., *Shape analysis of a reference cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 34, 2004, pp.1933-1937
- [150] BENTZ D.P., *A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Program. I. Hydration Rate, Heat of Hydration, and Chemical Shrinkage*, NISTIR 5756, U.S. Department of Commerce, 1995
- [151] MAEKAWA K., CHAUBE R. AND KISHI T., *Modelling of concrete performance: Hydration, microstructure and mass transport*, E. & F.N. Spon, 1999
- [152] MAEKAWA K., ISHIDA T. AND KISHI T., *Multi-scale modeling of concrete performance - integrated material and structural mechanics*, Journal of Advanced Concrete Technology, Vol. 1, 2003, pp.91-126
- [153] VAN BREUGEL K., *Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I): Theory*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp.319-331
- [154] VAN BREUGEL K., *Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials : (II) applications*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp.522-530
- [155] KOENDERS E.A.B. AND VAN BREUGEL K., *Numerical modelling of autogenous shrinkage of hardening cement paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 27, 1997, pp.1489-1499
- [156] YE G., VAN BREUGEL K. AND FRAAIJ A.L.A., *Three-dimensional microstructure analysis of numerically simulated cementitious materials*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp.215-222
- [157] NAVI P., AND PIGNAT C., *Simulation of cement hydration and the connectivity of the capillary pore space*, Advanced Cement Based Materials, Vol. 4, 1996, pp.58-67
- [158] PIGNAT C., *Simulation numérique de l'hydratation du silicate tricalcique, caractérisation de la structure poreuse et de la perméabilité*, Doctoral Thesis, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2003
- [159] PIGNAT C., NAVI P. AND SCRIVENER K., *Simulation of cement paste microstructure hydration, pore space characterization and permeability determination*, Materials and Structures, Vol. 38, 2005, pp.459-466
- [160] KADEM SOUHILA, *étude de l'influence des ajouts sur l'hydratation du ciment portland composé*, thèse de magister USTHB p (36-39) 2009
- [161] Fiche technique ciment CPJ – CEM II / A 42,5 (NA 442). Groupe industriel et commercial E.R.C.E/G.I.C

- [162] D.TOUIL. Modélisation des dégradations d'énergie dans l'industrie du ciment (Approche industrielle et de laboratoire. Thèse de Doctorat 2002. USTHB
- [163] D. BENTAIB. Etude Cinétique du ciment par un calorimètre à balayage. Thèse de Magister. 2007 USTHB



Listes des tableaux et des figures



Listes des figures

Figure I.1 Le schéma de la fabrication du ciment par voie sèche.....	7
Figure I.2 : les changeurs cyclones de four rotatifs.....	6
Figure I.3 Aspect de clinker après refroidissement	8
Figure I.4 les différents types de broyeur pour le broyage à cuit	8
Figure II.1 : Influence de la cristallisation des sulfoaluminates sur la rhéologie de la pâte de ciment	18
Figure II.2-Taux d'évolution de la chaleur en fonction du temps pour le ciment portland et ses phases principales	21
Figure II.3- Représentation schématique de l'hydratation du ciment	21
Figure II.4 : Mécanismes d'hydratation de C_3A	25
Figure II.5- schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale des C-S-H	26
Figure II.6 : présentation schématique en plan et élévation d'une seule couche de la Portlandite	27
Figure II.7 : Influence de la distribution granulométrique du ciment sur sa cinétique d'hydratation	29
Figure III.1: schéma d'hydratation de la particule de C_3S représenté par le Modèle Concentrique De Croissance	35
Figure III.2 : Schémas de recouvrement des grains sphériques d'Avrami	37
Figure III.3 : schéma de la nucléation et croissance mise en application à modèle de Dijon	39
Figure III.4 : Microstructure (laissée) et ajustement aux chevauchements (droits) dans le Jennings et Modèle de Johnson	41
Figure III.5 : Automates cellulaires comme appliqués dans CEMHYD3D pour la dissolution (dessus) et la diffusion ou la réaction (inférieure)	41
Figure III.6 : Diagramme de transition d'état pour CEMHYD3D	42
Figure III.7 : Comparaison d'une image de SEM (laissée) à une tranche de CEMHYD3D (droit) à la même résolution	43
Figure III.8: Schémas d'hydratation dans HYMOSTRUC ; l'hydrations est simulée à la croissance concentrique des particules	43

Figure IV.1 : Schéma du Perméabilimètre de Blaine	50
Figure IV. 2 : DSC de marque Pyris 6 de Perkin Elmer	51
Figure IV. 3 : Microbalance électronique et scelleur mécanique	52
Figure IV. 4: Schéma du principe de la mesure	52
Figure IV. 5: Températures caractéristiques de la courbe de chauffage de DSC	53
Figure V.1 : Evolution de la finesse Blaine de ciment portland en fonction du temps de broyage	57
Figure V.2 : Evolution de la finesse Blaine de ciment portland composés aux tufs en fonction du temps de broyage	58
Figure V.3 : Evolution de la finesse Blaine de ciment portland composés aux pouzzolanes en fonction du temps de broyage	59
Figure V.4 : Degré d'hydratation du ciment portland N° 6 en fonction du temps	61
FigureV.5 : Degré d'hydratation du ciment composé à la pouzzolane N°6 en fonction du temps	62
FigureV.5 : Degré d'hydratation du ciment composé aux tufs N°6 en fonction du temps	62
Figure V.7 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°2	64
Figure V.8 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°2	65
Figure V.8 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°2	65

Listes des tableaux

Tableau I.1: les différents ajouts utilisés dans l'industrie cimentière	12
Tableau I.2: les différents types de ciment	13
Tableau II.1 Les différentes phases du clinker	15
Tableau II.2. Réaction d'hydratation des composants de ciment selon TAYLOR	20
Tableau VI.1. Composition des oxydes du clinker	47
Tableau VI.2. Composition minéralogique du clinker	47
Tableau VI.3. Composition des oxydes du Tuf	48
Tableau VI.4. Composition des oxydes de la pouzzolane	48
Tableau IV. 5 Proportions des ajouts dans le ciment	49
Tableau V.1. ΔH_R et SSB pour le ciment portland sans ajout	59
Tableau V.2. ΔH_R et SSB pour le ciment portland composé au tuf	60
Tableau V.3. ΔH_R et SSB pour le ciment portland composé à la pouzzolane	60
Tableau V.4. Q_{Max} Pour le ciment portland sans ajout	60
Tableau V.5. Q_{Max} Pour le ciment portland composé au tuf	61
Tableau V.6. Q_{Max} Pour le ciment portland composé à la pouzzolane	61
Tableau V.7. Taux d'hydratation pour le ciment portland sans ajout	63
Tableau V.8. Taux d'hydratation pour le ciment portland avec ajout de tuf	63
Tableau V.9. Taux d'hydratation pour le ciment portland avec ajout de pouzzolane	64
Tableau V.10. Les valeurs des paramètres cinétiques de ciment portland sans ajouts	66

Tableau V.11. Les valeurs des paramètres cinétiques de ciment portland avec ajouts de tufs	66
Tableau V.12. Les valeurs des paramètres cinétiques de ciment portland avec ajouts pouzzolane	66
Tableau V.13 : les valeurs d' E_a pour le ciment portland sans ajout	67
Tableau V.14 : les valeurs d' E_a pour le ciment portland avec ajout tufs	67
Tableau V.14 : les valeurs d' E_a pour le ciment portland avec ajout pouzzolane	67



ANNEXES



ANNEXE I



Caractéristiques et emplois des ciments

L'industrie cimentière met aujourd'hui à la disposition de l'utilisateur un grand nombre de ciments qui présentent des caractéristiques bien définies et adaptées à des domaines d'emploi déterminés.

La gamme étendue de résistances, de nature ou de vitesse de prise et de durcissement répond aux usages très divers qui sont faits du béton sur chantier ou en usine, dans le bâtiment ou les travaux publics.

Impératifs climatiques, résistance à des agents agressifs, autant de paramètres qui doivent aider à choisir le ciment le plus approprié.

Pour faire ce choix, il importe de connaître les caractéristiques spécifiques des différentes catégories de ciment prévues par la normalisation. Il convient de souligner que lorsqu'on parle de résistance de ciments, il s'agit de valeurs spécifiées dans la norme.

Les valeurs de résistance des bétons obtenues à partir de ces ciments peuvent être très différentes en plus ou en moins.

C'est ainsi qu'on peut réaliser des bétons de hautes performances dépassant 100 Mpa de résistance à la compression à partir de CEM I 42,5 ou 52,5.

Nous allons ainsi présenter dans la partie qui suit les caractéristiques principales suivantes :

- composition
- résistances mécaniques
- caractéristiques garanties

Les domaines d'emploi qui découlent de ces propriétés sont décrits ensuite, ainsi que les particularités liées à la mise en oeuvre ou aux restrictions d'emploi.

1- Les ciments Portland CEM I (Norme NF EN 197-1)

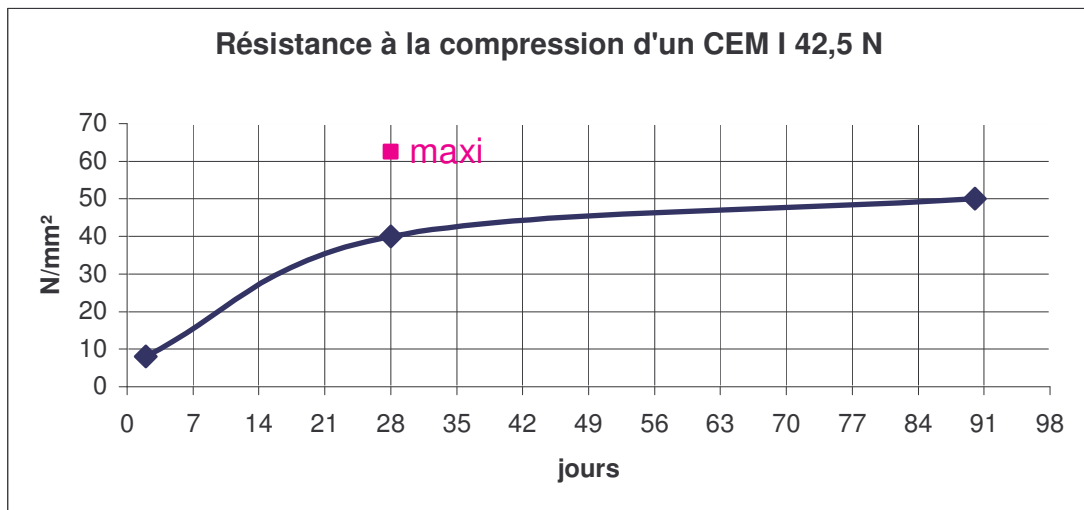
Composition:

Les ciments Portland résultent du broyage de clinker et de sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) pour régulariser la prise, et éventuellement de constituants secondaires en faible quantité (inférieure à 5%). La teneur en clinker est au minimum de 95%.

Caractéristiques garanties:

En dehors des valeurs normales des classes de résistance énoncées dans le chapitre précédent, la norme prévoit le respect de valeurs limites garanties à 2, 7 et 28 jours. Ces résistances sont mesurées sur mortier normal.

Classe de résistance	Résistance minimale garantie en N/mm ²		
	2 jours	7 jours	28 jours
32,5 N	-	14	30
32,5 R	8	-	30
42,5 N	8	-	40
42,5 R	18	-	40
52,5 N	18	-	50
52,5 R	28	-	50



Les caractéristiques chimiques, qui sont un facteur important de la résistance des bétons à des ambiances agressives, concernent la teneur en anhydride sulfurique (SO₃) inférieure à 4% (4,5% pour les classes 42,5 R et 52,5), et en ions chlore inférieure à 0,10%.

Domaines d'emploi principaux

Les CEM I ordinaires conviennent pour des travaux de toute nature, en béton armé ou en béton précontraint. Par contre, leurs caractéristiques n'en justifient généralement pas l'emploi pour les travaux de maçonnerie courante et les bétons en grande masse ou faiblement armés.

Les CEM I R conviennent pour les mêmes travaux, mais permettent un décoffrage rapide, appréciable notamment en préfabrication.

Les CEM I 52,5 ou 52,5 R conviennent pour les travaux de béton armé ou précontraint pour lesquels est recherchée une résistance exceptionnelle.

Pour les travaux en milieu agressifs (terrain gypseux, eaux de mer, eaux sulfatées), on emploiera des ciments Portland pour travaux à la mer PM, ou pour travaux en eaux à haute teneur en sulfates ES.

Précautions particulières:

Pour les travaux massifs, on utilisera plutôt des ciments à faible chaleur d'hydratation initiale CP.

2- Les ciments Portland composés CEM II (Norme NF EN 197-1)

Composition:

Les ciments Portland composés résultent du mélange de clinker en quantité au moins égale à 65% et d'autres constituants tels que les laitiers, cendres volantes, pouzzolanes, fumées de silice, dont le total ne dépasse pas 35%.

Caractéristiques garanties:

De même que pour les CEM I, des résistances minimales variant avec les classes sont garanties à 2, 7 et 28 jours (Voir tableau ci-dessous).

Les valeurs limites garanties concernent la teneur en SO₃ inférieure à 4% (ou 4,5% voir ci-dessous) et la teneur en ions chlore inférieure à 0,10% (0,05% pour la classe 52,5 R).

Domaines d'emploi principaux:

Les CEM II 32,5 conviennent bien pour les travaux de maçonnerie et les bétons peu sollicités.

Les CEM II 32,5 et 42,5 conviennent pour les travaux de toute nature en béton armé ou en béton précontraint.

De façon générale, les CEM II sont bien adaptés pour les travaux massifs exigeant une élévation de température modérée, les routes et le béton manufacturé.

La classe R sera préférée pour les travaux exigeant de hautes résistances initiales (préfabrication, décoffrage rapide).

Pour les travaux en milieux agressifs on emploiera les ciments pour travaux à la mer (PM) ou résistants aux eaux sulfatées (ES).

Précautions particulières:

Lorsque l'aspect est important (béton brut, enduits), il convient d'éviter l'emploi de certain CEM II comportant des proportions importantes de constituants susceptibles d'entraîner des variations de teinte trop marquées, les cendres volantes notamment.

3- Les ciments au laitier (Norme NF EN 197-1)

Composition:

Trois types de ciments comportent des pourcentages de laitier assez importants. Il s'agit du ciment Portland au laitier CEM III/A et B-S, du ciment de haut fourneau CEM III/A, B ou C et du ciment composé CEM V/A et B.

Type	Notation	% clinker	% laitier de haut fourneau	pouzzolanes naturelles ou naturelles calcinées ou cendres volantes siliceuses
Ciment de haut fourneau	CEM III/A	36-64	36-65	-
	CEM III/B	20-34	66-80	-
	CEM III/C	6-19	81-95	-
Ciment composé	CEM V/A	40-64	18-30	18-30
	CEM V/B	20-38	31-50	31-50

Caractéristiques garanties:

Les valeurs garanties pour la résistance sont analogues à celles indiquées pour les CEM I. La teneur en SO₃ doit être inférieure à 5% pour le CEM III/C, à 4,5% pour les CEM III/A ou B, 4% pour les CEM V (4,5% pour la classe 42,5 R et 52,5).

Domaines d'emploi principaux: Ces ciments sont bien adaptés aux travaux suivants :

- travaux hydrauliques, souterrains, fondations, injections ;
- travaux en eaux agressives : eaux de mer, eaux séléniteuse, eaux industrielles, eaux pures ;
- ouvrages massifs : fondations, piles d'ouvrages d'art, murs de soutènement, barrages.

Précautions particulières:

Les bétons de ciment au laitier sont sensibles à la dessiccation ; il faut les maintenir humides pendant le durcissement et, pour cela, protéger au besoin leurs surfaces à l'aide d'un produit de cure.

Pour cette raison, ces ciments sont à éviter dans les enduits.

L'aspect rêche du béton ne doit pas inciter à augmenter la teneur en eau de gâchage.

Le ralentissement de la vitesse d'hydratation par le froid plus marqué » qu'avec le ciment portland de même classe, conduit à éviter l'emploi de ce type de ciment par temps froid.

4- Les ciments à maçonner CM (Norme NF P 15-307)

Composition:

Liant hydraulique pulvérulent fabriqué en usine et dont le développement de résistance est essentiellement dû à la présence de clinker Portland.

Caractéristiques garanties:

Il existe trois classes de résistance (MC 5, MC 12,5 et MC 22,5) selon la résistance minimum à 28 jours.

Type	Résistance (à court terme) à 7 jours en Mpa	Résistance (courante) à 28 jours en Mpa	
MC 5		≥5	≤15
MC 12,5 MC 12,5 X	≥7	≥12,5	≤32,5
MC 22,5 X	≥10	≥22,5	≤42,5

Le temps de début de prise ne doit pas être inférieur à 60 mn. La teneur en SO₃ est limitée à 3,5% pour les classes 12,5 et 22,5 et à 2,0% pour la classe 5.

Domaines d'emploi principaux:

Ces ciments, dont les résistances sont volontairement limitées par rapport aux ciments classiques, conviennent bien pour la confection des mortiers utilisés dans les travaux de bâtiment (maçonnerie, enduits, crépis...)

Ils peuvent être également utilisés pour la fabrication ou la reconstitution de pierres artificielles.

Ces ciments ne conviennent pas pour les bétons à contraintes élevées ou les bétons armés. Ils ne doivent pas être employés en milieux agressifs.

5- Le ciment Prompt naturel CNP (Norme NF P 15-314)

Composition:

Le ciment prompt naturel est obtenu par cuisson, à température modérée (1000/1200 °C), d'un calcaire argileux d'une grande régularité. La mouture est plus fine que celle des ciments Portland.

Caractéristiques:

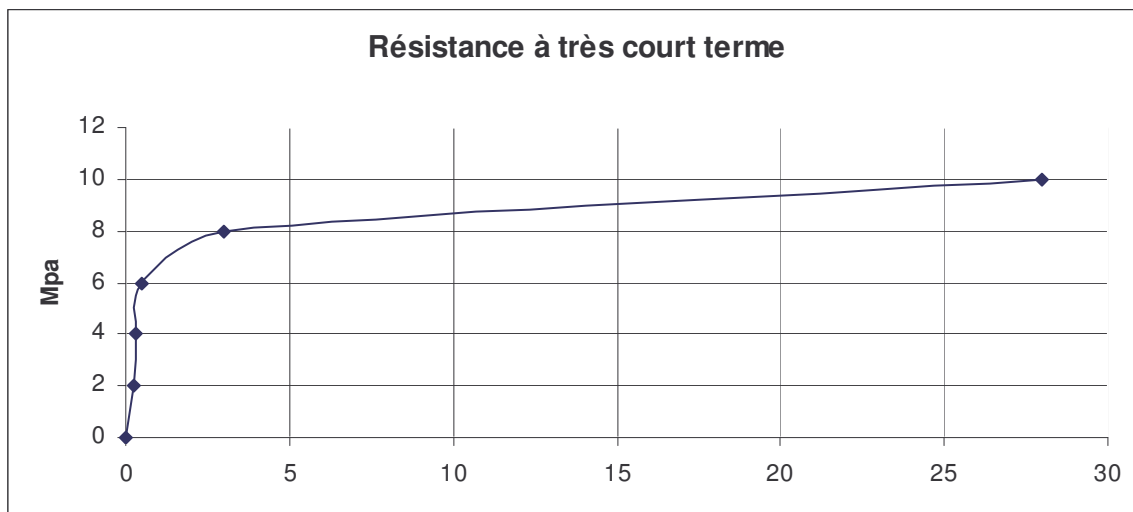
Le ciment prompt naturel est un produit, à prise rapide, et à résistances élevées à très court terme.

La résistance du « mortier 1/1 » (une partie de ciment pour une partie de sable en poids) à 1 heure est de 6 Mpa environ.

Résistance en Mpa	15	1 h	3 h	1 j	7 j	28 j	6 m	1 an
Compression	4,0	6,0	8,0	10,0	14,0	19,0	40,0	45,0
Flexion	1,4	1,8	2,3	2,5	3,0	3,5	5,0	5,5

Le début de prise commence à environ 2 mn, s'achève pratiquement à 4 mn.

Le début de prise du ciment naturel prompt est de plus réglable de 3 à 15 minutes en utilisant l'adjuvant Tempo (livré avec chaque sac de 25Kg) qui ne modifie pas l'évolution du durcissement.



Le ciment prompt naturel est résistant aux eaux agressives (eaux séléniteuses, eaux pures, eaux acides). Il est normalisé pour travaux à la mer : PM.

Domaines d'emploi principaux:

Le ciment prompt naturel s'utilise en mortier avec un dosage généralement de deux volumes de ciment pour un volume de sable, et éventuellement en béton. Dans les cas d'urgence nécessitant une prise immédiate (aveuglement des voies d'eau), il est possible de l'employer en pâte pure.

Parmi les nombreux emplois, on peut citer :

- scellements ;
- travaux spéciaux et travaux de réparation ;
- enduits de façade (en mélange aux chaux naturelles) ;
- revêtements et enduits résistant aux eaux agressives et à bon nombre d'attaques chimiques, en particulier à l'acide lactique et aux déjections (bâtiments pour l'élevage, silos) ;
- colmatage et travaux à la mer ;
- ne pas rebattre un mortier ou lisser un enduit pour ne pas « casser » la prise ;
- éviter particulièrement l'excès d'eau.

6- Le ciment alumineux fondu CA (Norme NF P 15-315)

Composition:

Le ciment alumineux fondu résulte de la cuisson jusqu'à fusion d'un mélange de calcaire et de bauxite, suivie d'une mouture sans gypse à une finesse comparable à celle de ciments Portland.

Caractéristiques :

Les résistances minimales garanties sur « mortier normal » sont les suivantes.

Résistance en Mpa	6 heures	24 heures	28 jours
Compression	30	50	60
Flexion	4	5,5	6,5

Début de prise : minimum 1 h 30.

Le ciment alumineux fondu développe des résistances à court terme élevées grâce à un durcissement rapide. Il est très résistant aux milieux agressifs et acides (jusqu'à des pH de l'ordre de 4). Il est normalisé pour les travaux à la mer : PM et en eaux à haute teneur en sulfate : ES.

Une chaleur d'hydratation élevée, liée à son durcissement rapide, permet au ciment fondu d'être mis en oeuvre par temps froid (jusqu'à -10 °C). C'est également un ciment réfractaire (bon comportement jusqu'à 1300 °C).

Domaines d'emploi principaux:

Le ciment alumineux fondu est particulièrement adapté aux domaines suivants :

- travaux nécessitant l'obtention, dans un délai très court, de résistances mécaniques élevées (poutres et linteaux pour le bâtiment, sols industriels) ;
- sols résistants aux chocs, à la corrosion, aux forts trafics ;
- ouvrages en milieu agricole, canalisations, assainissement ;
- fours, cheminées (bétons réfractaires) ;
- travaux de réparation ;
- scellements (en mélange avec du ciment Portland pour la préparation de mortiers à prise réglable).

Précautions d'emploi:

Par temps très froid, il faut protéger le béton jusqu'au déclenchement de la phase de durcissement.

Dans tous les cas, le mortier ou le béton de ciment fondu doit être maintenu humide (produit de cure ou protection) pendant toute sa période de durcissement, pour éviter sa dessiccation.

Le dosage minimum en ciment fondu est généralement de 400 kg/m³ de béton, le rapport eau/ciment ne doit pas dépasser 0,4.

7- Le ciment blanc

Composition et caractéristiques :

La teinte blanche est obtenue grâce à des matières premières très pures (calcaire et kaolin) débarrassées de toutes traces d'oxyde de fer.

Les caractéristiques sont analogues à celles des ciments Portland gris (norme NF EN 197-1)3

Domaines d'emploi

Grâce à sa blancheur, le ciment blanc permet la mise en valeur des teintes des granulats dans les bétons apparents.

La pâte peut être elle-même colorée à l'aide de pigments minéraux, ce qui fournit des bétons avec une grande variété de teintes tant pour les bétons de structure que pour les bétons architectoniques et les enduits décoratifs.

La composition du béton doit être bien étudiée en fonction des granulats et des effets recherchés.

Glossaire

Agent de mouture: corps favorisant le broyage de clinker

Argile: Substance composée de différentes roches, principalement de matériaux silico-alumineux, tels le granite, gneiss, feldspath. L'argile imbibée d'eau constitue une pâte onctueuse, ductile et très malléable. Elle renferme de nombreux autres éléments, associés aux silicates d'aluminium, hydratés, en fines particules (grains de quartz, mica, oxydes de fer, gypse, etc.). Les caractéristiques de l'argile dépendent essentiellement de ses éléments

constituants: les argiles pures (kaolin, argile résiduelle) sont blanches et infusibles, les argiles moins pures (marnes et argiles sédimentaires) sont grises, bleues, noires, jaunes ou verdâtre et fusibles ou tout au moins vitrifiables.

Alite: constituant de clinker essentiellement du silicate tricalcique.

Anhydrite: sulfate de calcium anhydre.

Bélite: constituant du clinker essentiellement du silicate bicalcique.

Blaine: méthode de mesure de la finesse des poudres.

Broyage: réduction des matériaux à l'état de poudre.

Calcaire Nom général des roches sédimentaires contenant du carbonate de calcium. Ce mot provient du latin "calcarius" qui contient de la chaux. On l'appelle parfois carbonate de chaux. Sa formule chimique est CaCO_3 .

Célite: constituant du clinker renferment essentiellement des aluminates de calcium.

Chaleur d'hydratation: chaleur dégagé lors de la prise et du durcissement des liants.

Chaux grasse: oxyde de calcium hydraté.

Chaux hydraulique: chaux renferment des silicates de calcium.

Chaux libre: chaux non combinée dans le clinker.

Ciment: nom habituellement donné aux liant hydrauliques.

Clinker: c'est le constituant le plus important du ciment, commun à tous les ciments courants, et qui prend la forme de granules dures résultant de la cuisson d'un mélange composé d'environ 80 % de calcaire et 20 % d'argile.

Cru (de cimenterie): ensemble des matières premières avant cuisson.

Début de prise: début de la réaction d'hydratation des liant hydrauliques.

Gypse: sulfate de calcium hydraté.

Hydratation: transformation des éléments anhydres du clinker.

Laitier (haut fourneau): sous produit de la fabrication de la fonte.

Liant Le liant d'un mortier est la matière qui assure la liaison entre chaque composant du mortier.

Liant hydraulique: liant susceptible de durcir sous l'eau.

Marne: calcaire argileux

Portland Nom d'une carrière en Angleterre où fut découvert le ciment; par extension ciment.

Pouzzolane Matériau riche en alumine, silice, chaux et fer réagissant avec la chaux $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ et l'eau pour former un hydrate stable et qui contribue aux propriétés hydrauliques du mortier formé. Désigne à l'origine des cendres volcaniques extraites dans la région de Pouzzoles en Italie.

Prise: début d'hydratation d'un liant.

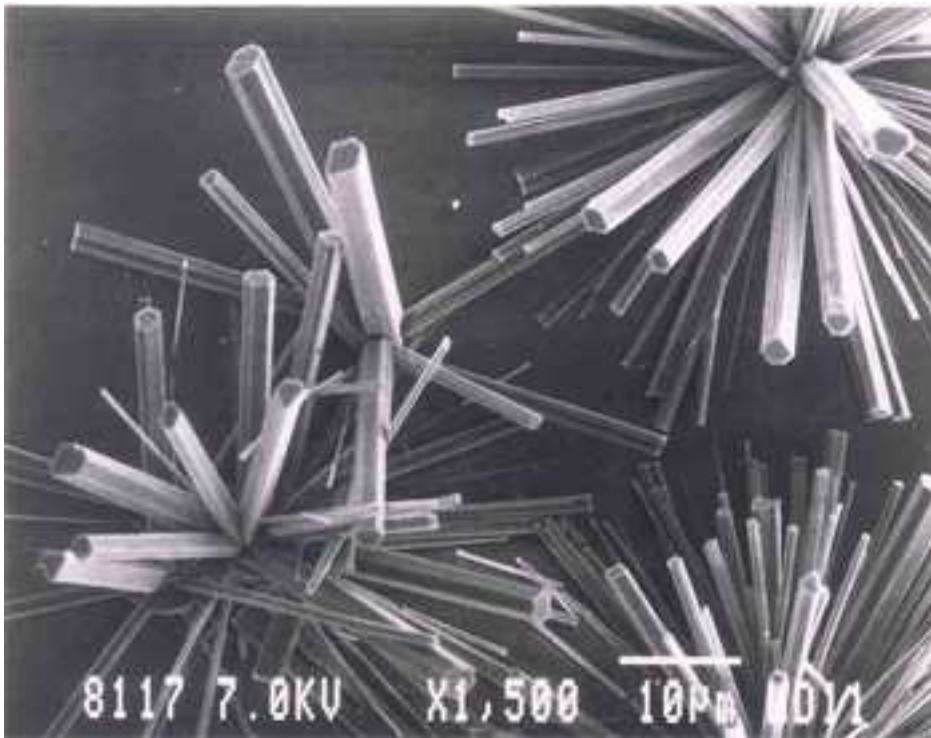
Silicate Corps à base de silice contribuant, par calcination avec les carbonates de calcium, à l'hydraulicité des chaux.

Surface spécifique: surface de l'unité de masse d'une poudre (cm^2/g)

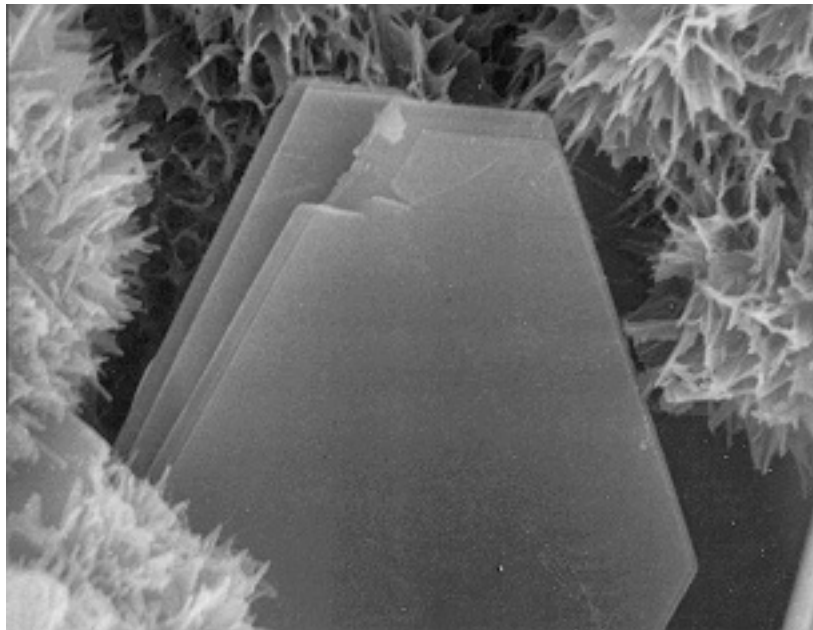


ANNEXE II





Aiguilles d'ettringite



Un cristal hexagonal de portlandite (au centre) entouré de gel CSH



ANNEXE III



Composition Minéralogiques du Clinker (Production Avril 2005)

ITE	DEN	CaOL	PF	RI	SiO ₂	CaO	MgO	Fe2O3	AL2O3	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	PH-L	A-C
1	1207	0,48	0,39	0,04	21,24	66,60	1,12	3,32	5,70	64,93	11,88	9,49	10,09	24,18	28,59
2	1272	0,73	0,31	0,12	21,82	65,77	1,11	3,35	5,74	56,43	19,73	9,55	10,18	24,37	30,37
3	1209	0,16	0,35	0,08	21,23	66,56	1,14	3,23	5,53	67,79	9,58	9,19	9,82	23,48	27,38
4	1254	0,65	0,35	0,09	21,40	66,08	1,09	3,24	5,70	61,40	14,86	9,62	9,85	24,00	28,92
5	1263	0,26	0,40	0,11	21,57	65,77	1,16	3,24	5,75	60,25	16,15	9,76	9,85	24,15	29,32
6	1191	0,39	0,31	0,12	21,78	65,70	1,14	3,22	5,73	58,08	18,36	9,74	9,81	24,07	29,66
7	1173	1,03	0,27	0,04	21,40	66,51	1,15	3,25	5,70	61,23	15,14	9,61	9,88	24,03	29,01
8															
9															
10	1358	0,16	0,30	0,04	21,69	65,97	1,12	3,56	5,45	61,59	15,70	8,43	10,82	23,97	29,51
11	1335	0,40	0,22	0,05	21,56	65,97	1,12	3,40	5,67	60,43	16,17	9,28	10,33	24,26	29,64
12	1255	0,48	0,53	0,06	21,10	66,28	1,13	3,50	5,51	65,88	10,69	8,69	10,64	23,96	28,46
13	1221	0,67	0,24	0,08	21,34	66,55	1,12	3,26	5,49	65,00	12,00	9,03	9,91	23,41	27,86
14	1182	0,53	0,20	0,02	21,17	66,56	1,12	3,13	5,70	65,22	11,52	9,81	9,51	23,76	27,88
15	1248	0,17	0,28	0,04	21,06	66,48	1,16	3,40	5,63	67,44	9,48	9,18	10,33	24,14	18,20
16	1257	0,24	0,26	0,07	21,00	66,48	1,14	3,32	5,69	67,56	9,13	9,46	10,09	24,15	28,01
17	1197	1,14	0,22	0,10	21,25	66,58	1,16	3,25	5,88	61,44	14,37	10,09	9,88	24,56	29,34
18															
19															
20															
21	1306	0,57	0,46	0,08	21,89	65,77	1,12	3,25	5,86	55,58	20,68	10,03	9,88	24,50	30,54
22	1267	0,32	0,23	0,04	21,70	66,18	1,13	3,40	5,73	64,93	13,20	9,44	10,33	24,45	29,21
23	1288	0,16	0,55	0,11	21,89	65,59	1,12	3,33	5,88	56,49	19,91	9,95	10,12	24,74	30,71
24	1242	0,32	0,32	0,13	22,01	65,61	1,10	3,32	5,85	55,38	21,04	9,89	10,09	24,62	30,83
25	1255	0,44	0,52	0,11	21,81	65,80	1,09	3,17	5,81	57,52	18,91	10,04	9,63	24,17	29,79
26	1256	0,36	0,34	0,14	21,74	66,23	1,11	3,12	5,70	61,16	15,87	9,83	9,48	23,74	28,72
27	1161	1,05	0,31	0,04	21,00	66,88	1,09	2,94	5,42	68,00	11,75	9,39	8,93	22,51	26,58
28	1250	0,08	0,40	0,12	21,92	65,77	1,10	3,23	5,73	58,55	18,42	9,72	9,82	24,07	29,68
29															
30															
MAX	1358	1,14	0,55	0,14	22,01	66,88	1,16	3,56	5,88	68,00	21,04	10,09	10,82	24,74	30,83
MIN	1161	0,08	0,20	0,02	21,00	65,59	1,09	2,94	5,42	55,38	9,13	8,43	8,93	22,51	18,20
MOY	1245,52	0,47	0,34	0,08	21,50	66,16	1,12	3,28	5,69	61,84	14,98	9,53	9,97	24,06	28,62
E/T	49,22	0,30	0,10	0,04	0,33	0,39	0,02	0,13	0,13	4,17	3,79	0,42	0,40	0,47	2,51



ANNEXE IV



ourbes du flux de chaleur en fonction de la température des différents types de ciment en déduisant l'enthalpie mesurées par la DSC

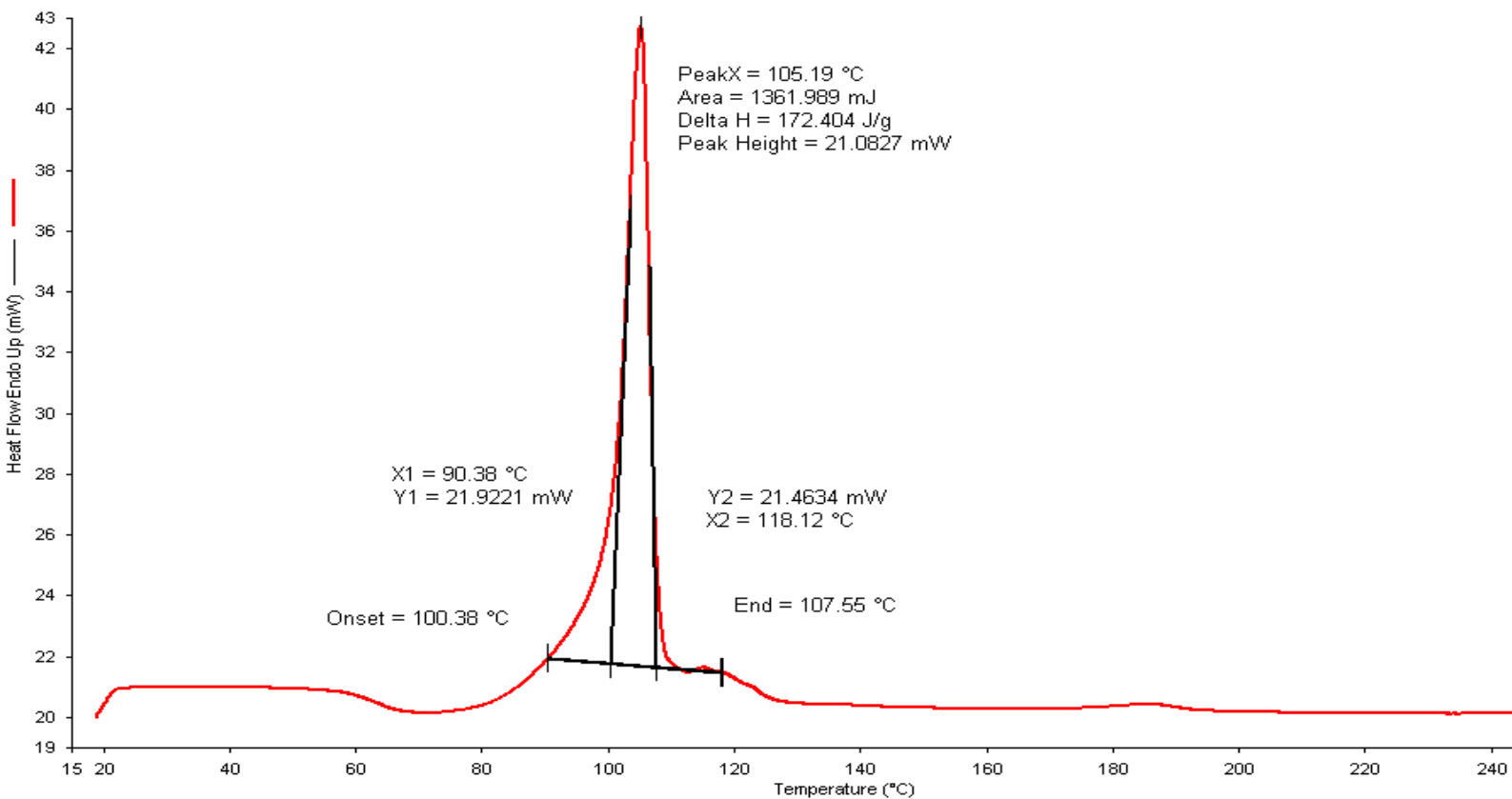


Fig. 1 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland a temps de broyage t1 (Analyse réalisé par DSC)

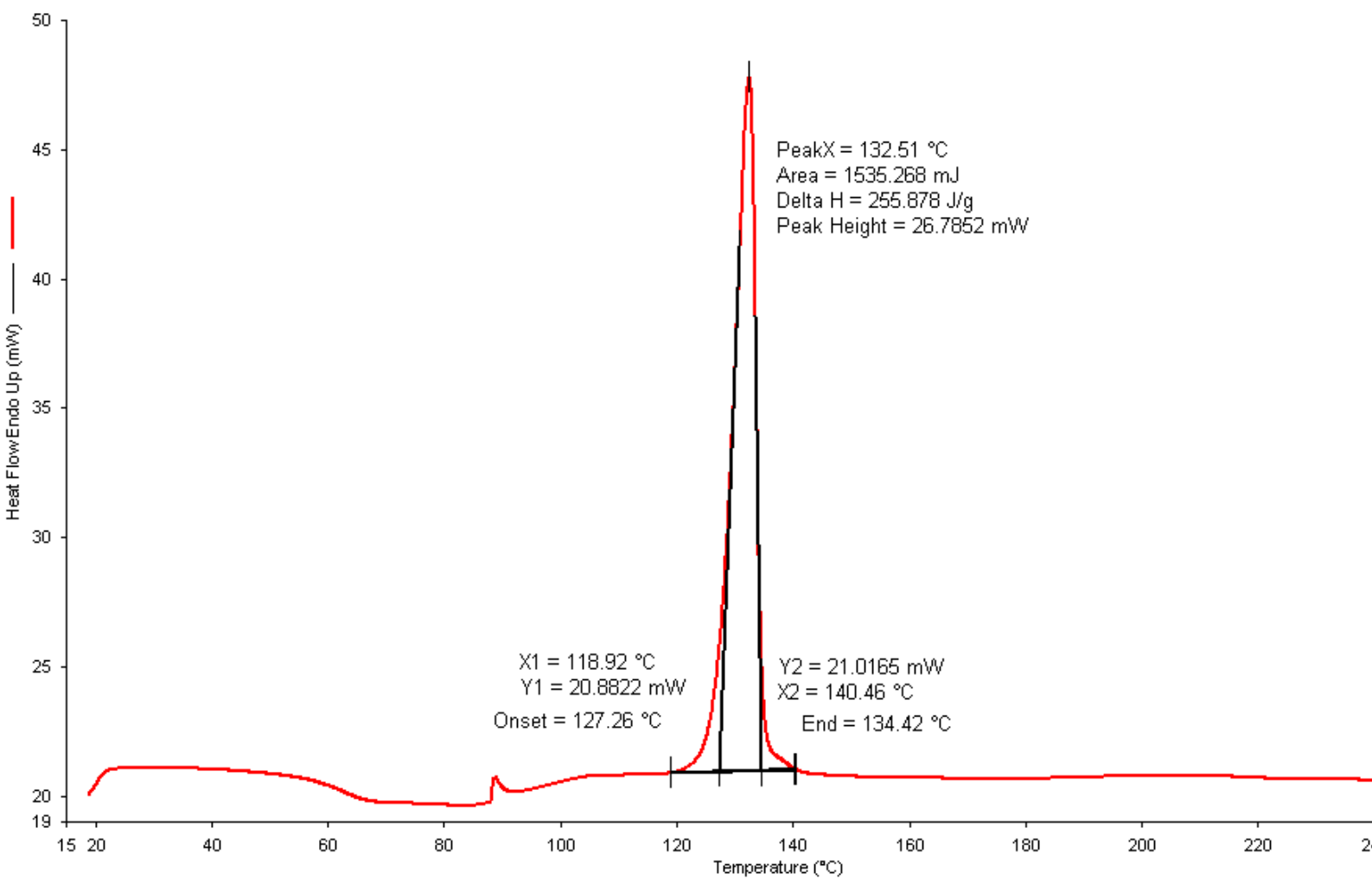


Fig. 2 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland a temps de broyage t2 (Analyse réalisé par DSC)

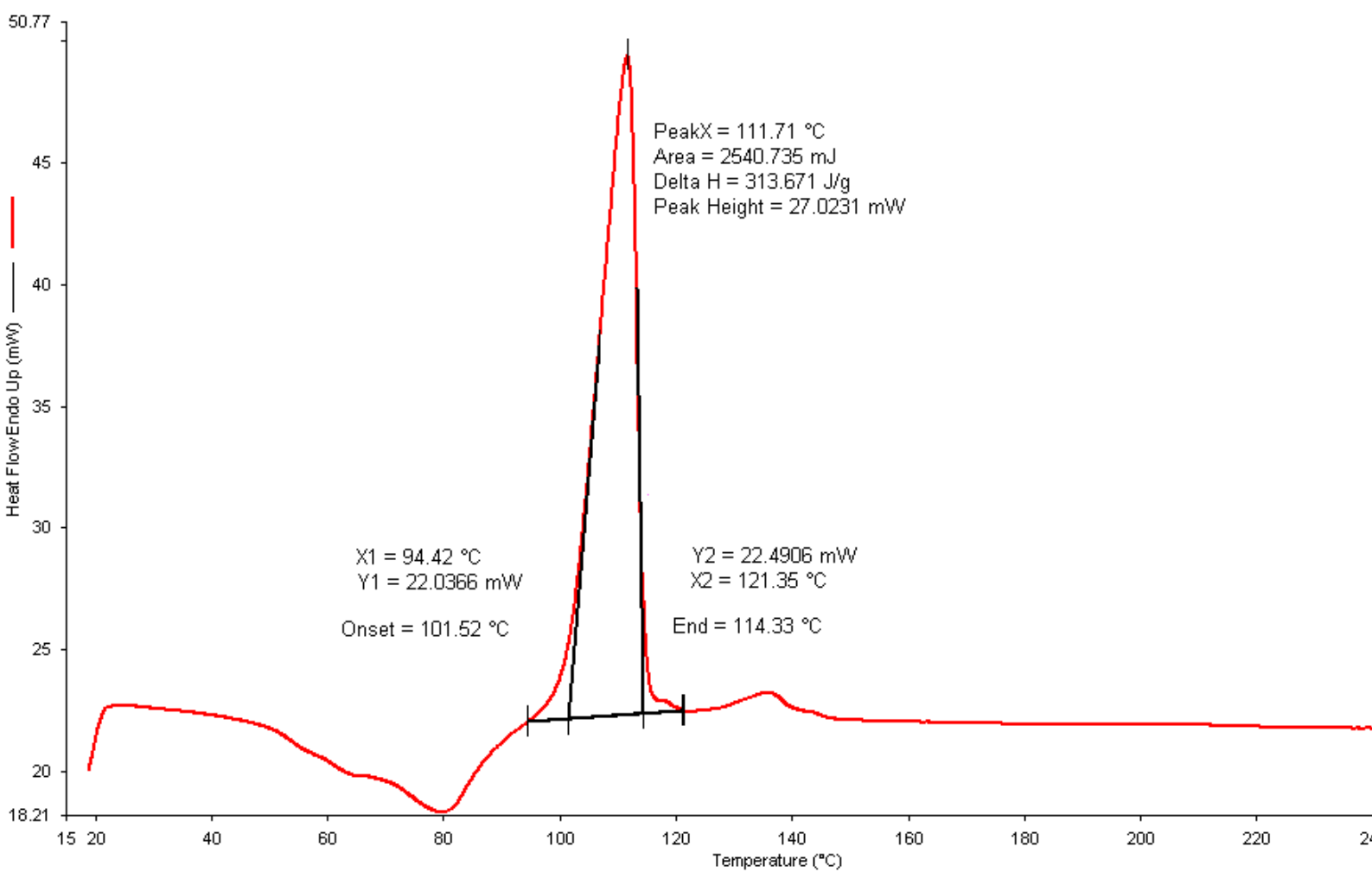


Fig. 3 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland a temps de broyage t3 (Analyse réalisé par DSC)

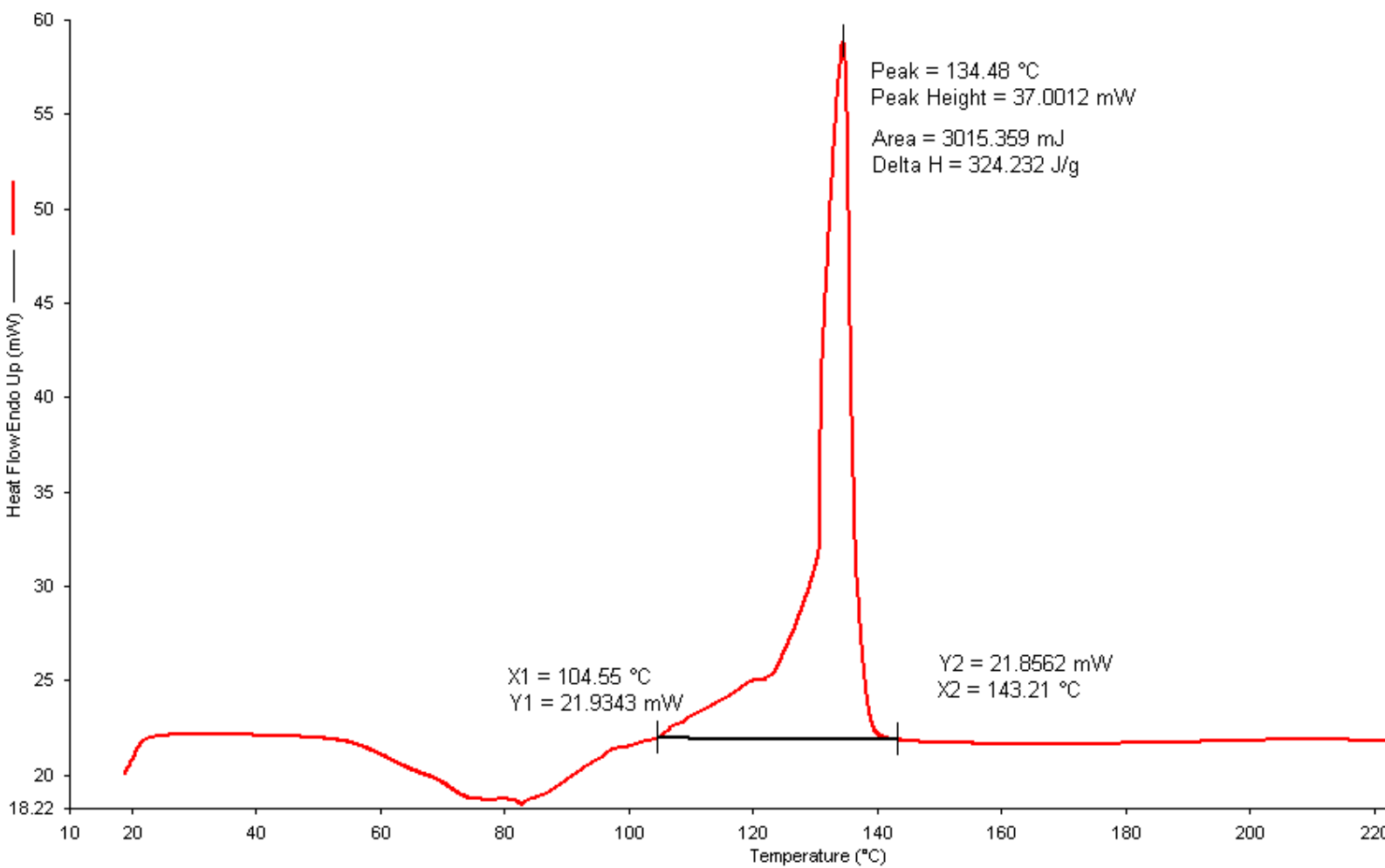


Fig. 4 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland a temps de broyage t4 (Analyse réalisé par DSC)

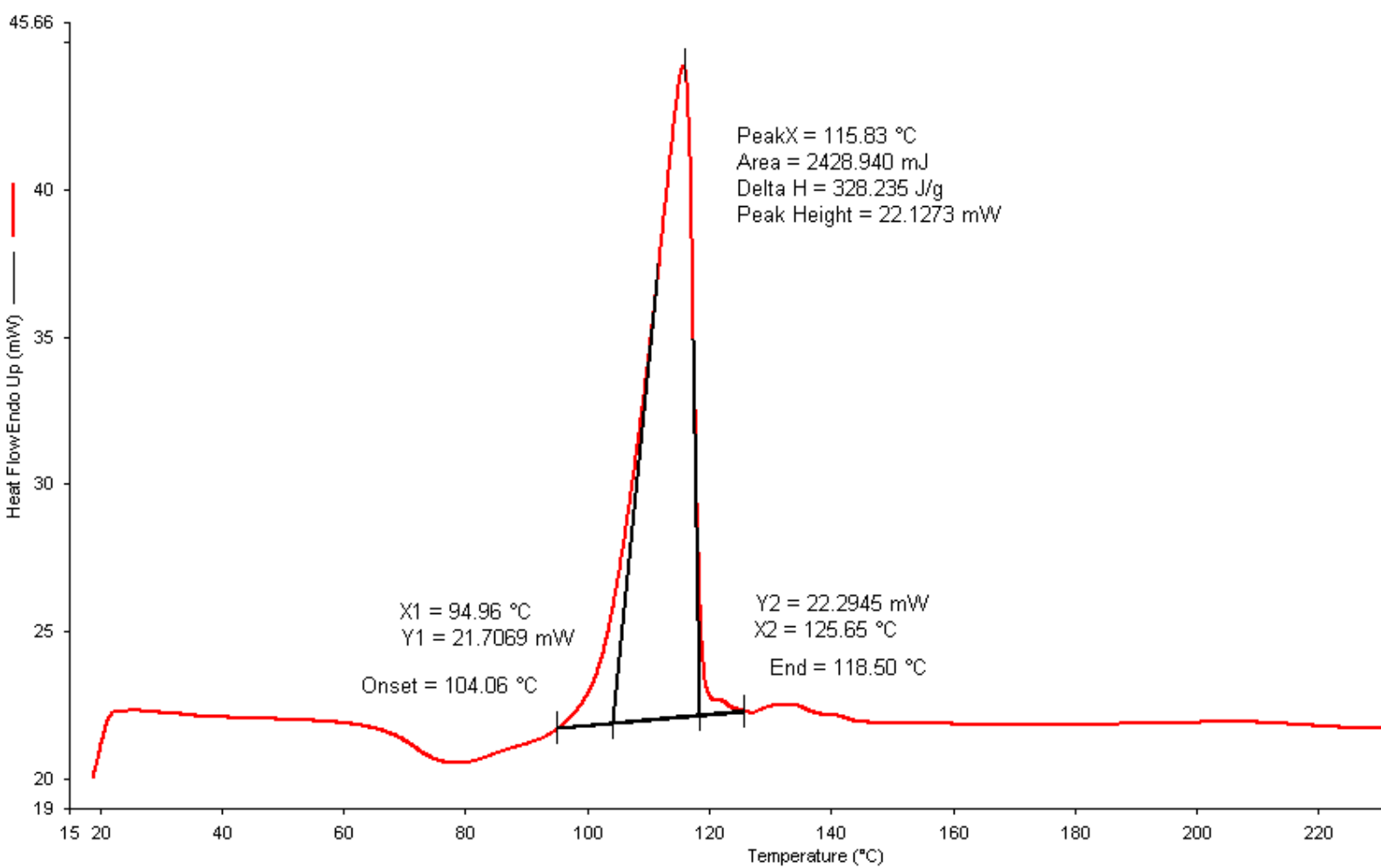


Fig. 5 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland a temps de broyage t5 (Analyse réalisé par DSC)

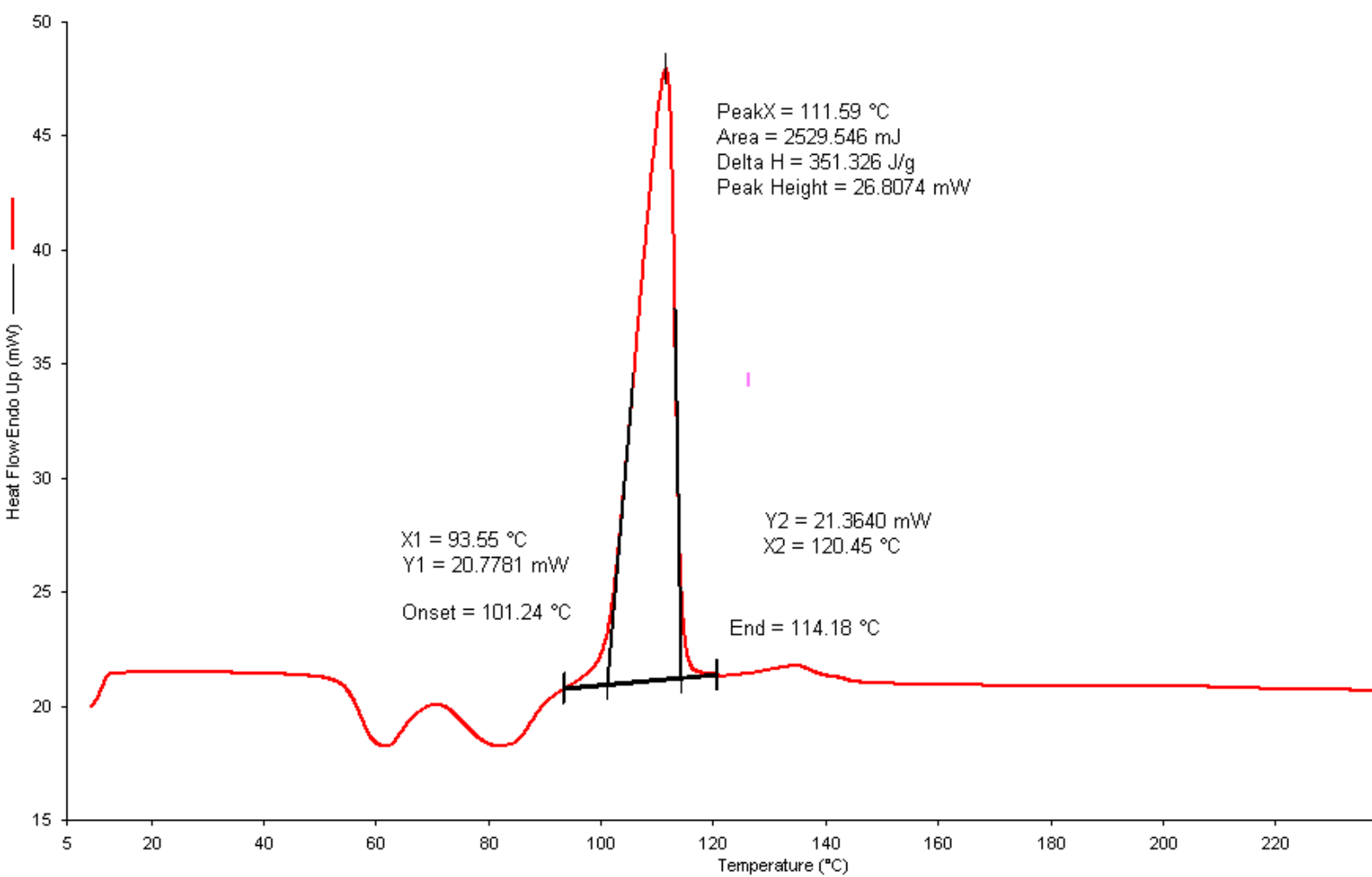


Fig. 6 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland a temps de broyage t6 (Analyse réalisé par DSC)

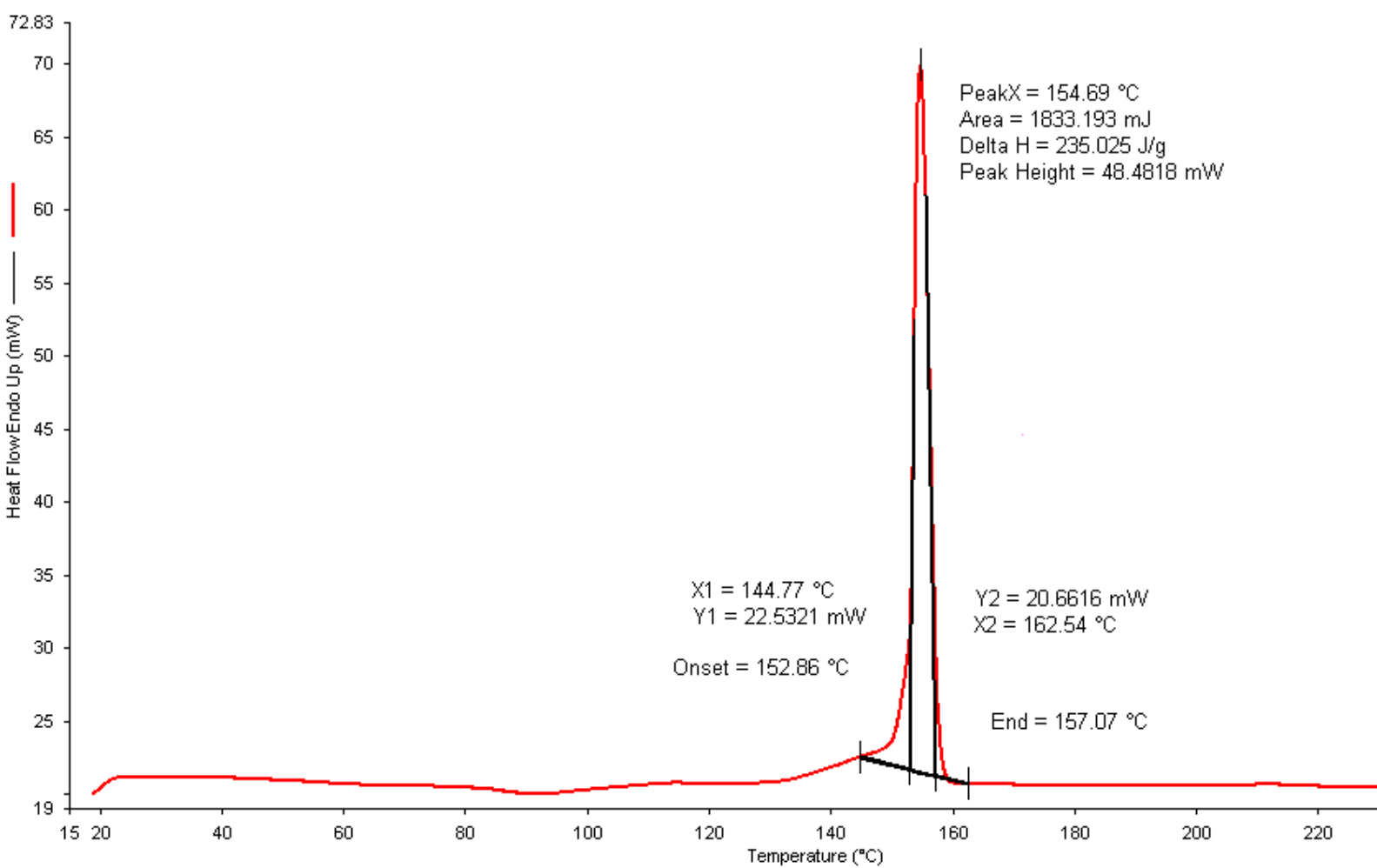


Fig. 7 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux tufs a temps de broyage t1 (Analyse réalisé par DSC)

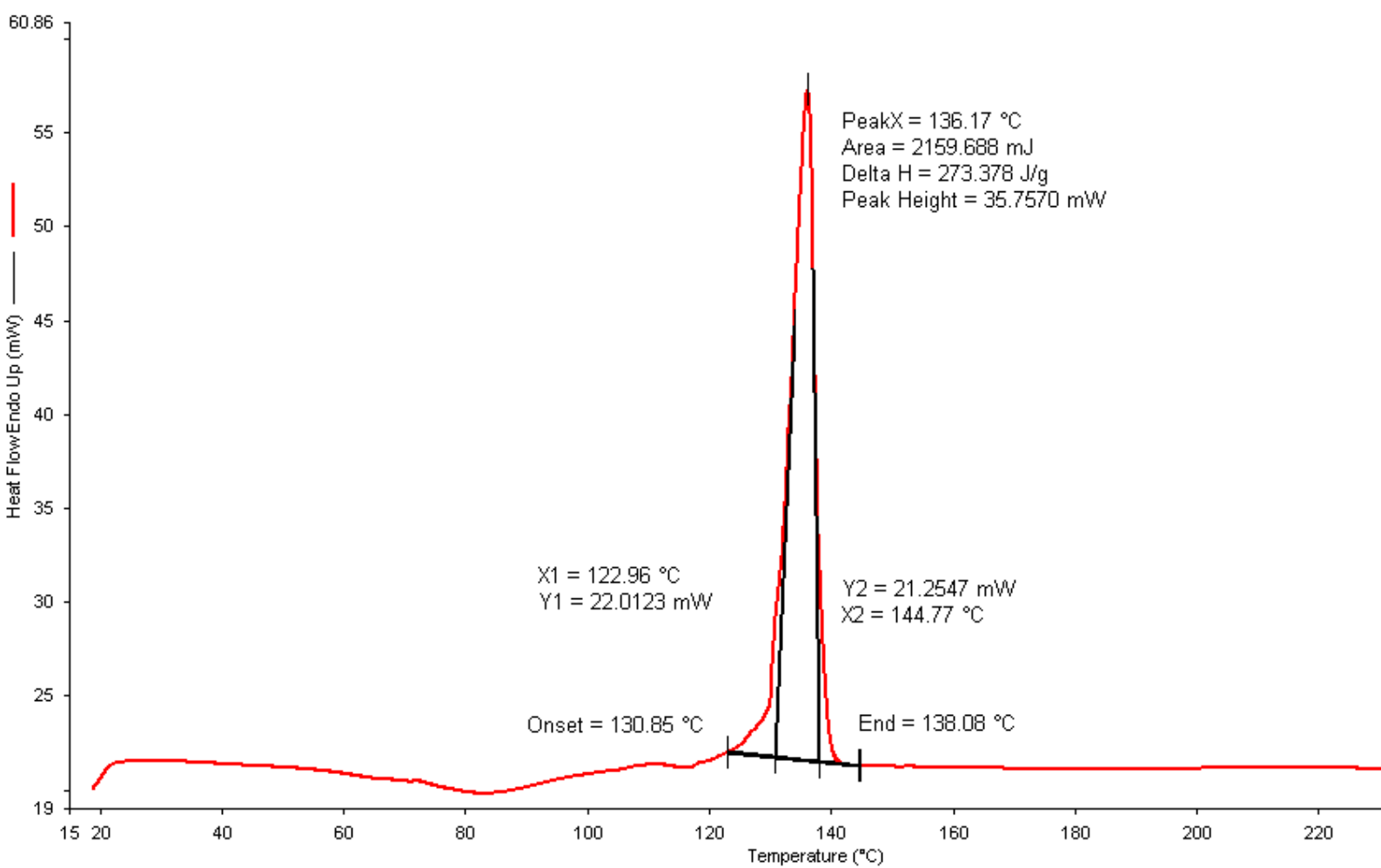


Fig. 8: Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux tufs a temps de broyage t2 (Analyse réalisé par DSC)

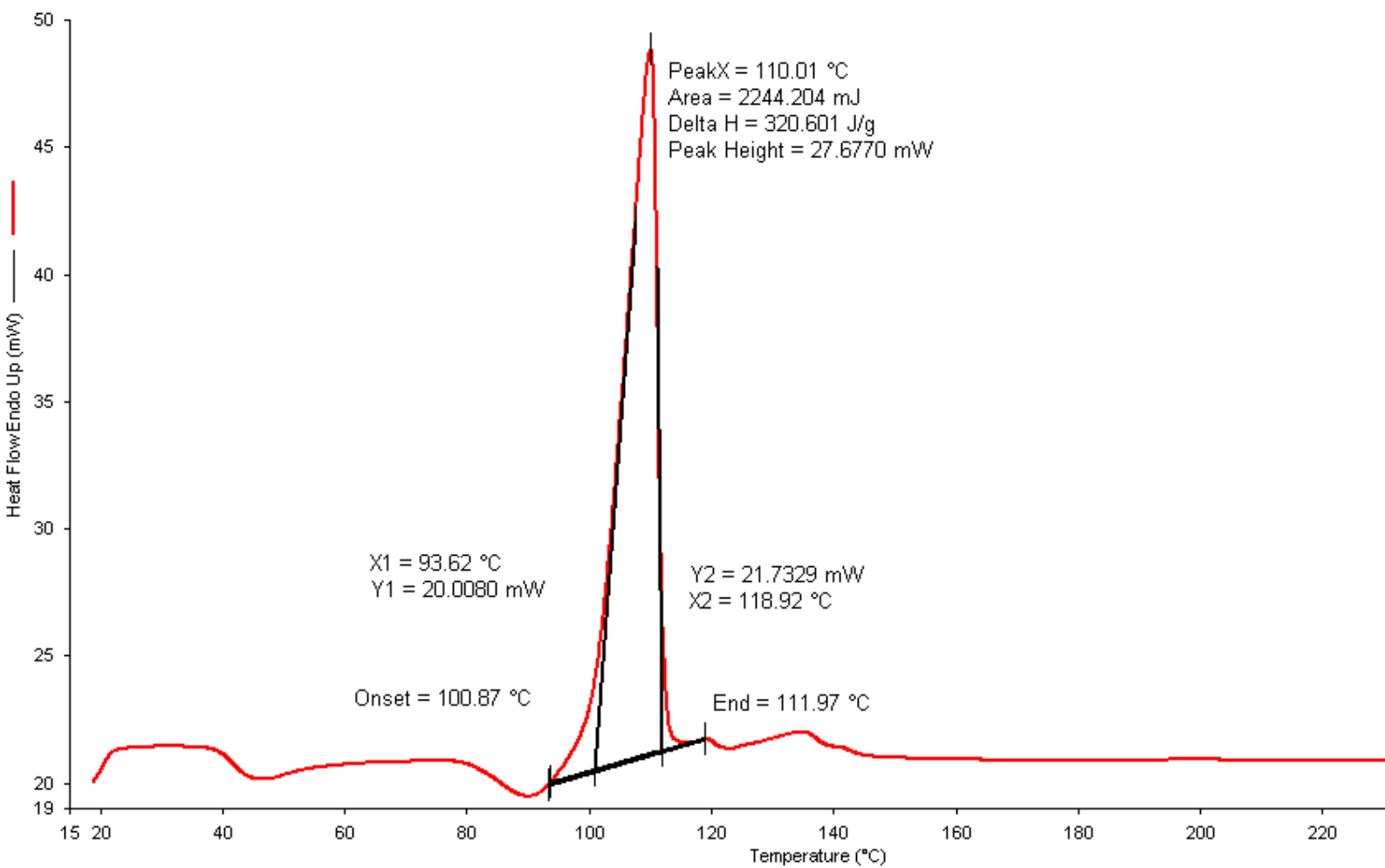


Fig. 9 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux tufs a temps de broyage t3 (Analyse réalisé par DSC)

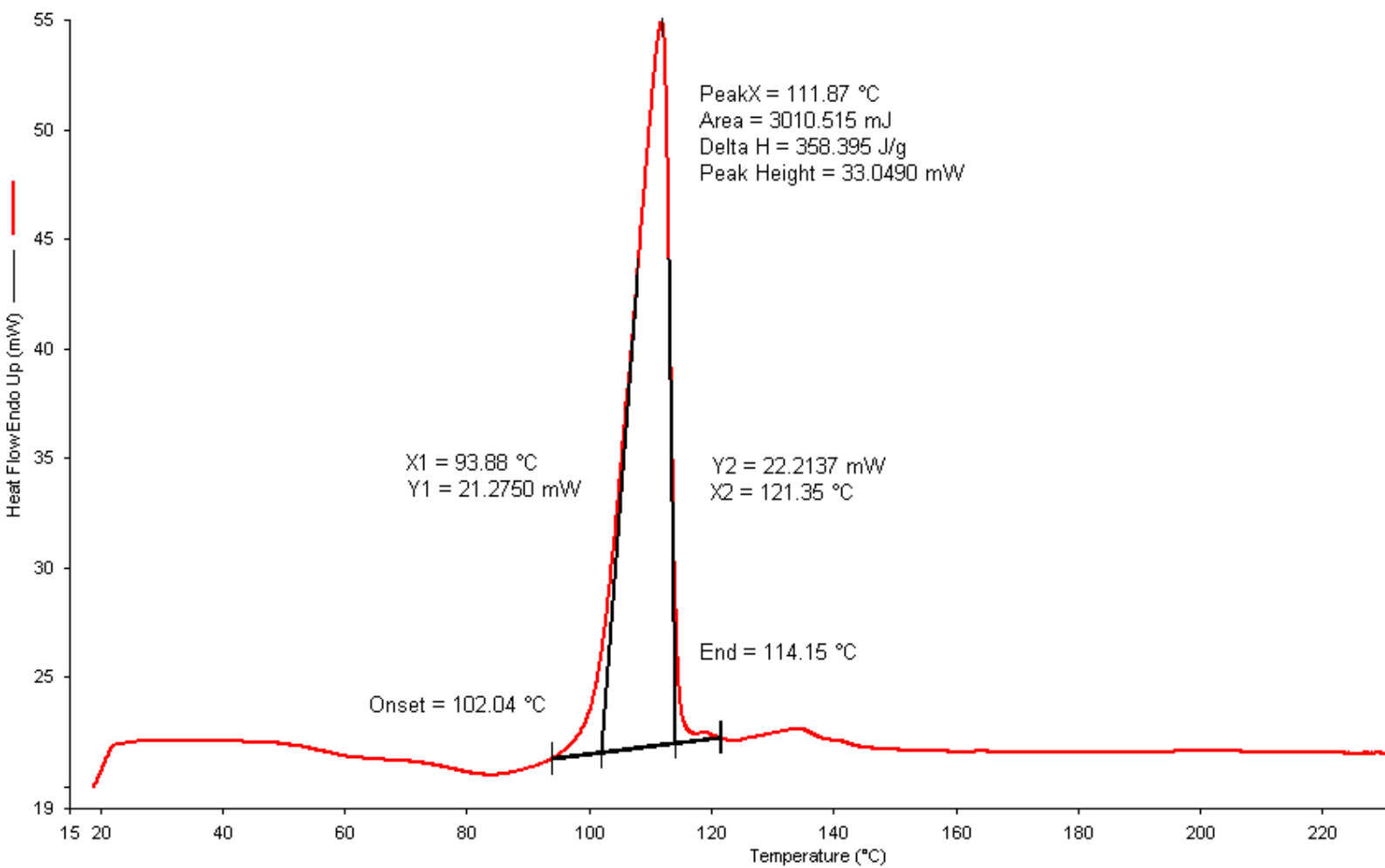


Fig. 10 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux tufs a temps de broyage t4 (Analyse réalisé par DSC)

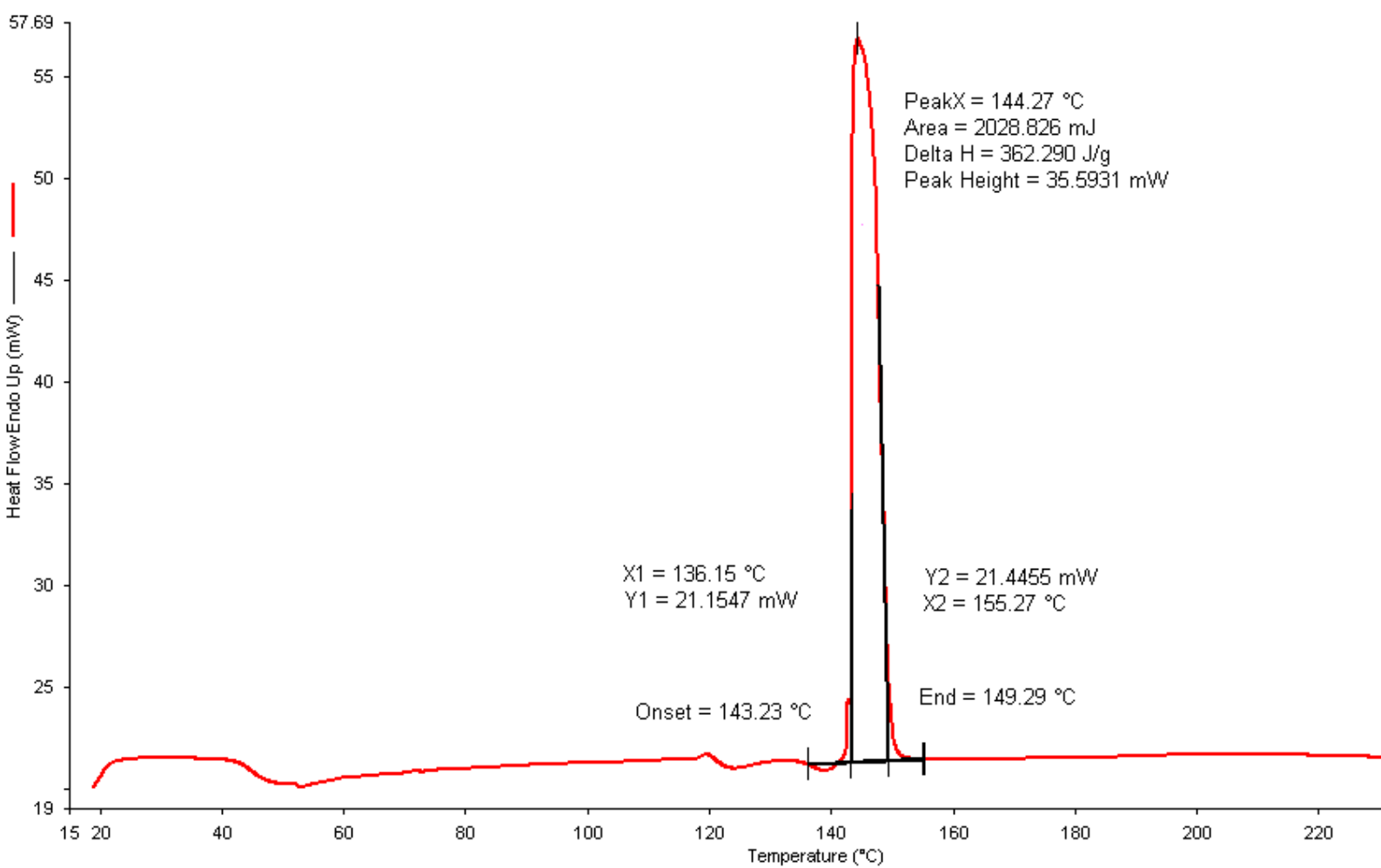


Fig. 11: Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux tufs a temps de broyage t5 (Analyse réalisé par DSC)

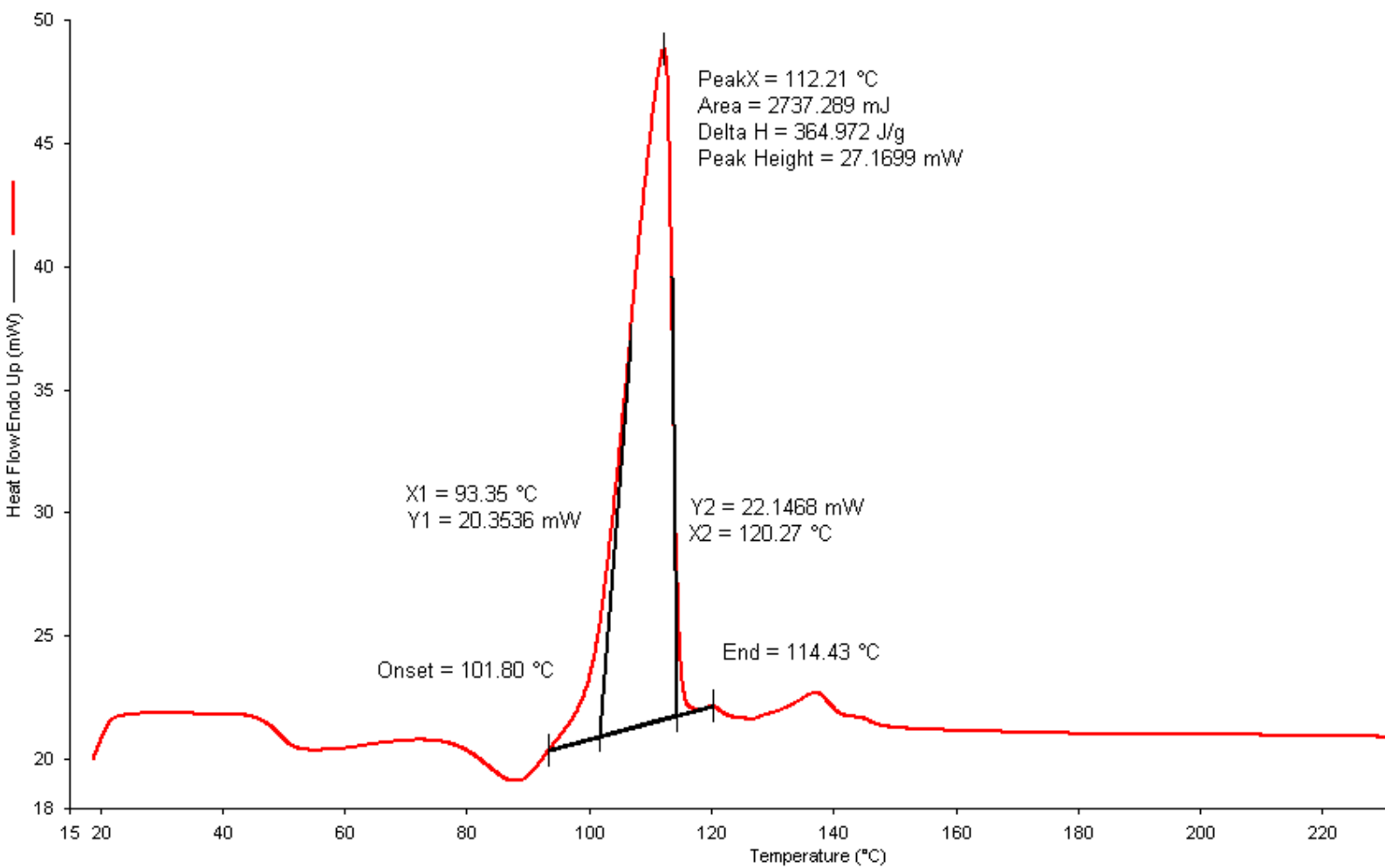


Fig. 12 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux tufs a temps de broyage t6 (Analyse réalisé par DSC)

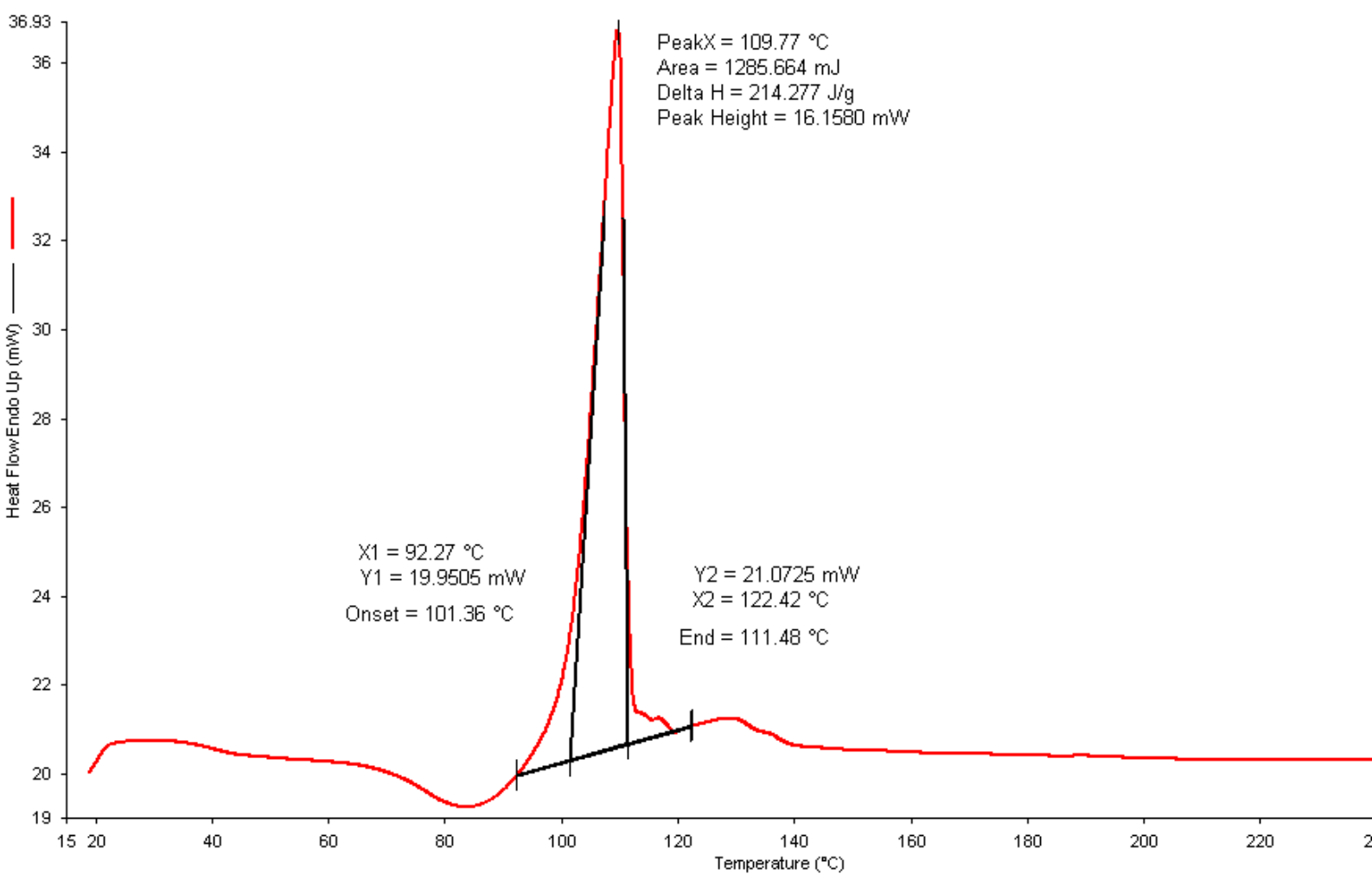


Fig. 13: Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux pouzzolanes a temps de broyage t1 (Analyse réalisé par DSC)

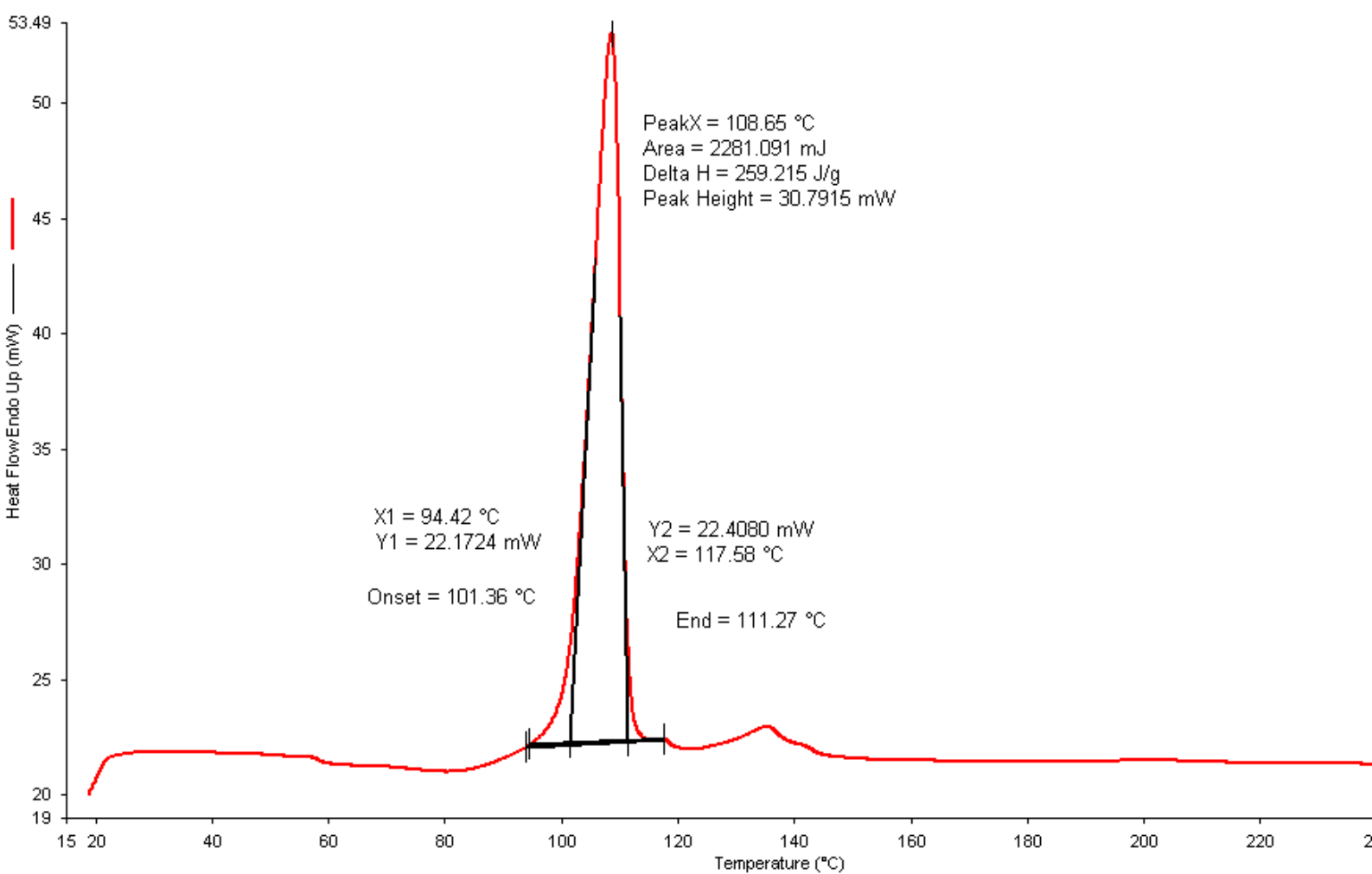


Fig. 14 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux pouzzolanes a temps de broyage t2 (Analyse réalisé par DSC)

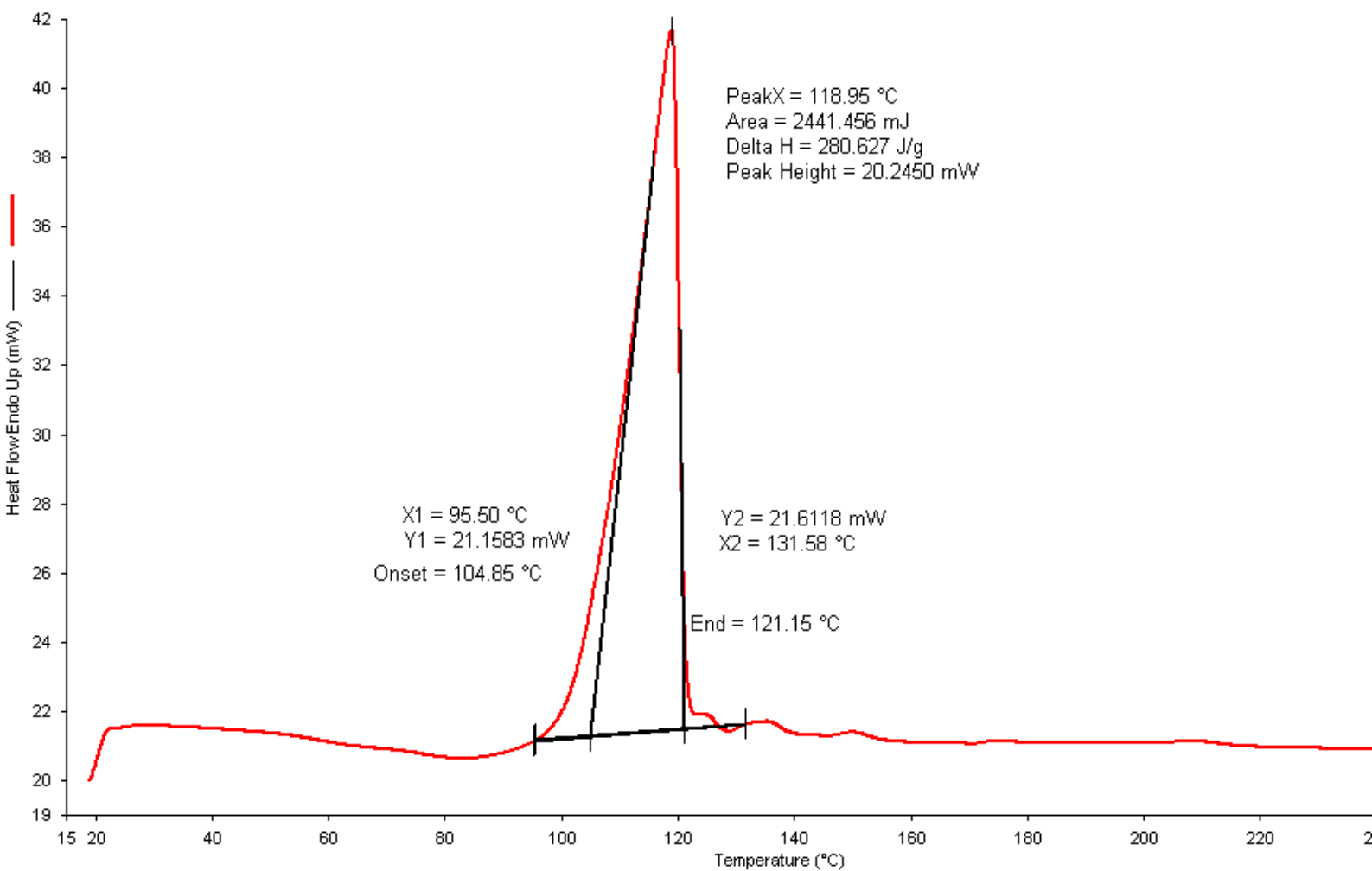


Fig. 15 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux pouzzolanes a temps de broyage t3 (Analyse réalisé par DSC)

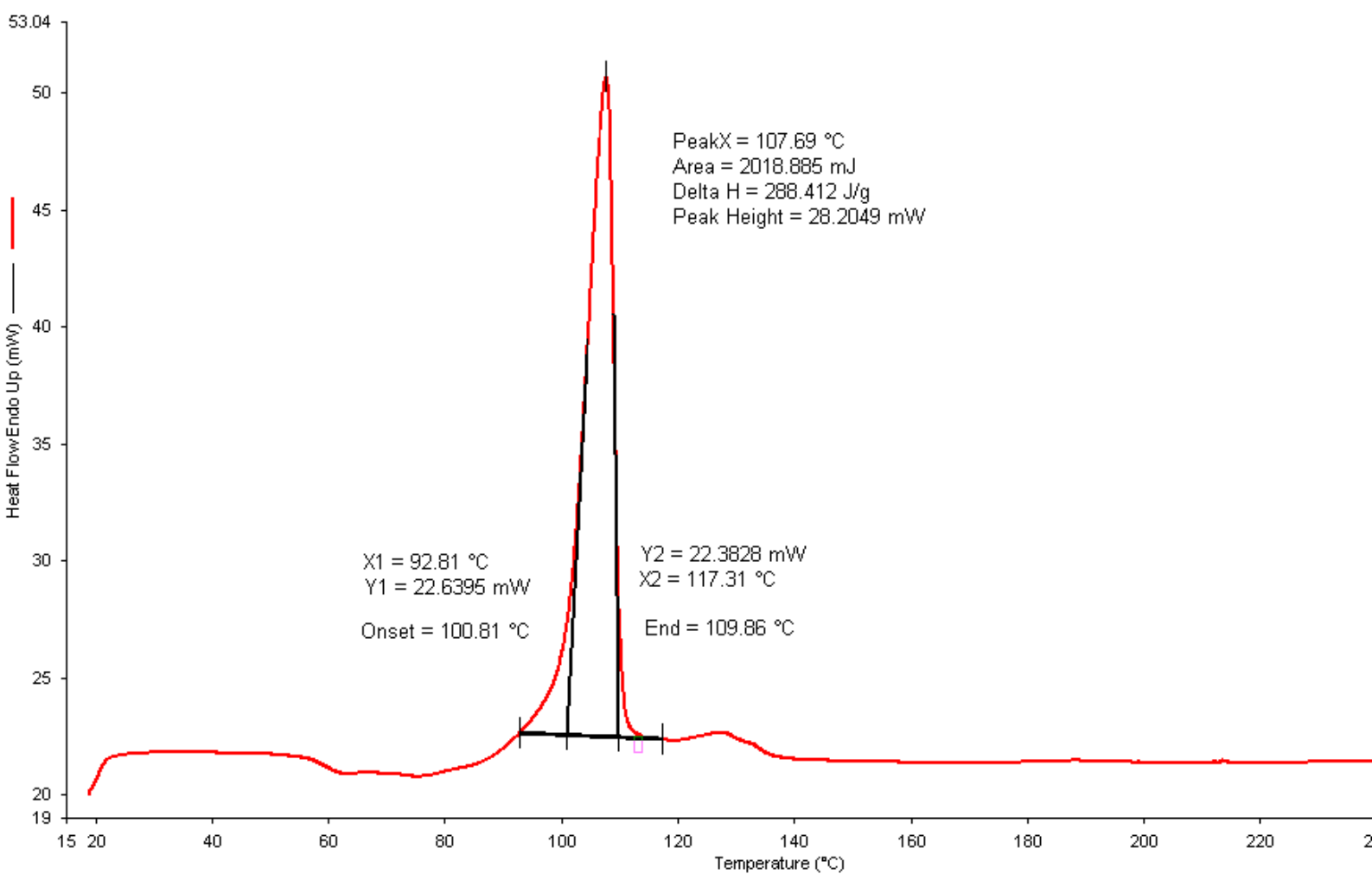


Fig. 16: Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux pouzzolanes a temps de broyage t4 (Analyse réalisé par DSC)

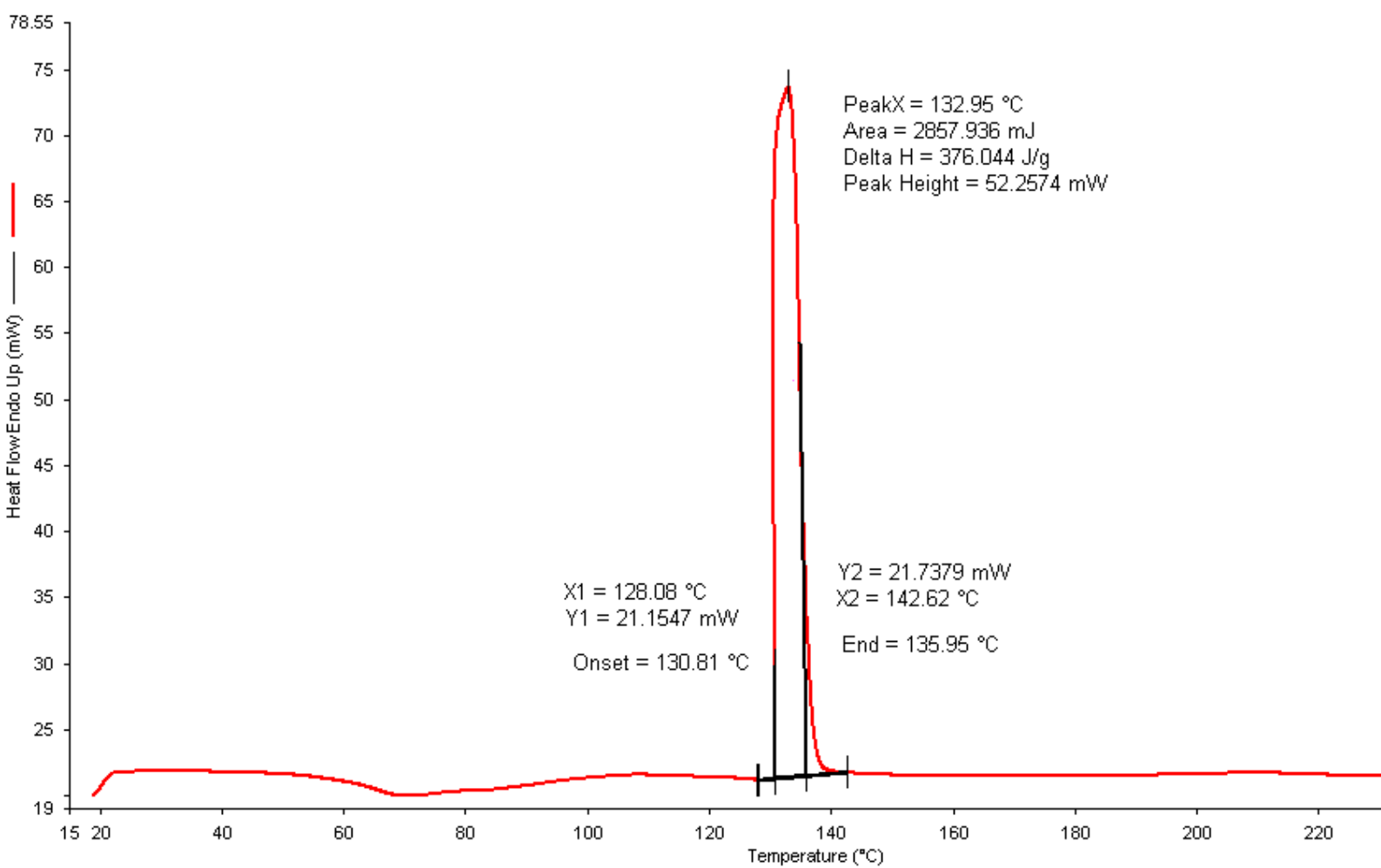


Fig. 17 : Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux pouzzolanes a temps de broyage t5 (Analyse réalisé par DSC)

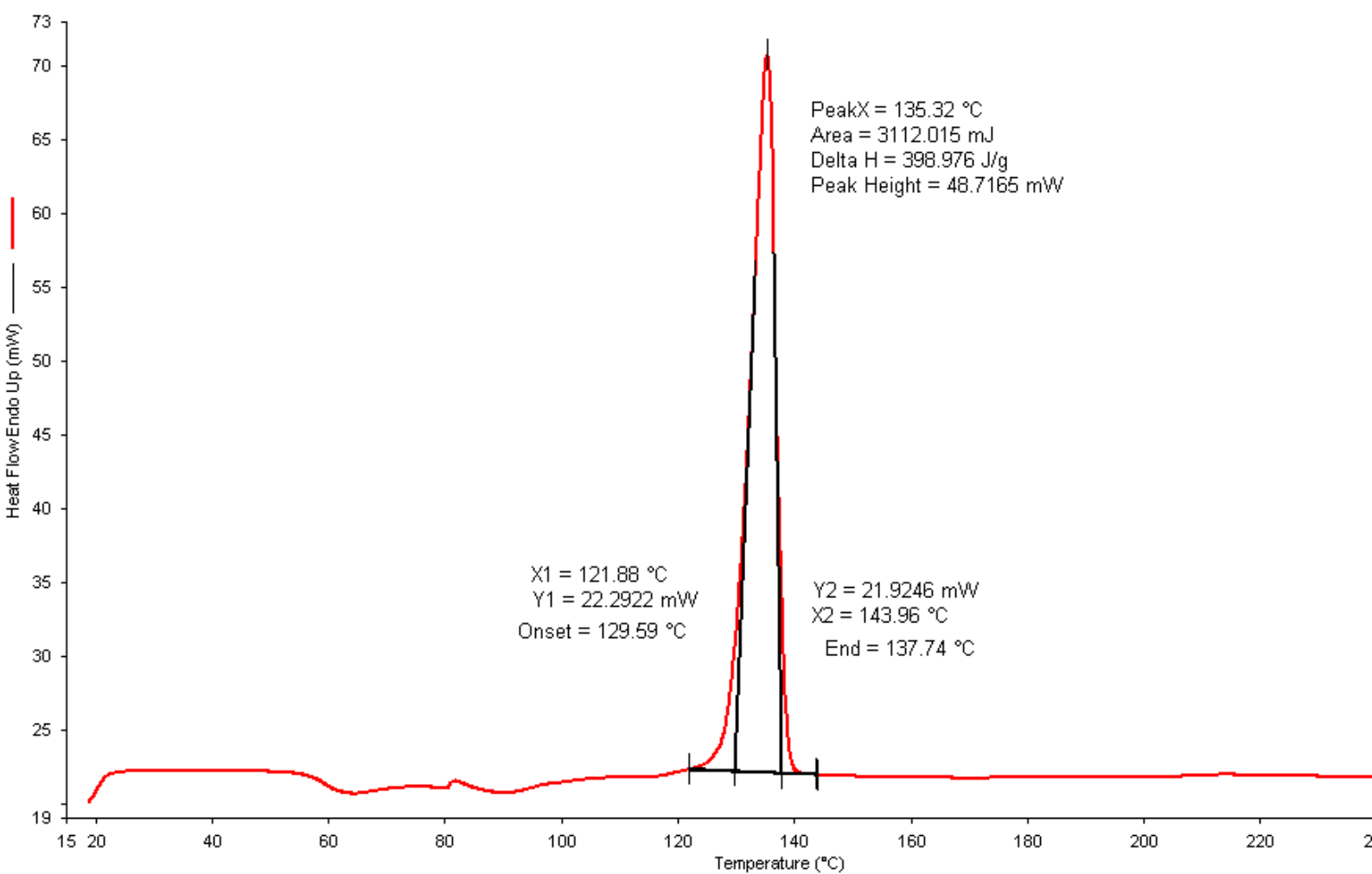


Fig. 18: Evaluation de flux de chaleur en fonction de la température d'un ciment portland composé aux pouzzolanes a temps de broyage t6 (Analyse réalisé par DSC)



ANNEXE V



Les courbes d'évolution de taux d'hydratation au cours de temps

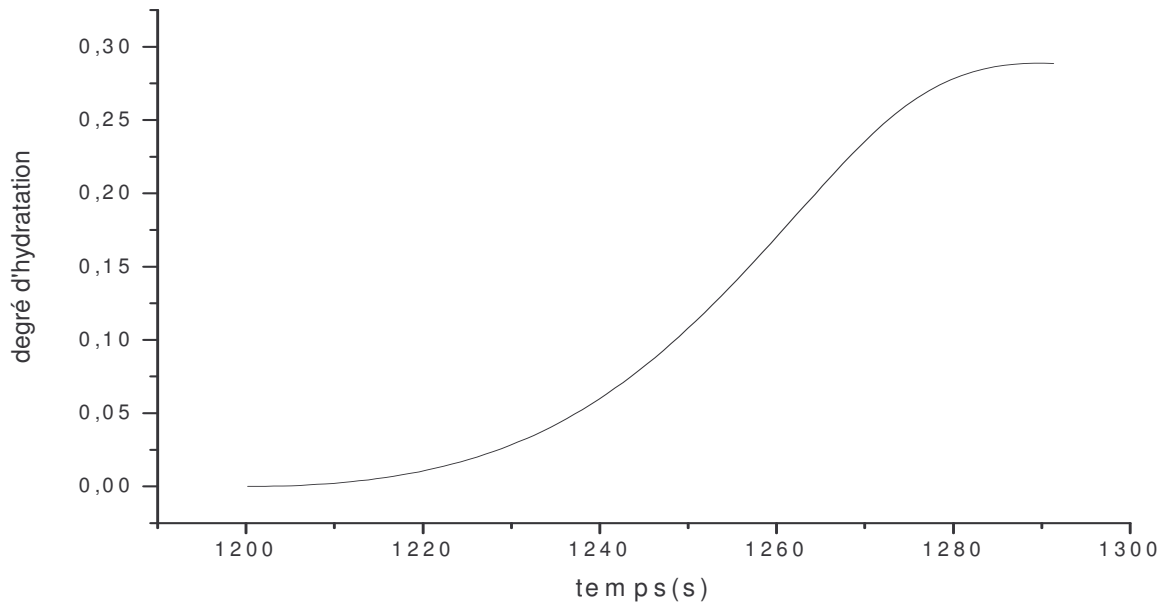


Fig 1 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland sans ajout N°1

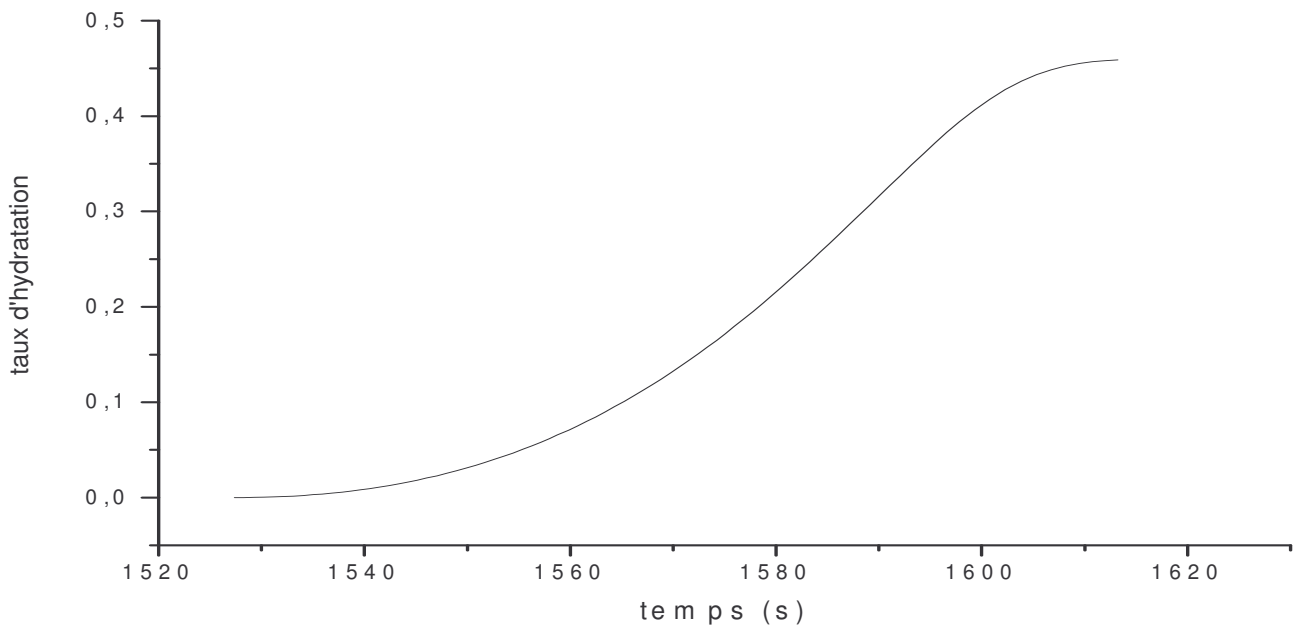


Fig 2 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland sans ajout N°2

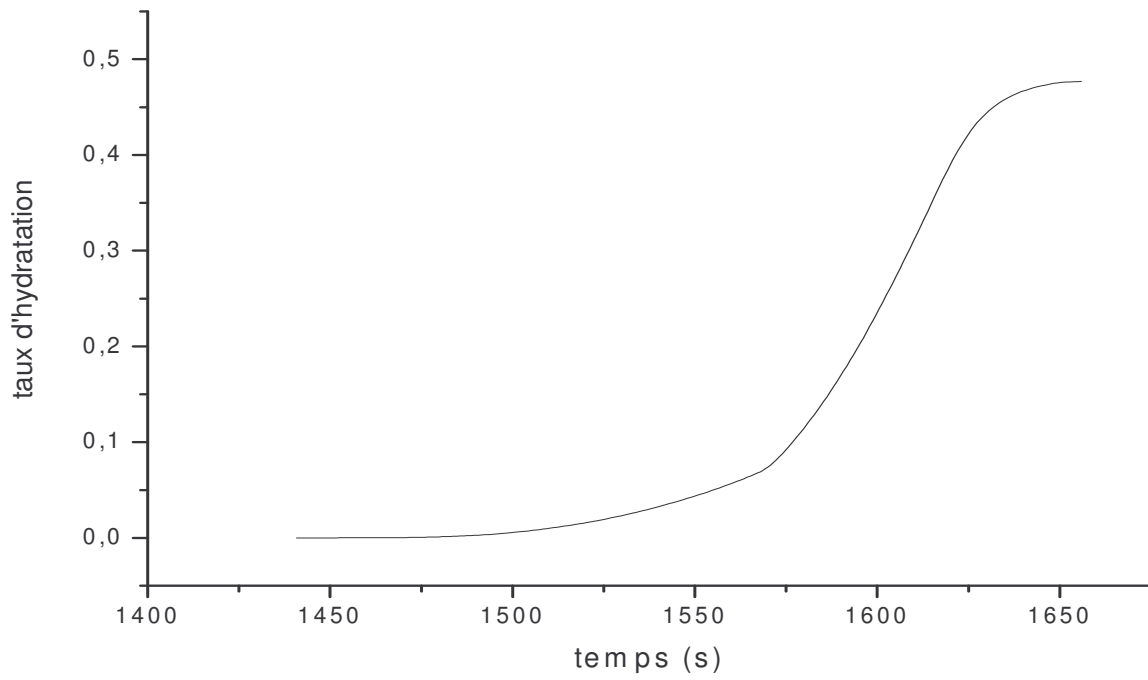


Fig 3: évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland sans ajout N°3

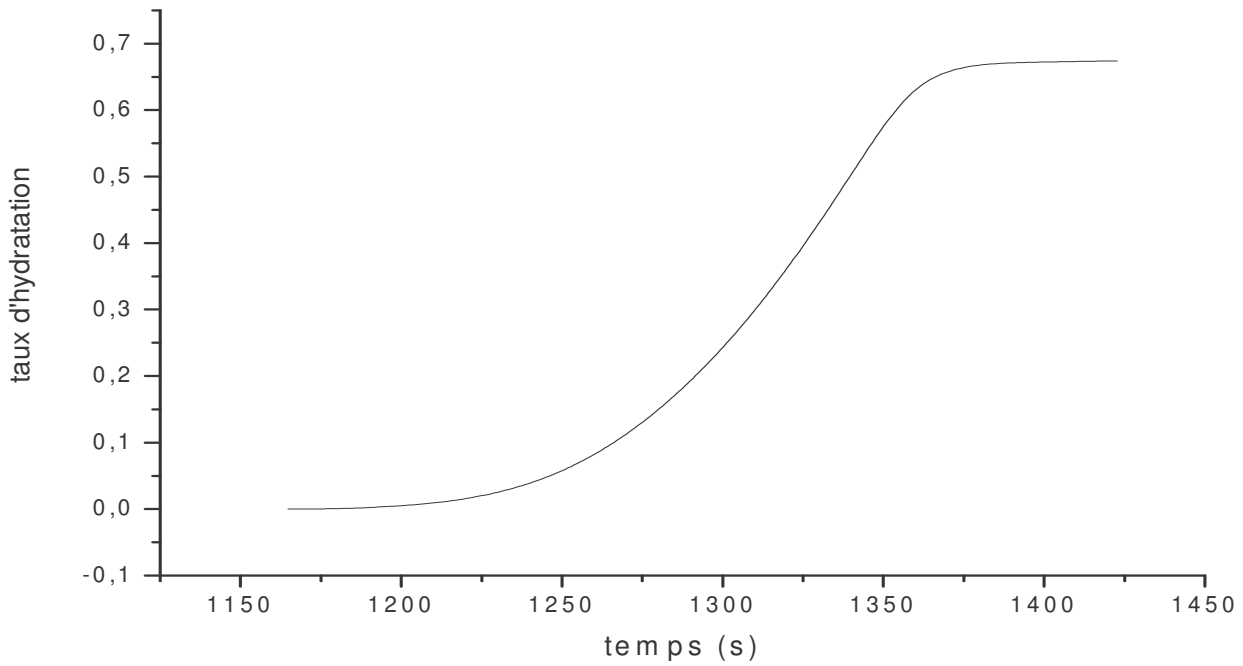


Fig 4: évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland sans ajout N°4

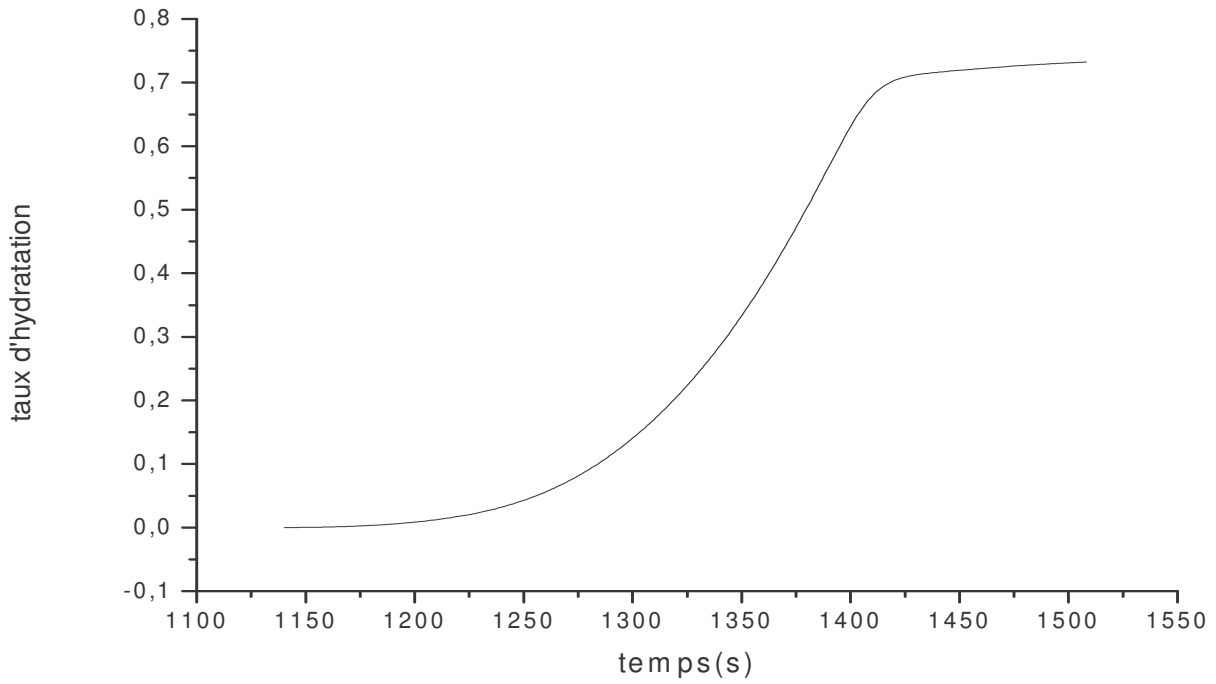


Fig 5: évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland sans ajout N°5

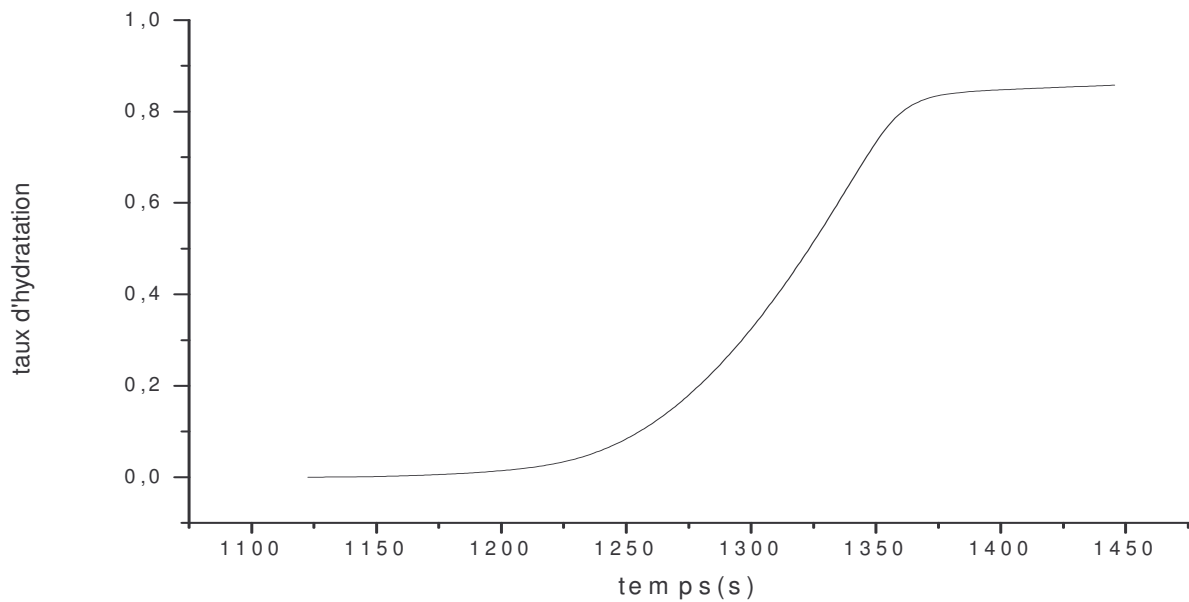


Fig 6: évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland sans ajout N°6

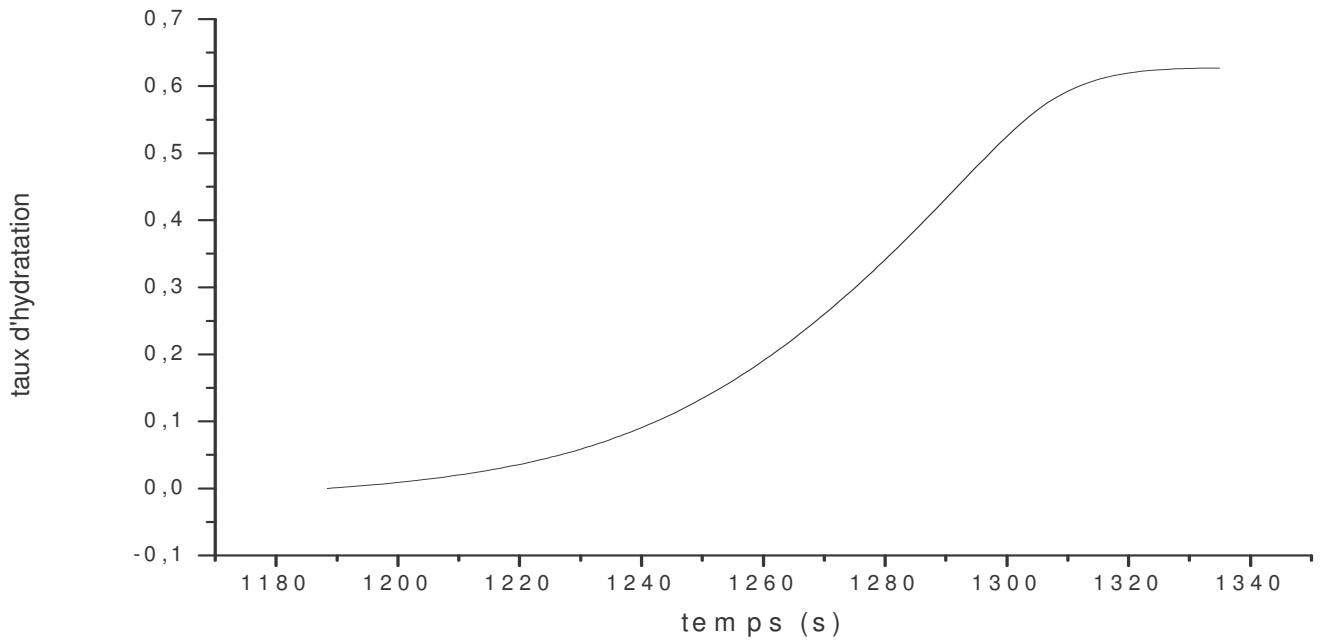


Fig 7: évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°1

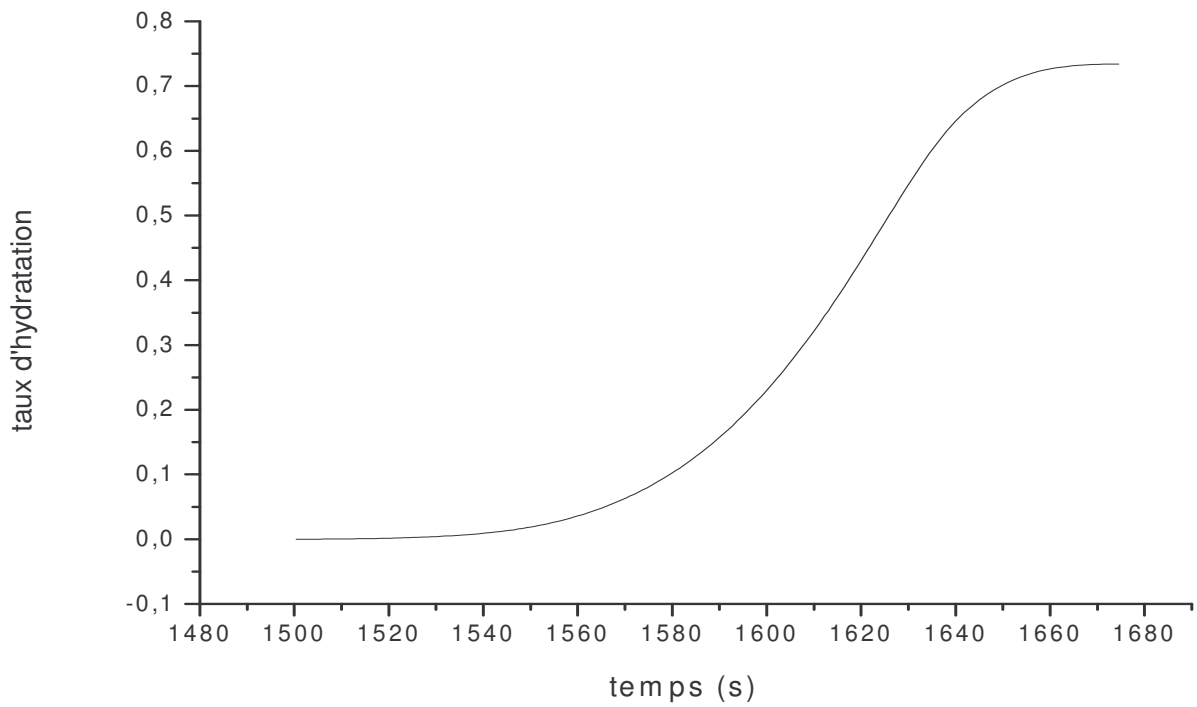


Fig 8: évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°2

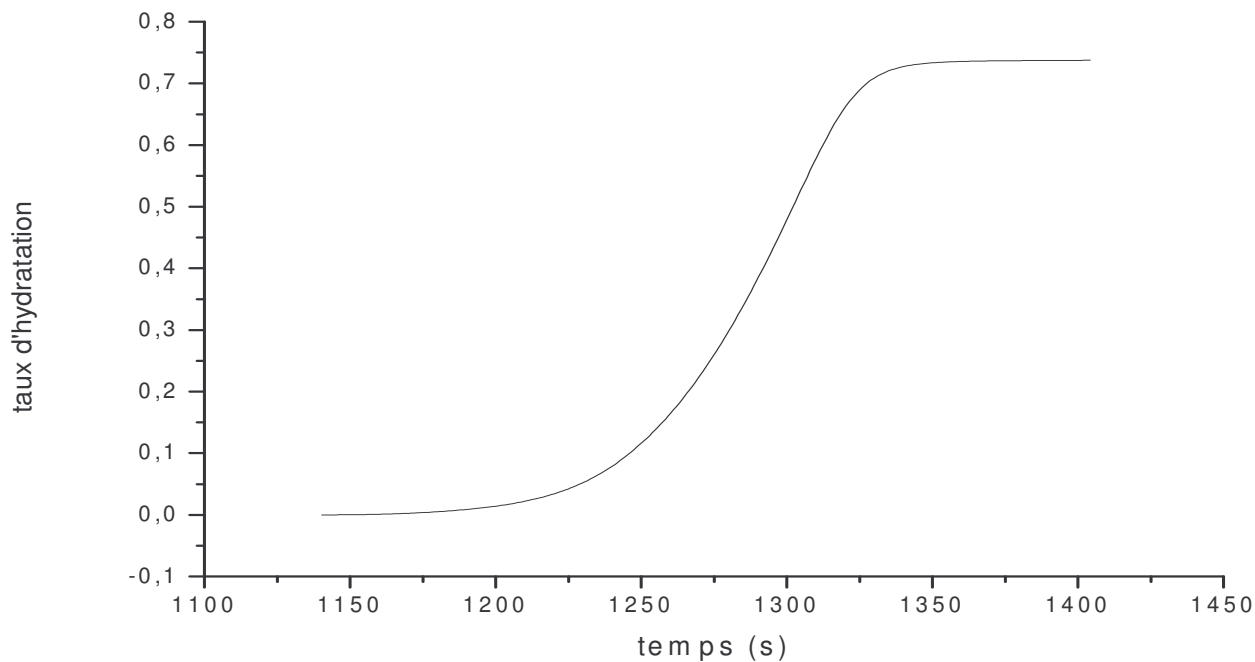


Fig 9 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°3

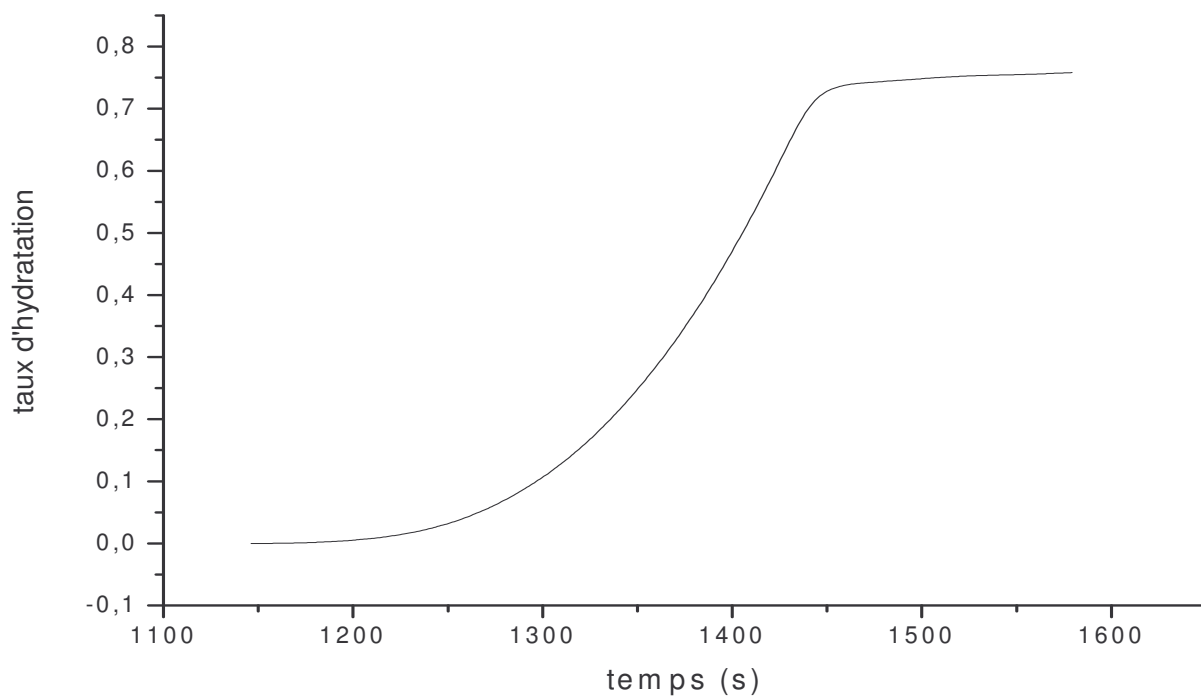


Fig 10 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout de pouzzolane N°4

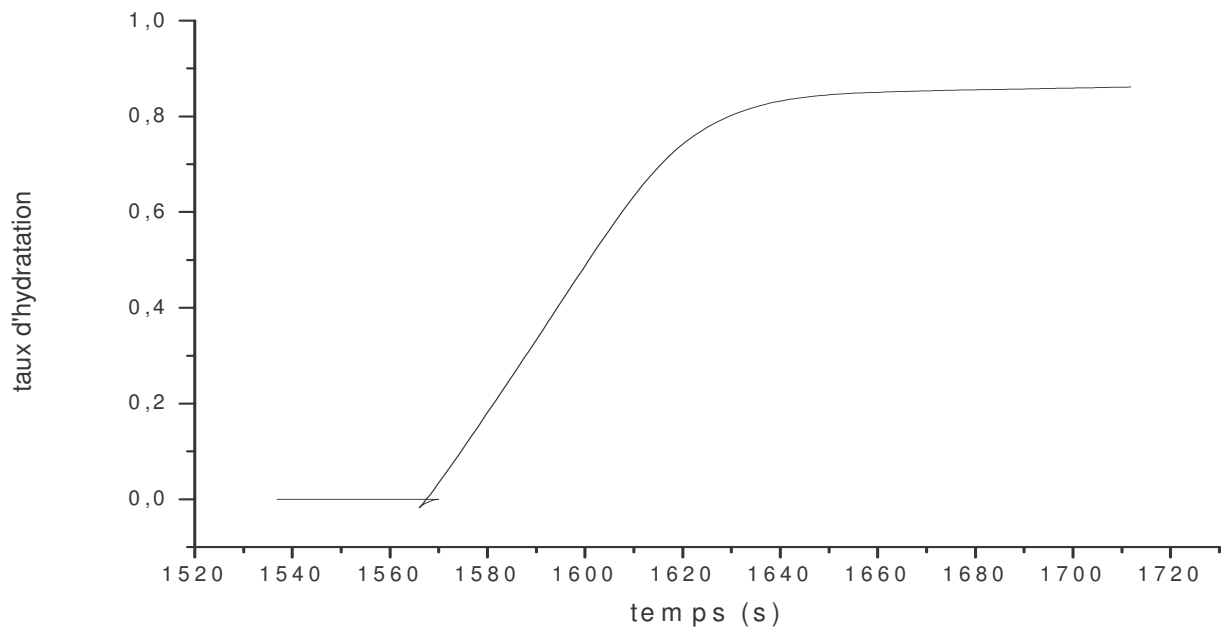


Fig 11 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout de pouzzolane N°5

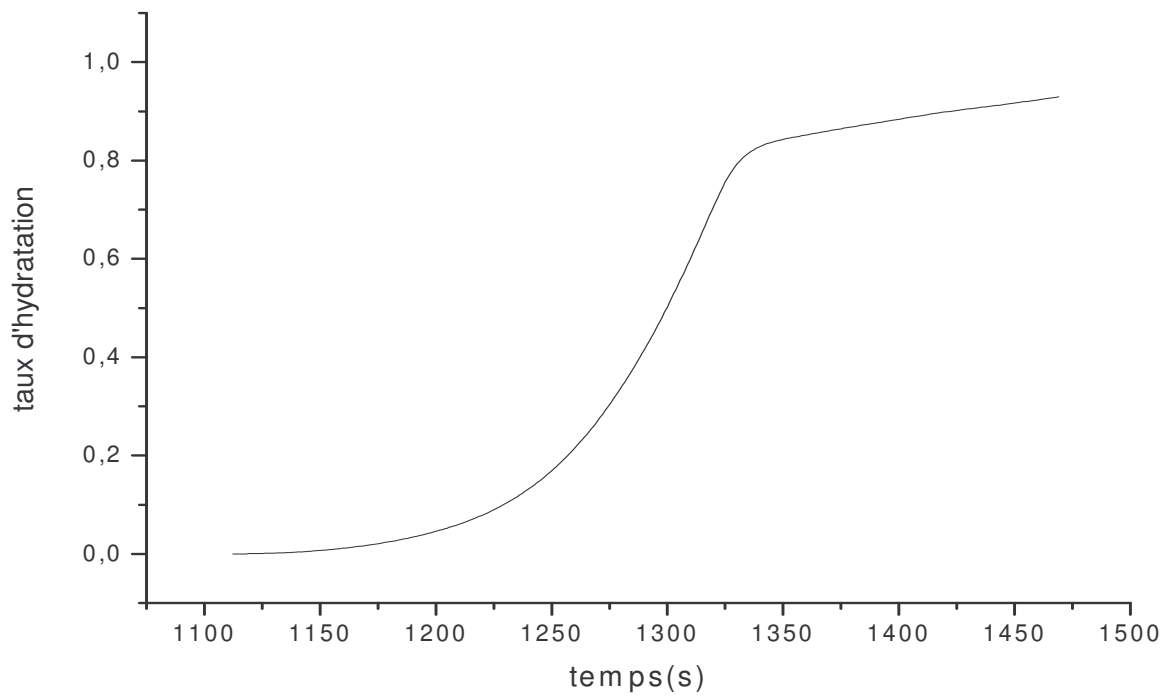


Fig 12 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout de pouzzolane N°6

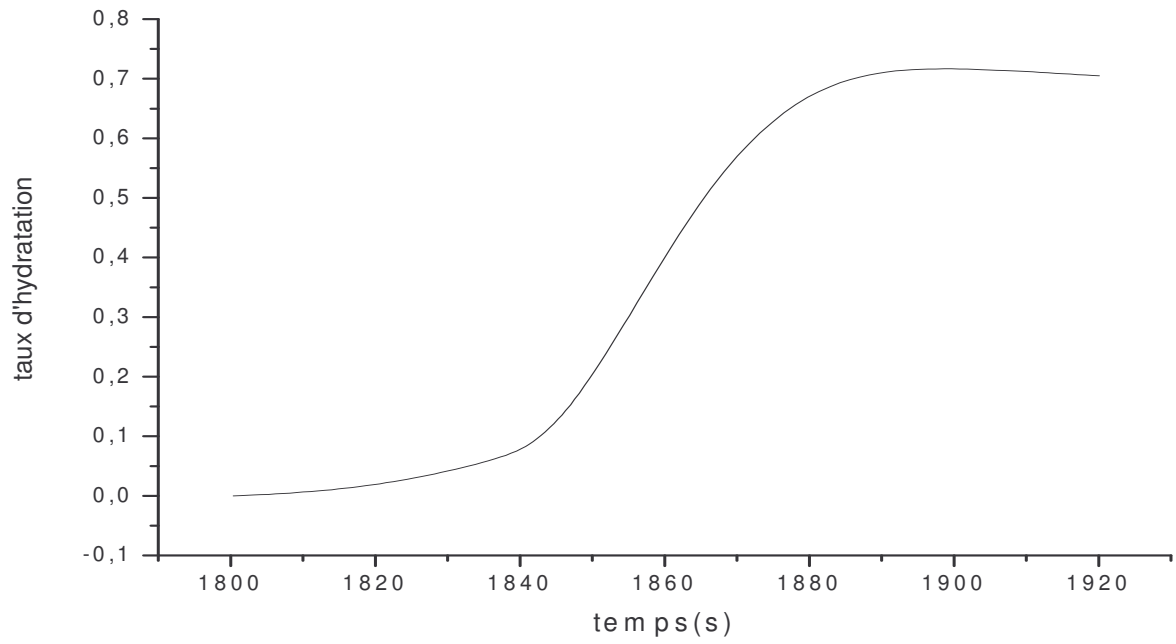


Fig 13 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout tuf N°1

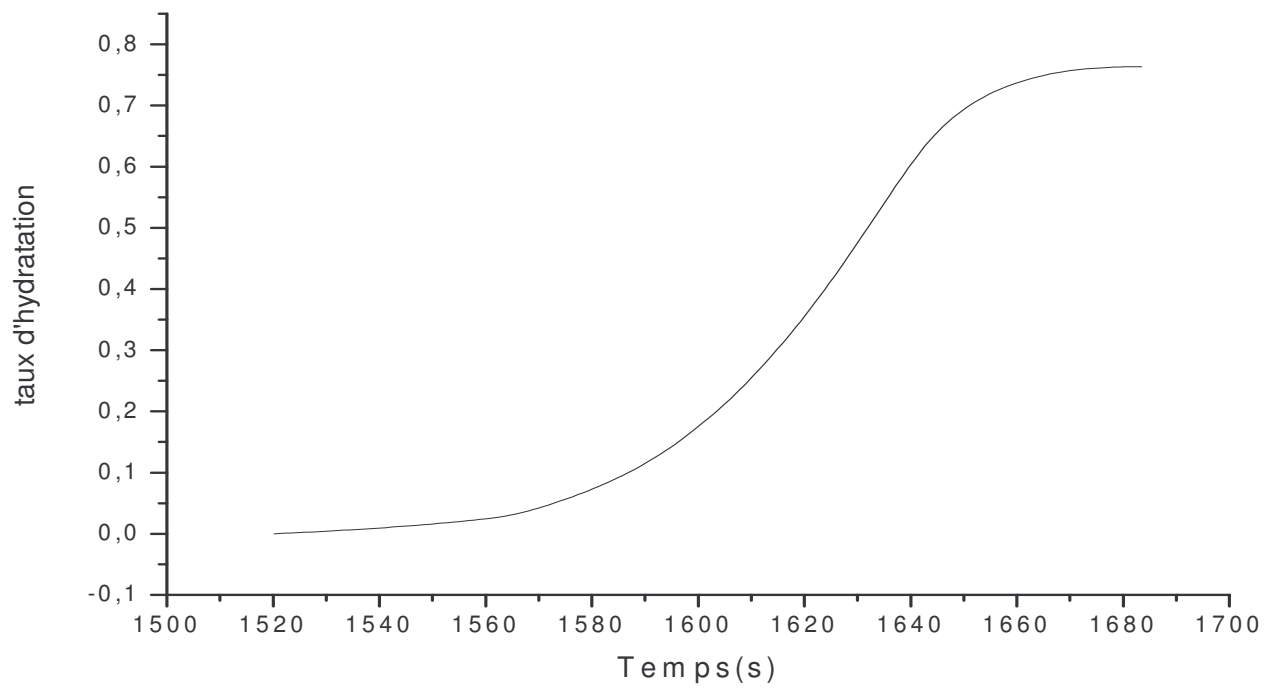


Fig 14 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout tuf N°2

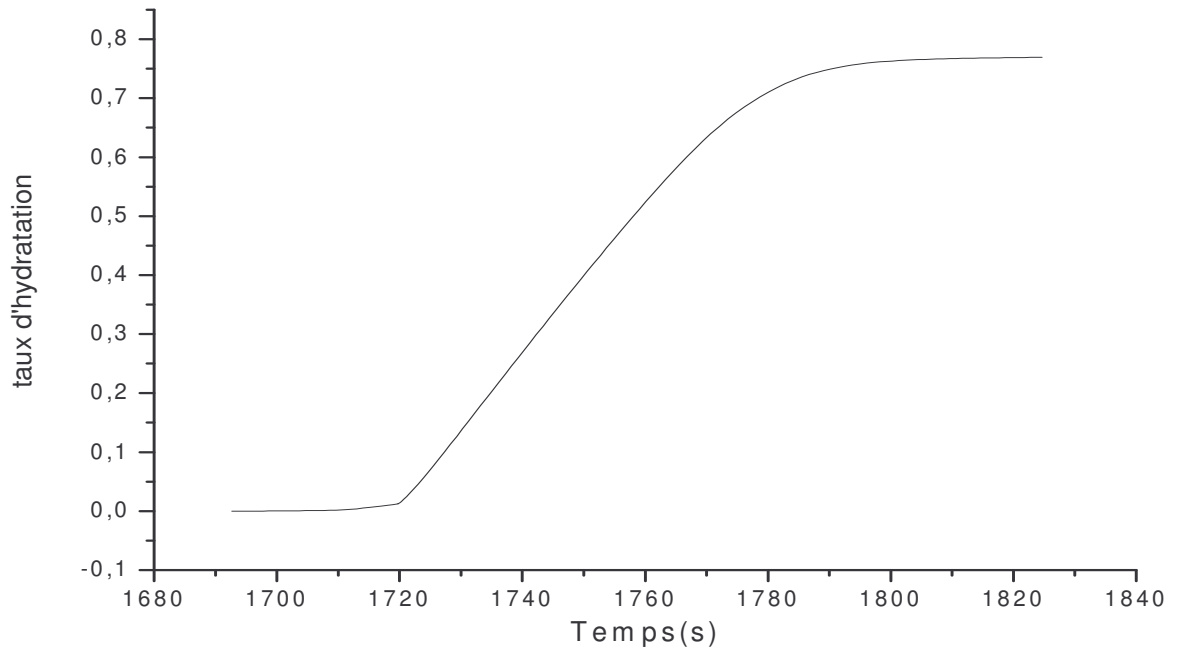


Fig 15 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout tuf N°3

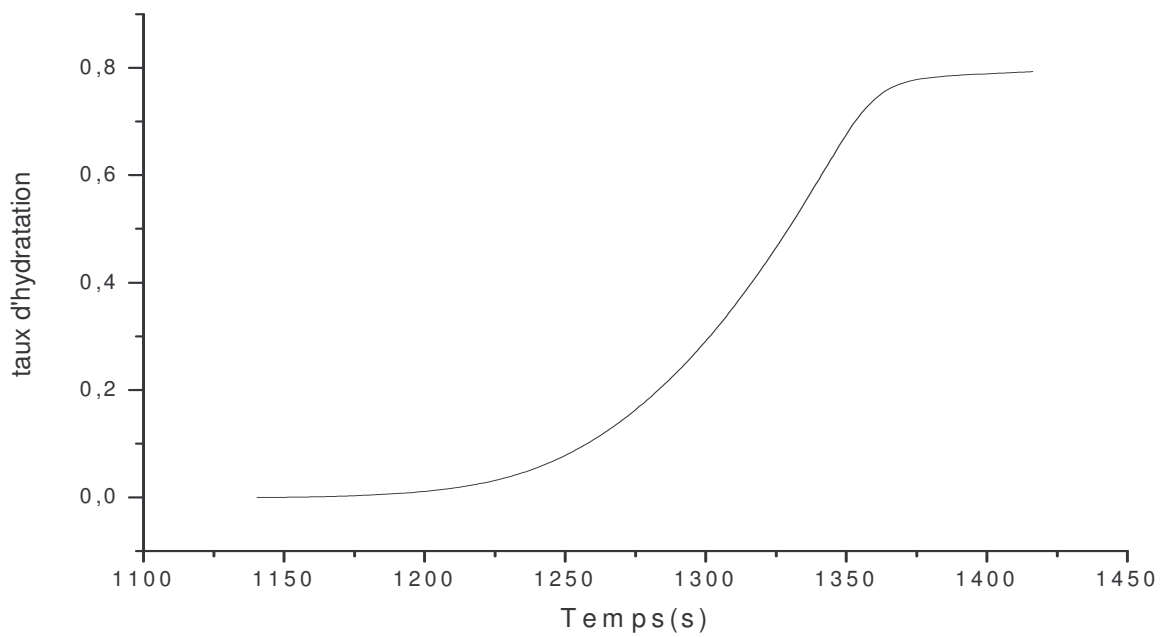


Fig 16 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout tuf N°4

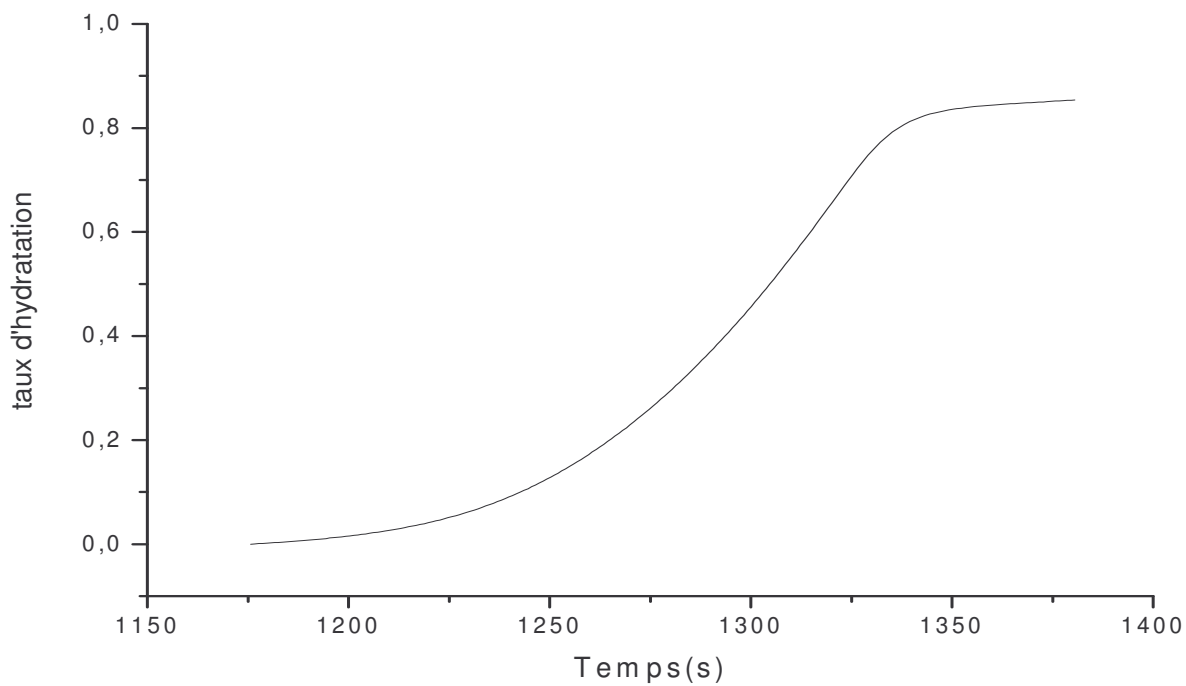


Fig 17 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout tuf N°5

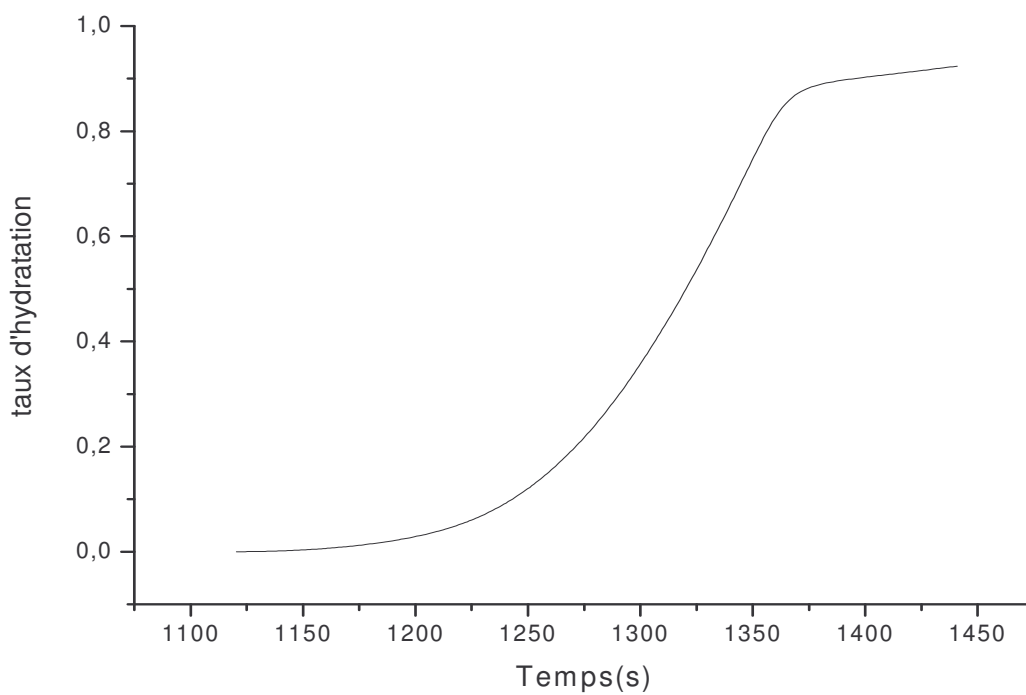


Fig 18 : évolution de taux d'hydratation en fonction du temps d'un ciment portland avec ajout tuf N°6



ANNEXE VI



Les courbes des ajustements des modèles d'Avrami

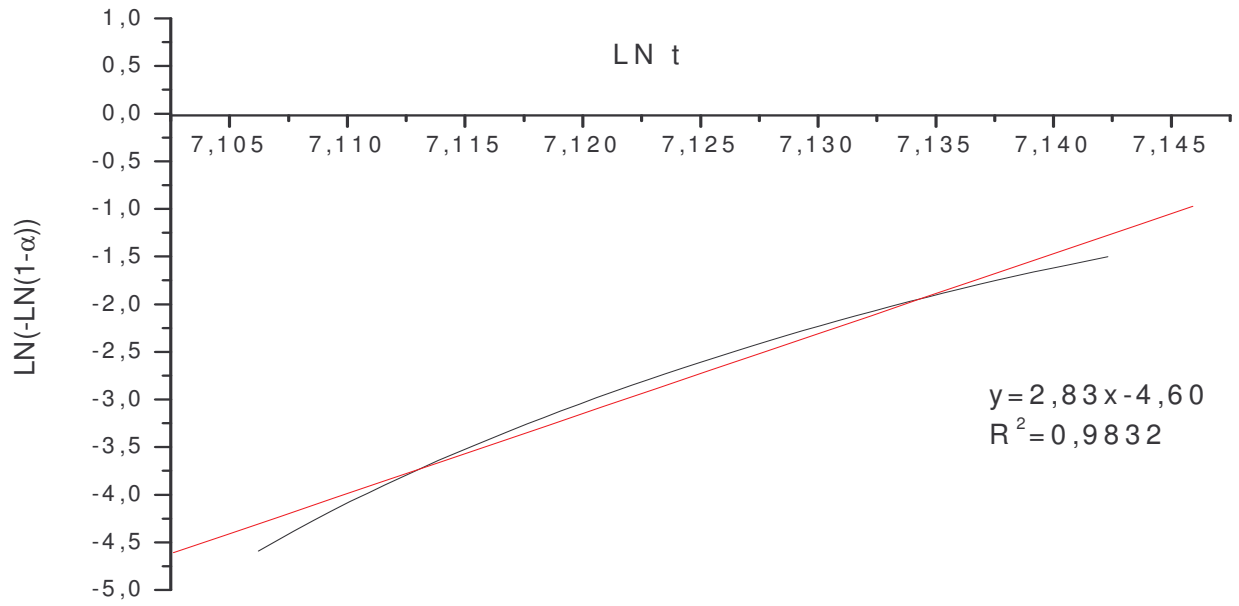


Fig 1 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°1

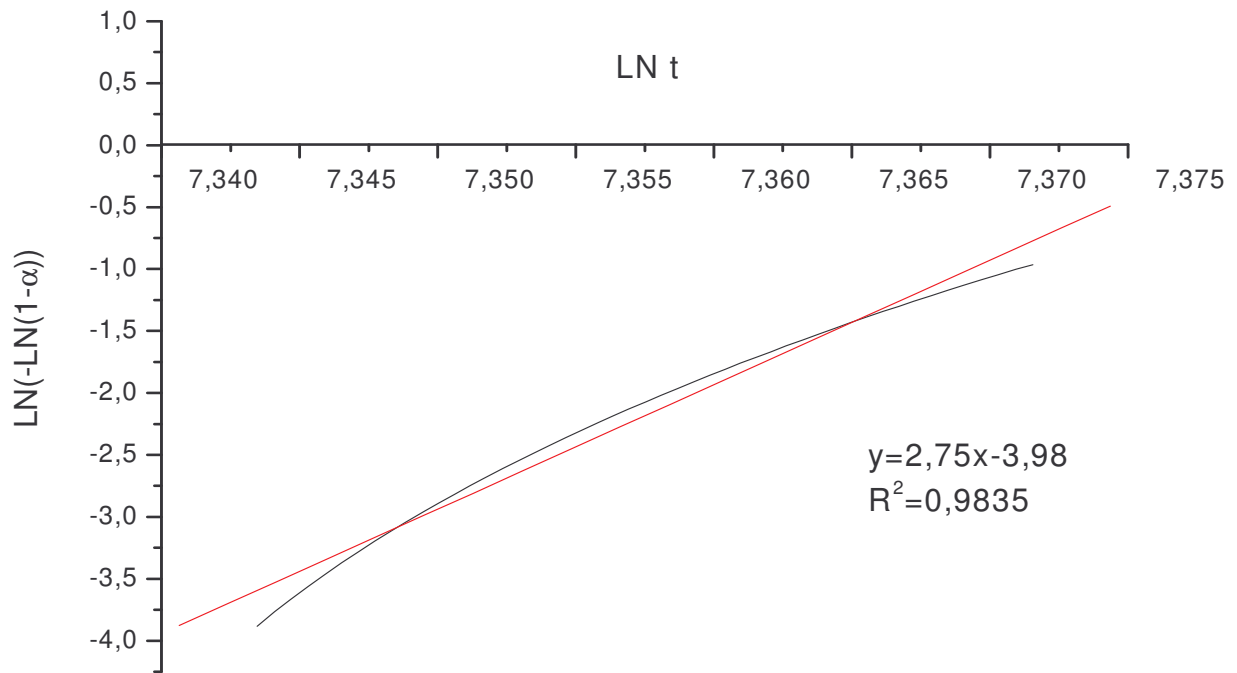


Fig 2 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°2

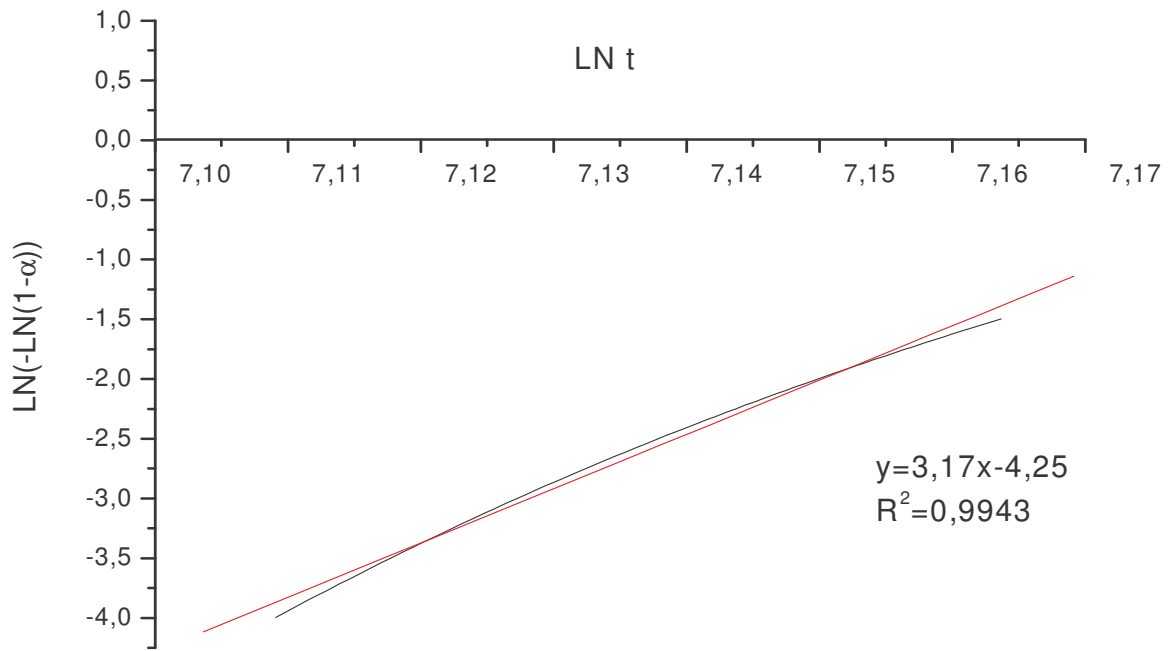


Fig 3 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°3

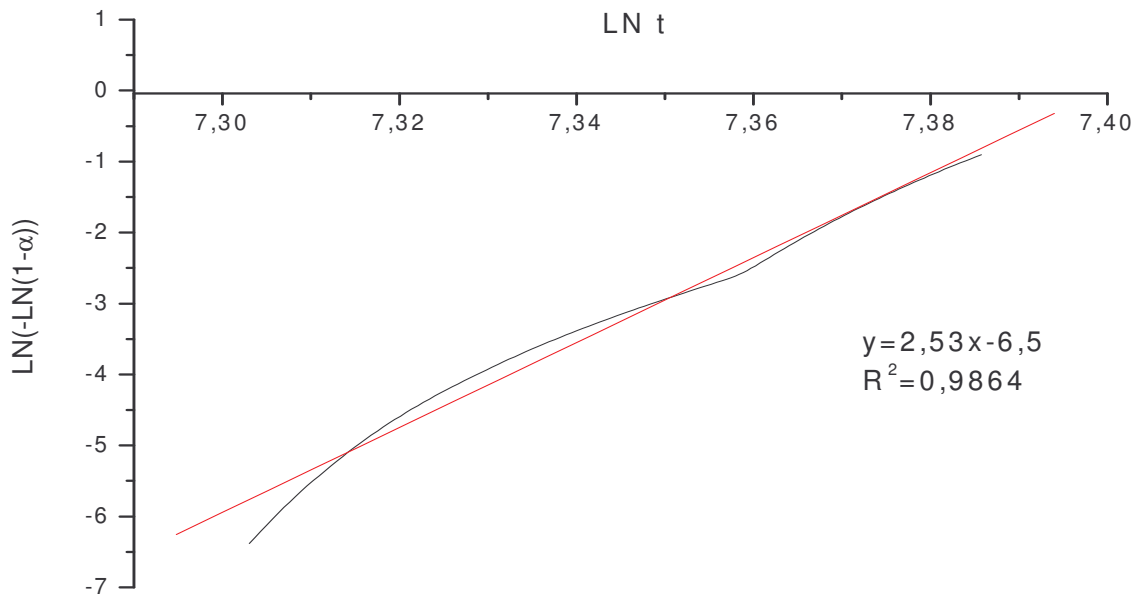


Fig 4 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°4

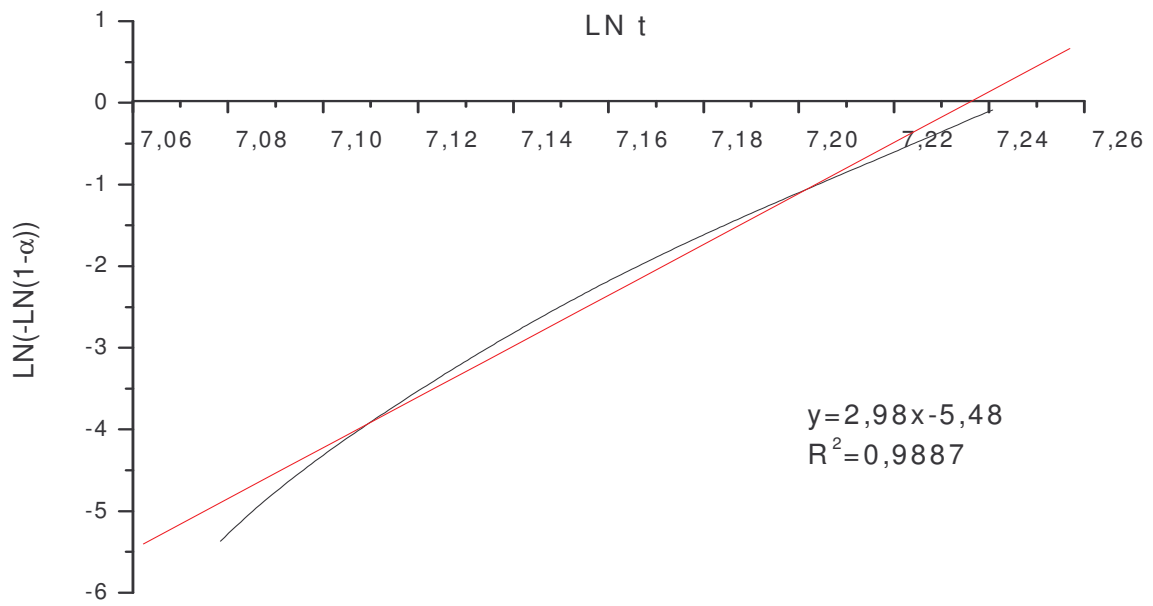


Fig 5 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°5

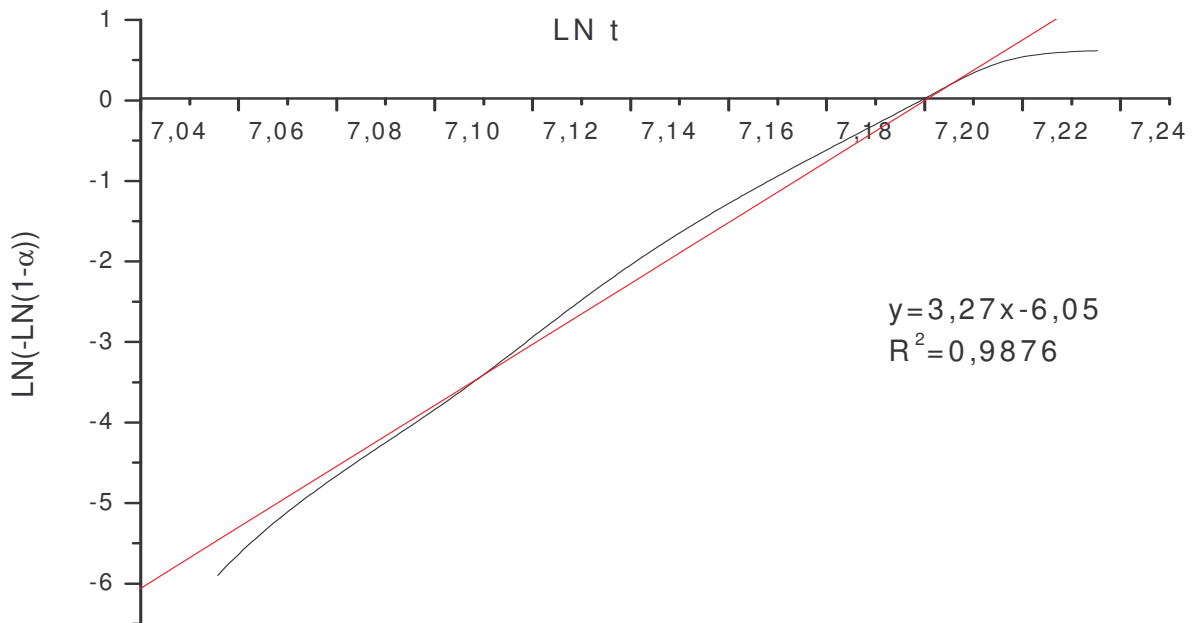


Fig 6 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland sans ajout N°6

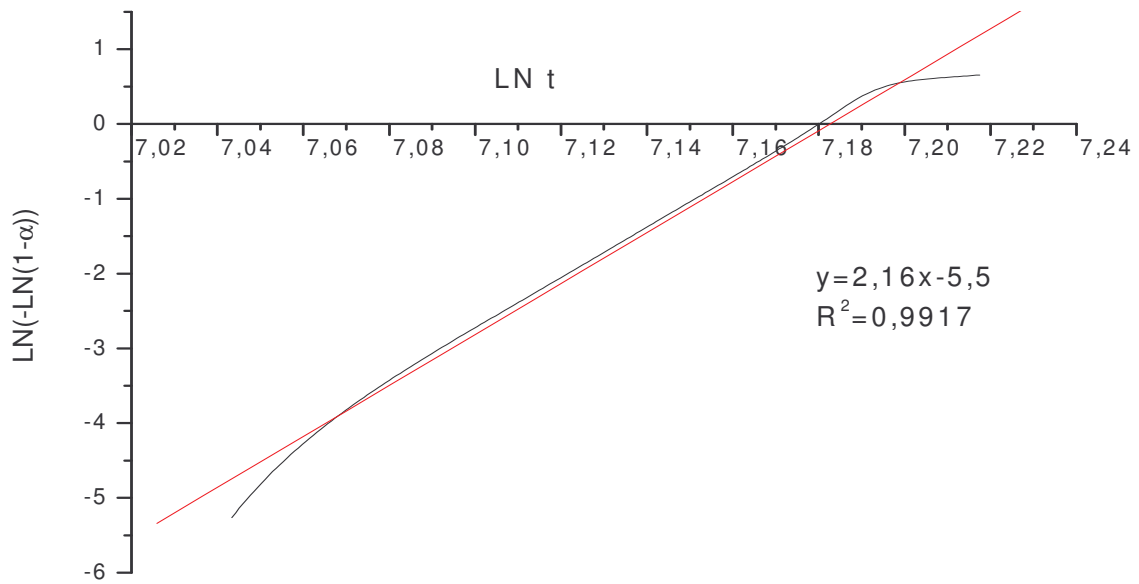


Fig 7 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°1

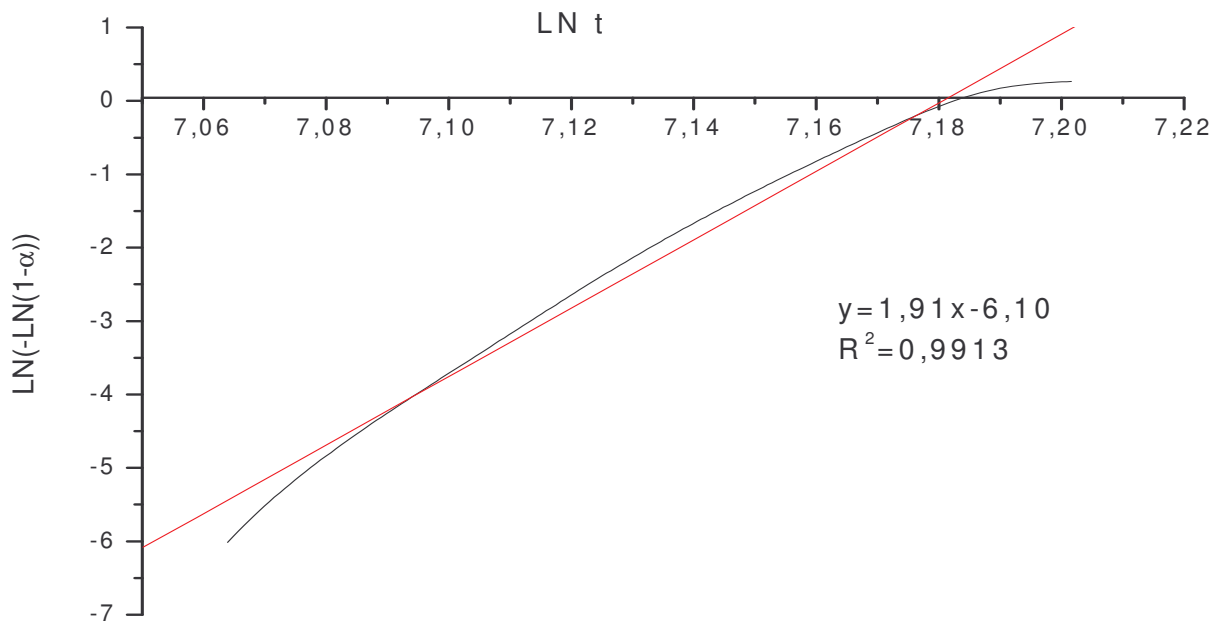


Fig 8 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°2

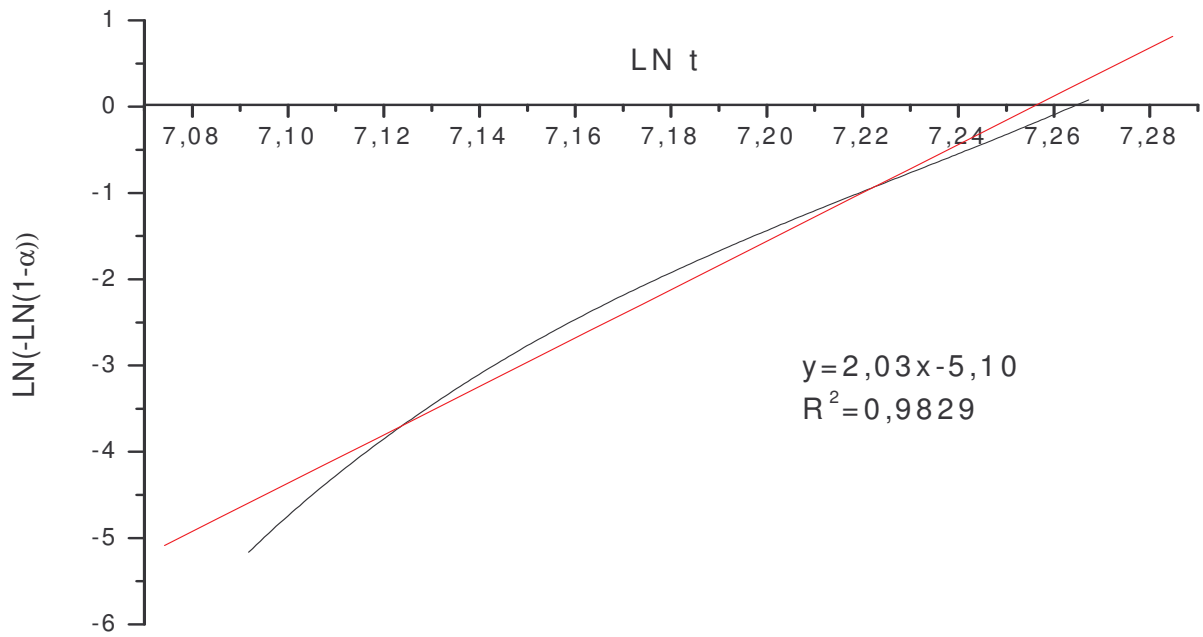


Fig 9 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°3

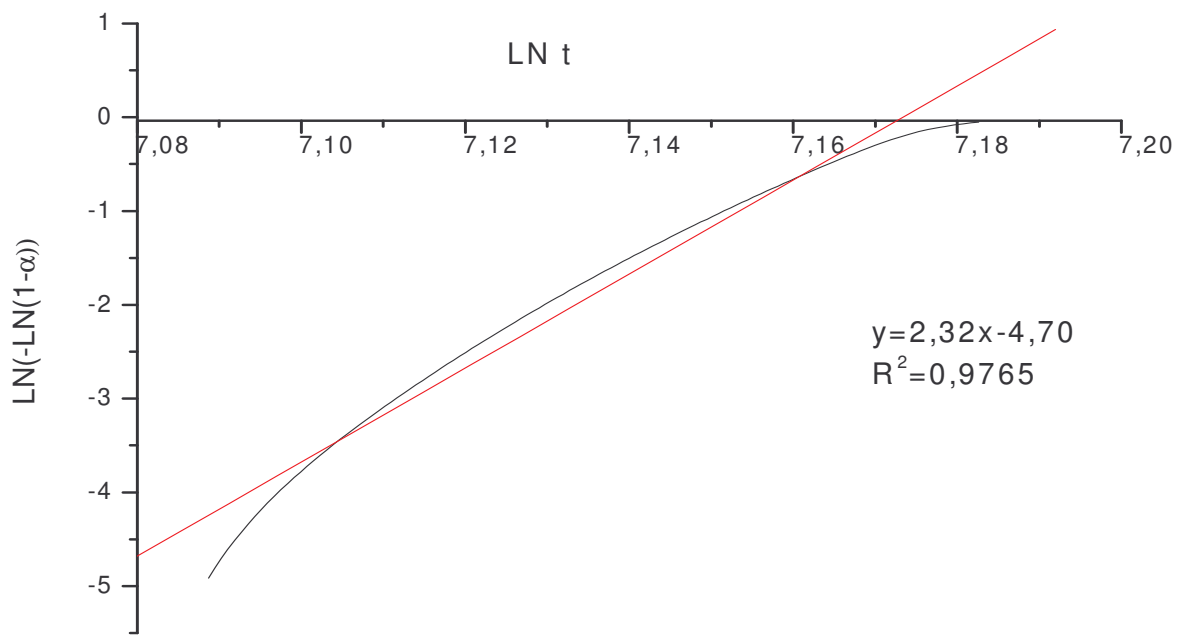


Fig 10 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°4

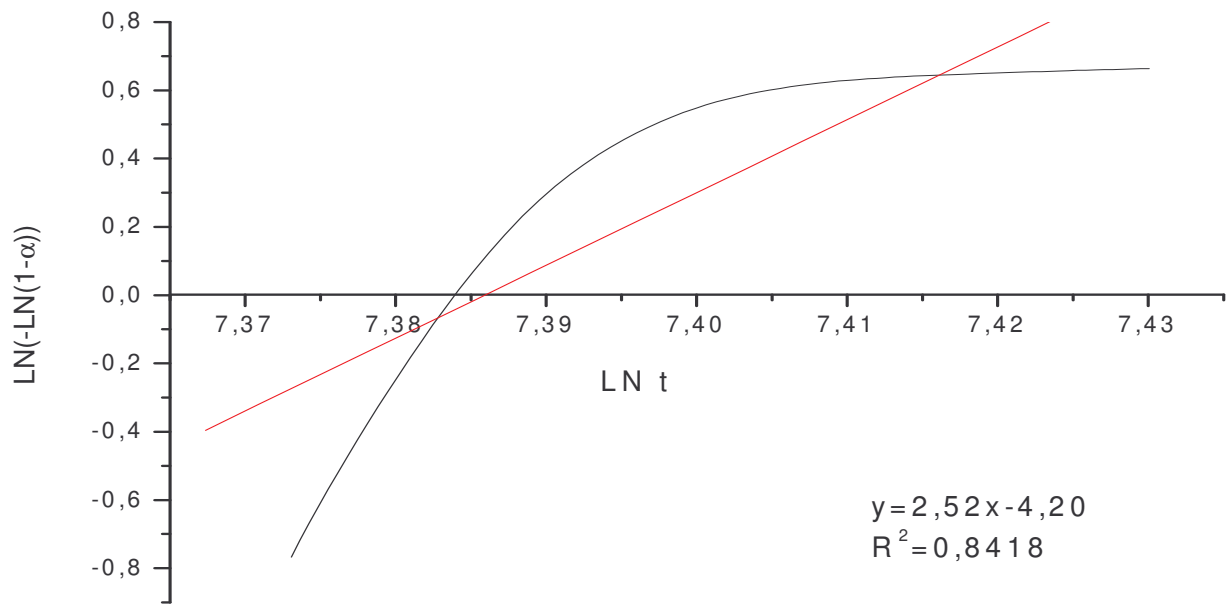


Fig 11 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°5

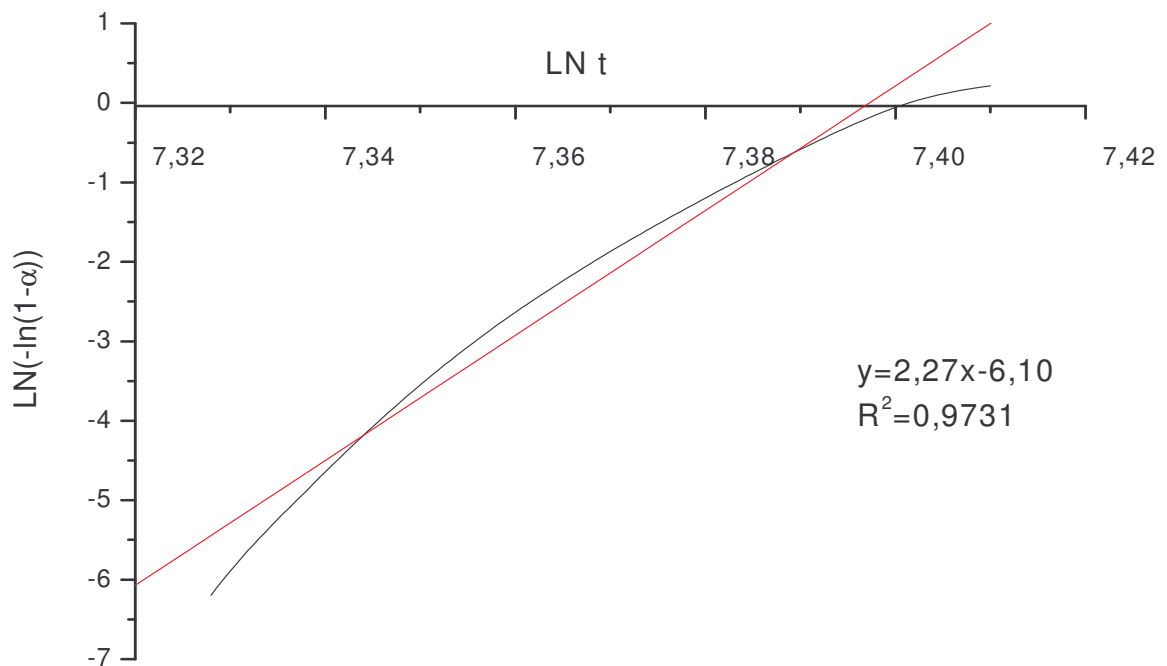


Fig 12 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout pouzzolane N°6

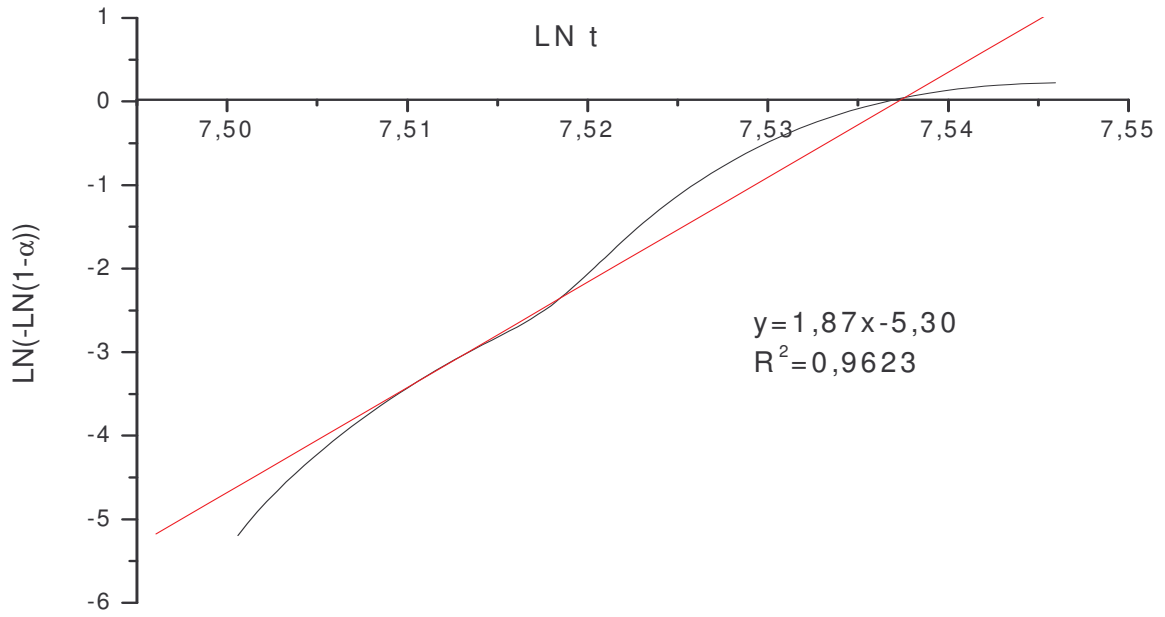


Fig 13 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°1

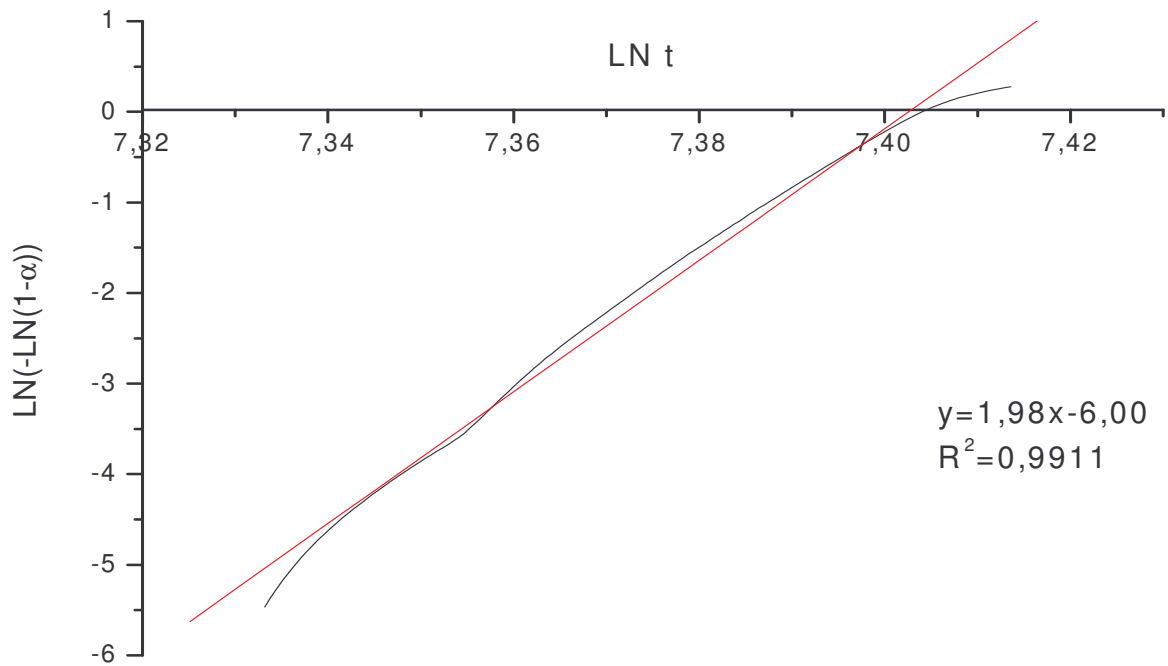


Fig 14 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°2

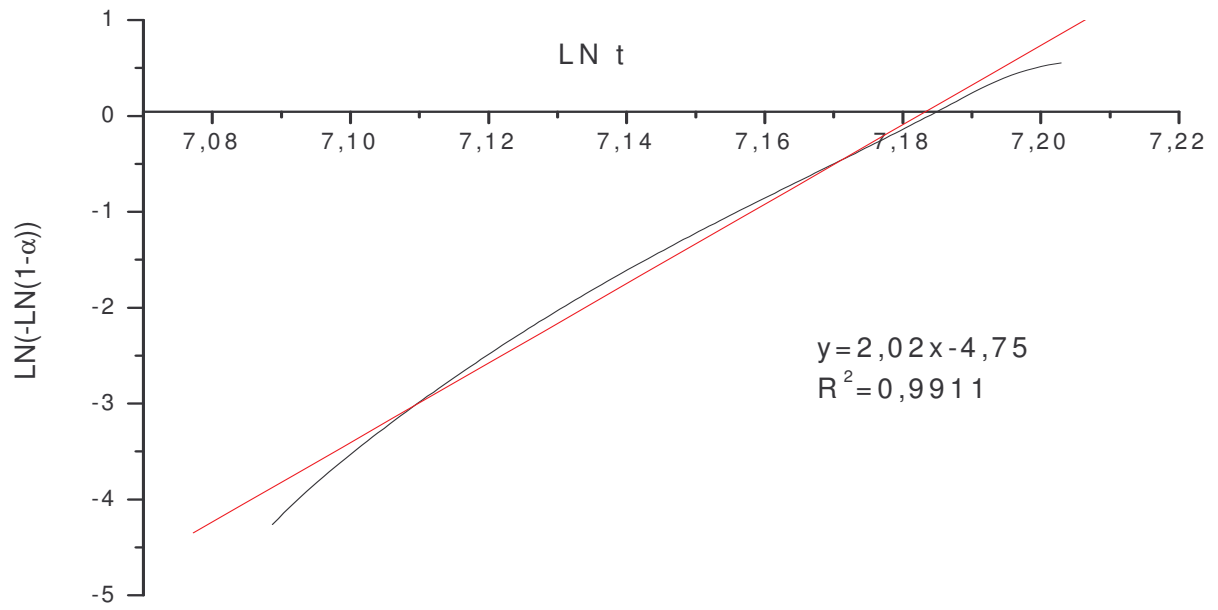


Fig 15 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°3

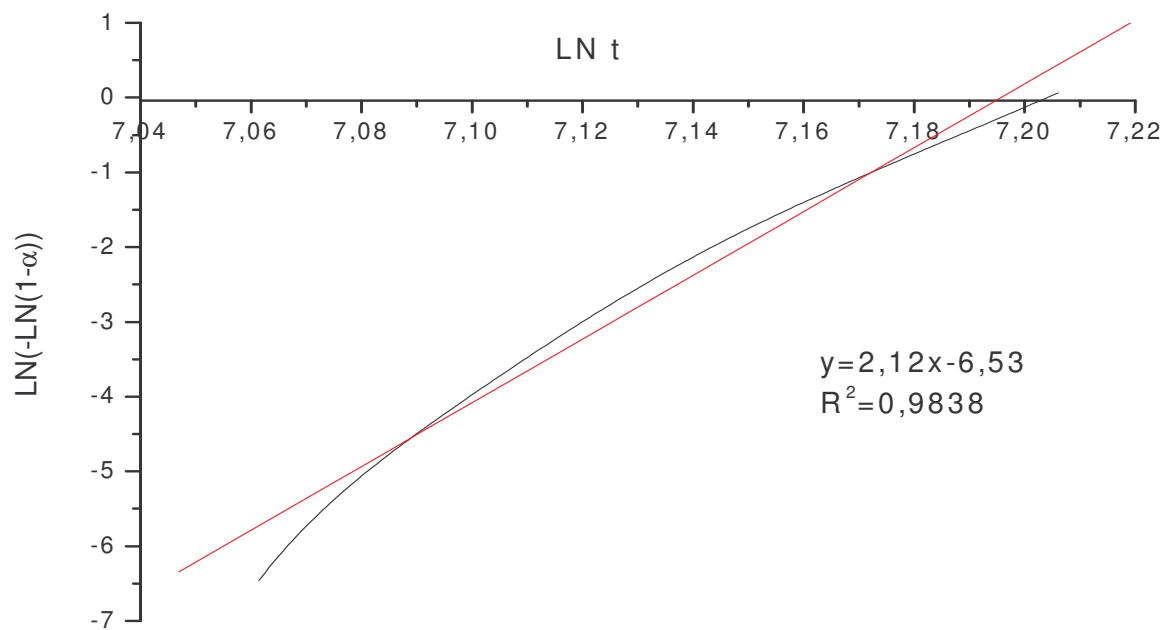


Fig 16 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°4

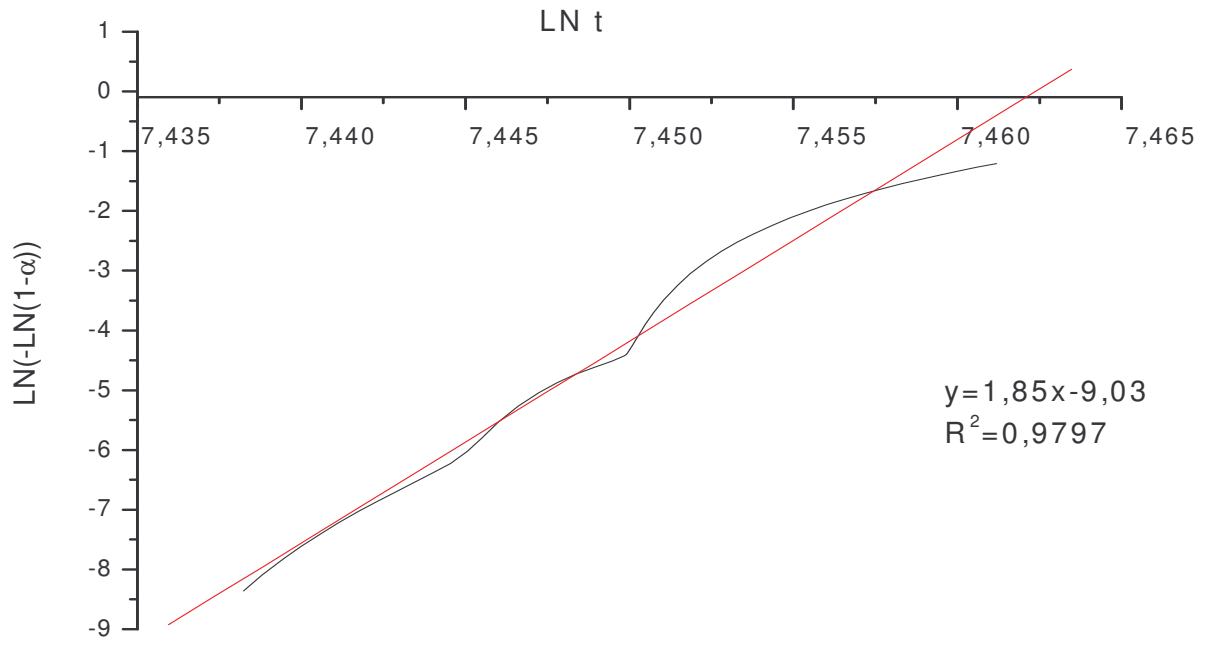


Fig 17 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°5

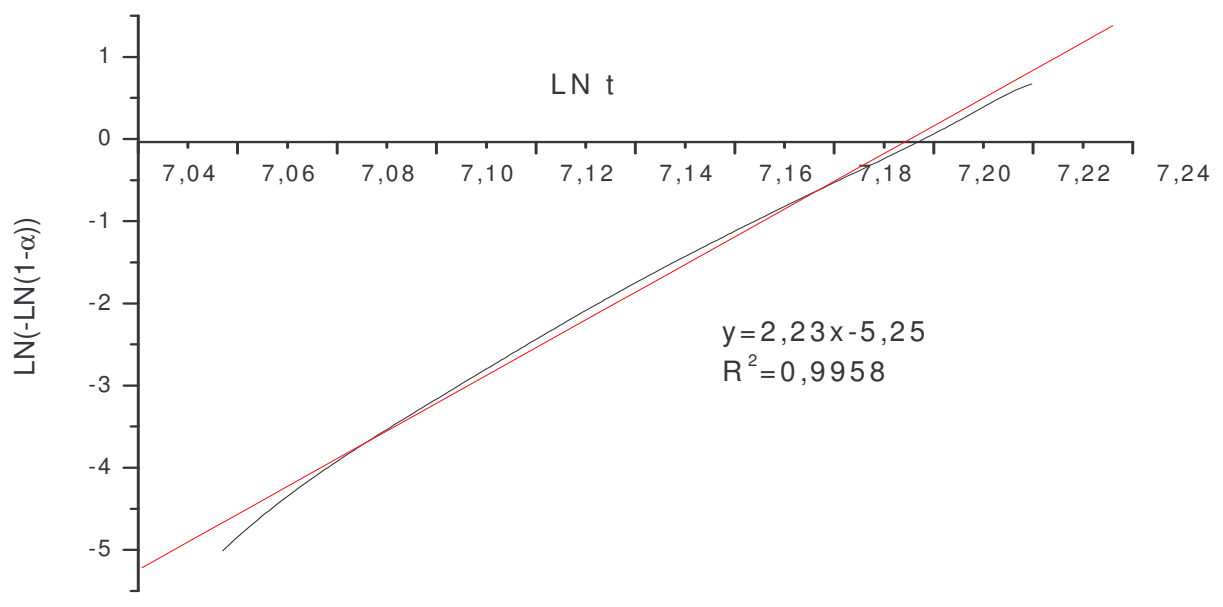


Fig 18 : Ajustement de modèle d'Avrami pour ciment portland avec ajout tuf N°6



ANNEXE VII

Les



d'énergie d'activation apparente

courbes

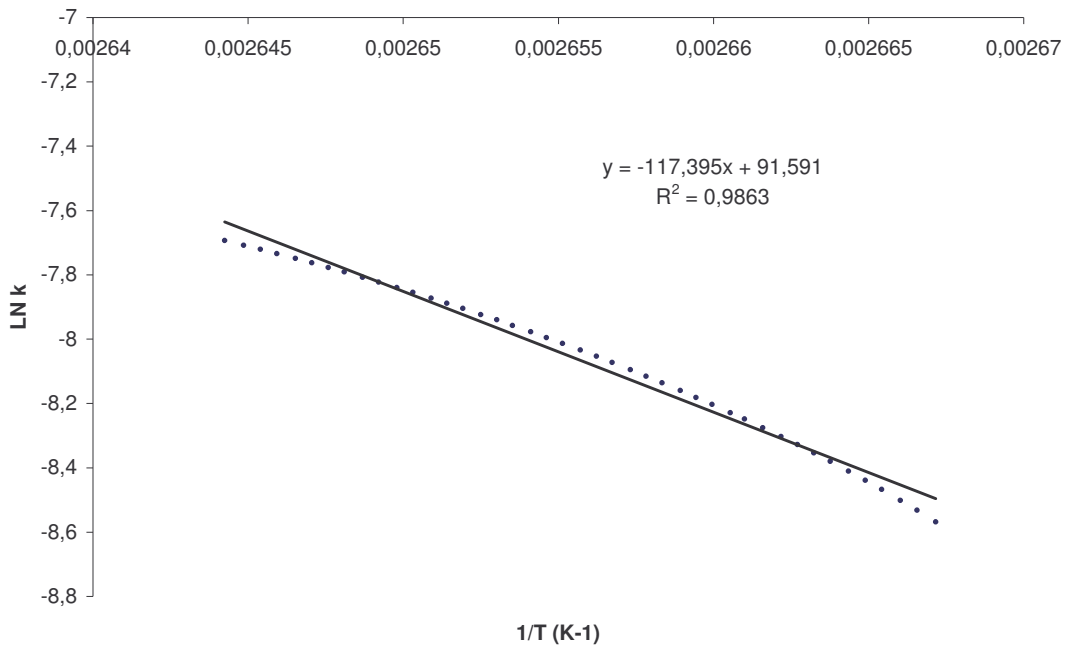


Fig. 1: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland sans ajout N°1

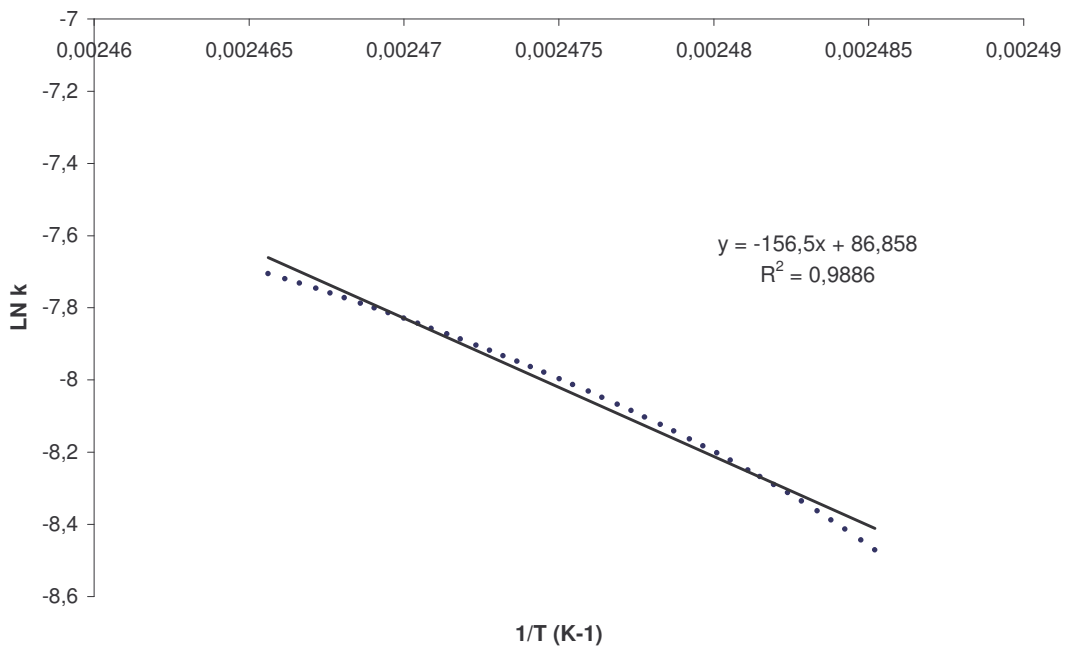


Fig. 2: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland sans ajout N°2

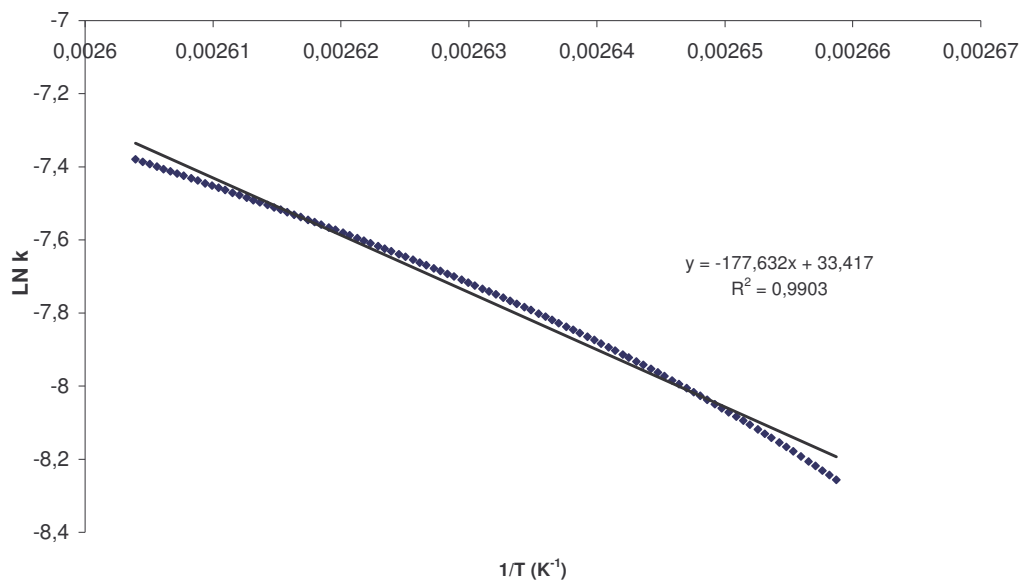


Fig. 3: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland sans ajout N°3

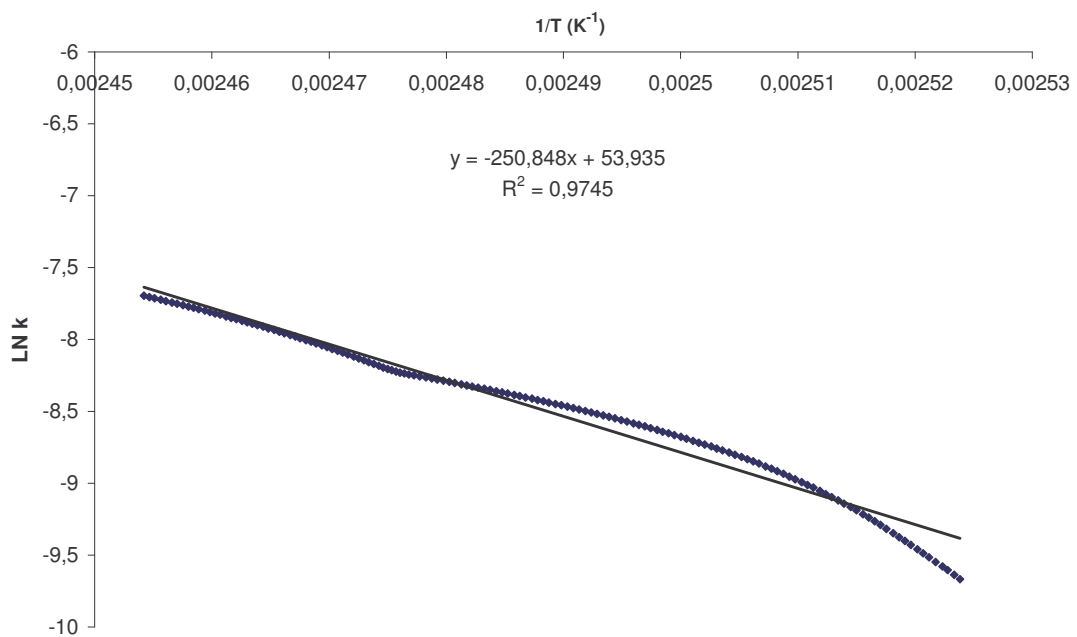


Fig. 4: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland sans ajout N°4

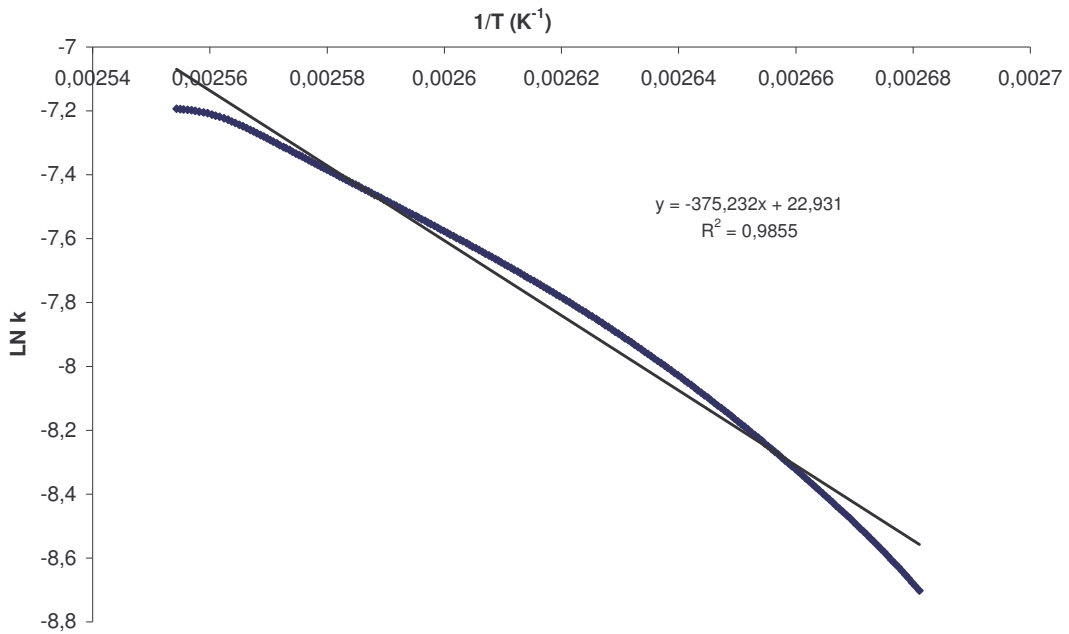


Fig. 5: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland sans ajout N°5

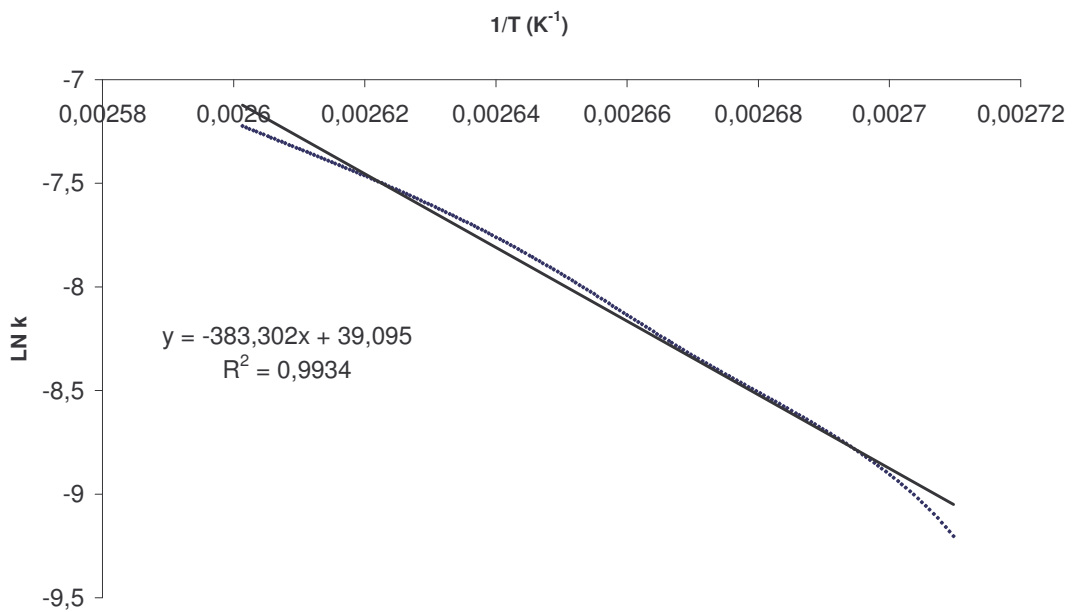


Fig. 6: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland sans ajout N°6

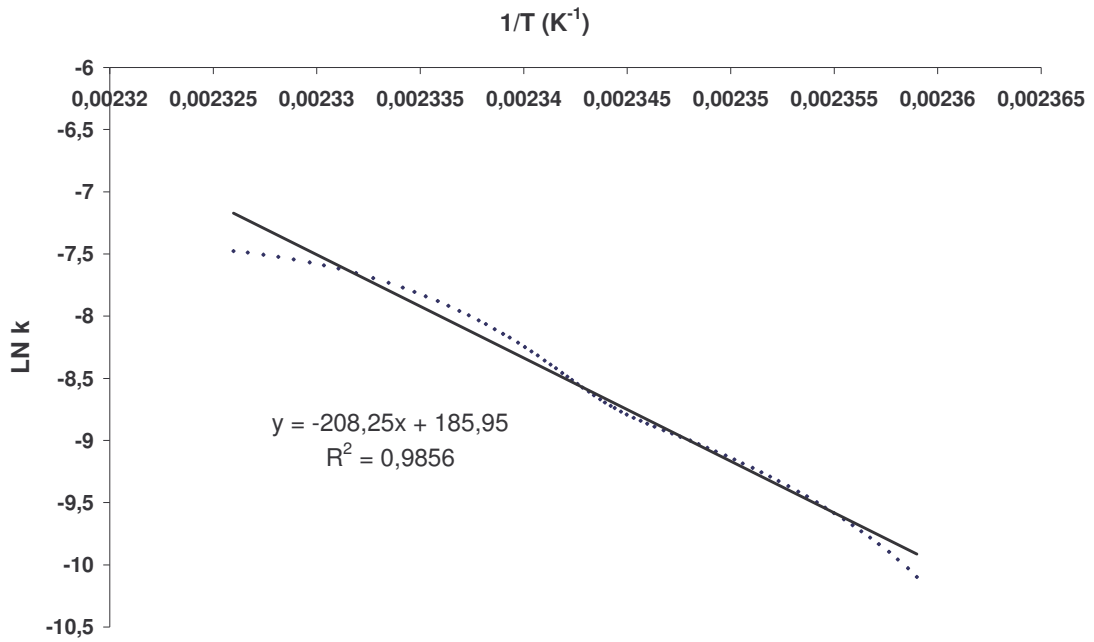


Fig. 7: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout tuf N°1

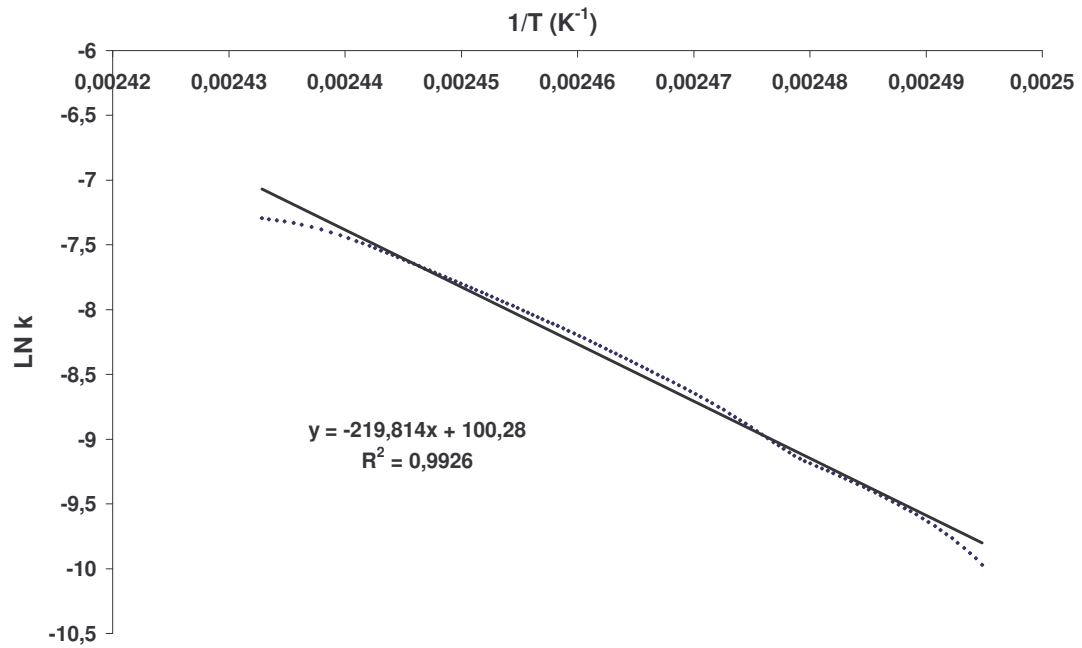


Fig. 8: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout tuf N°2

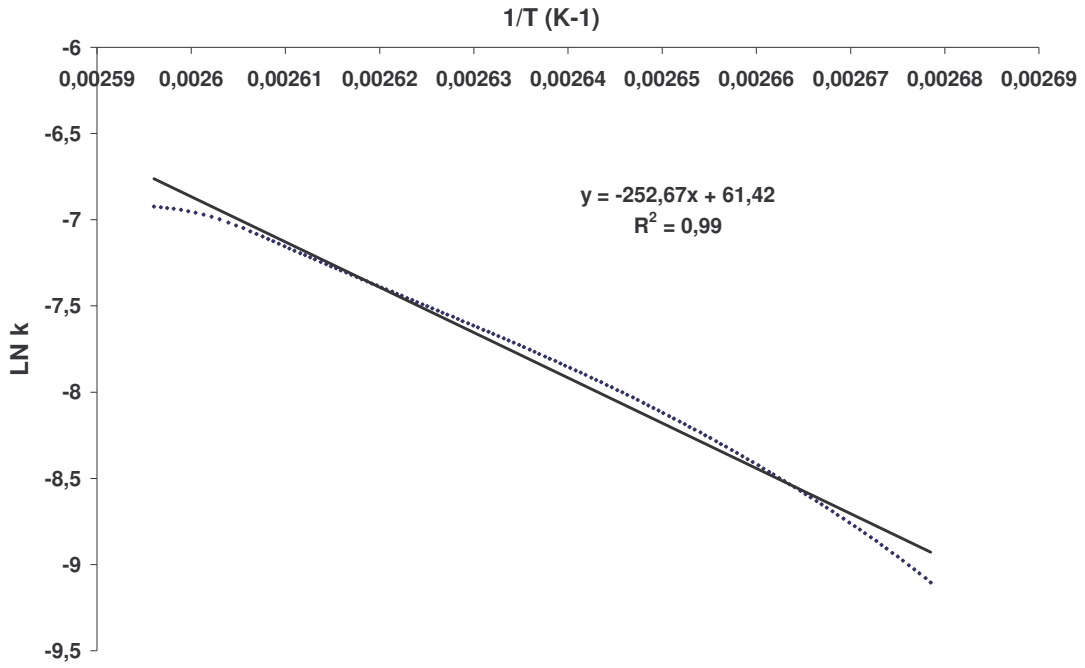


Fig. 9: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout tuf N°3

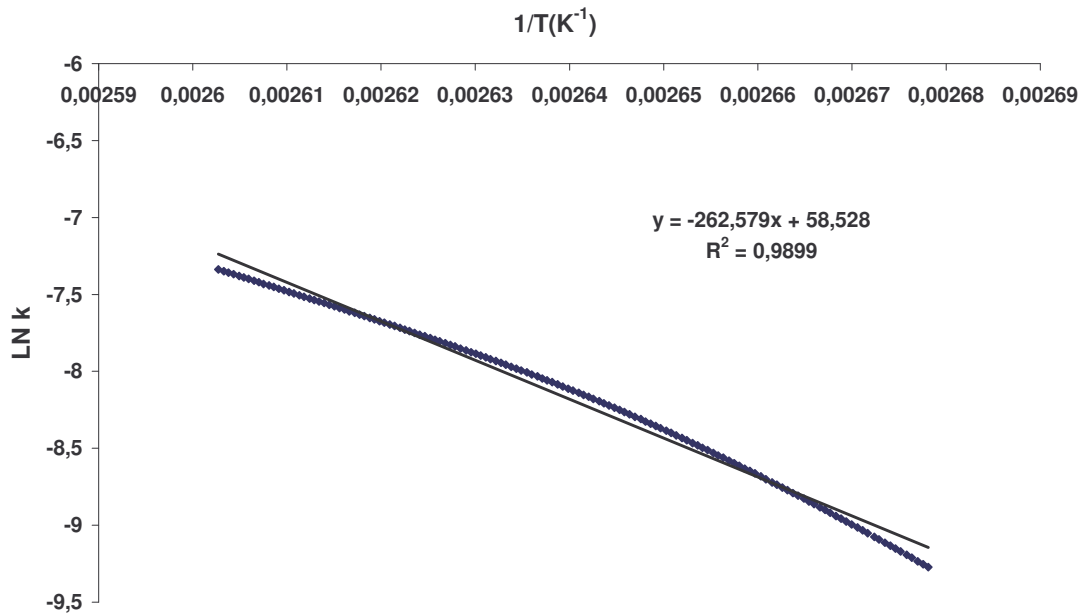


Fig. 10: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout tuf N°4

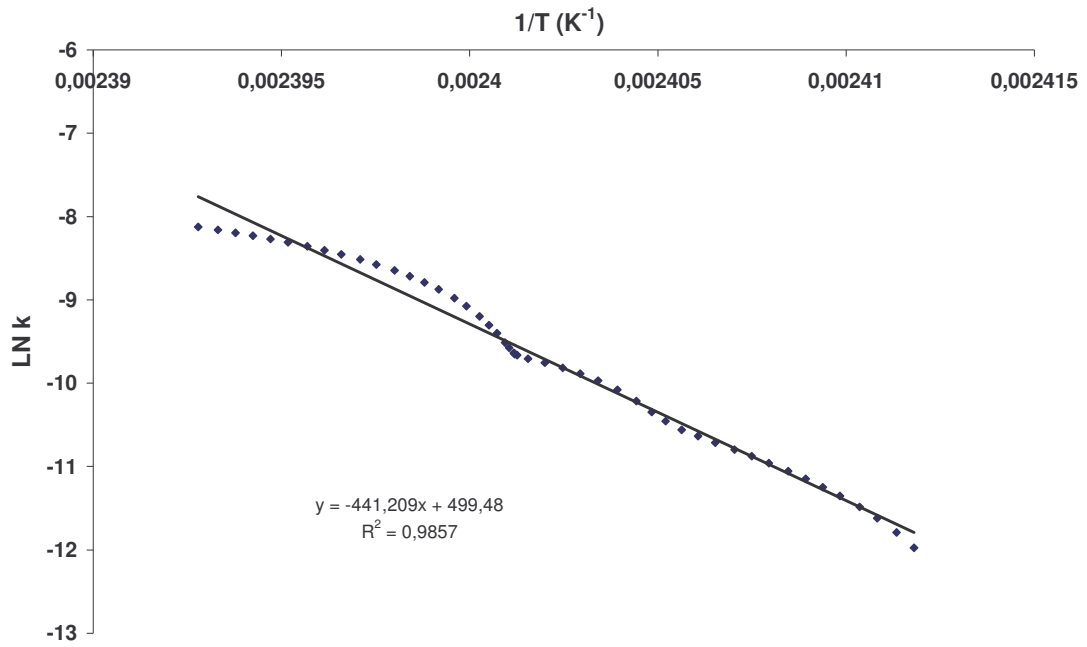


Fig. 11: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout tuf N°5

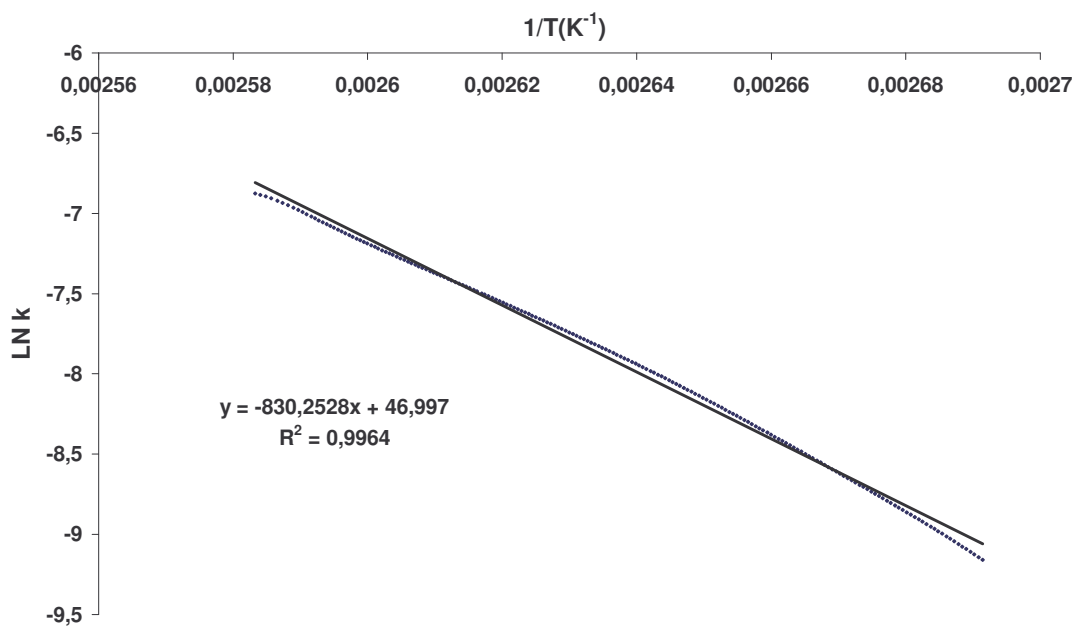


Fig. 12: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout tuf N°6

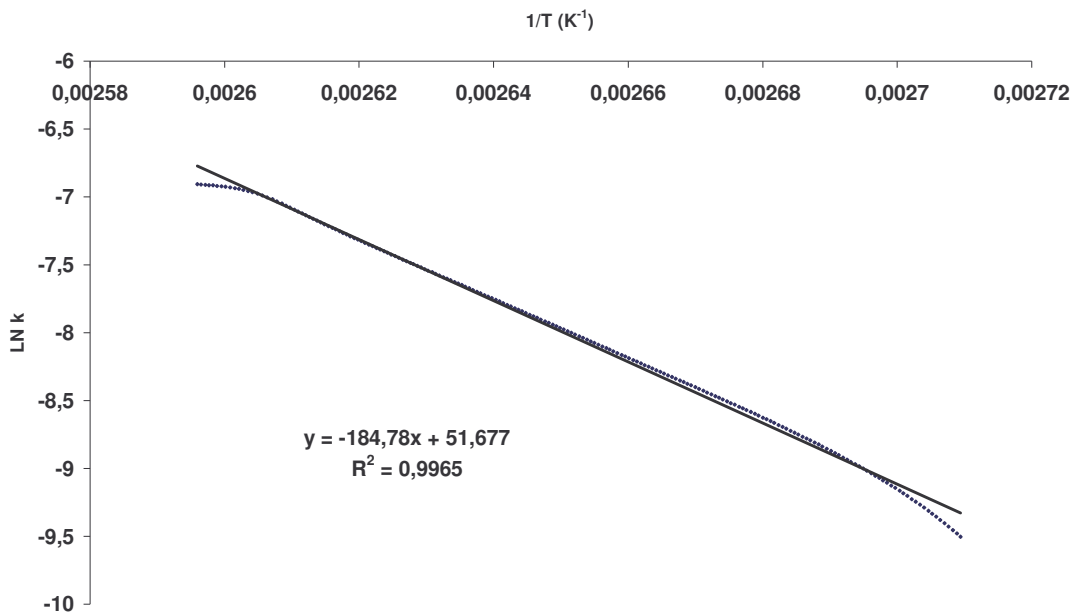


Fig. 13: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°1

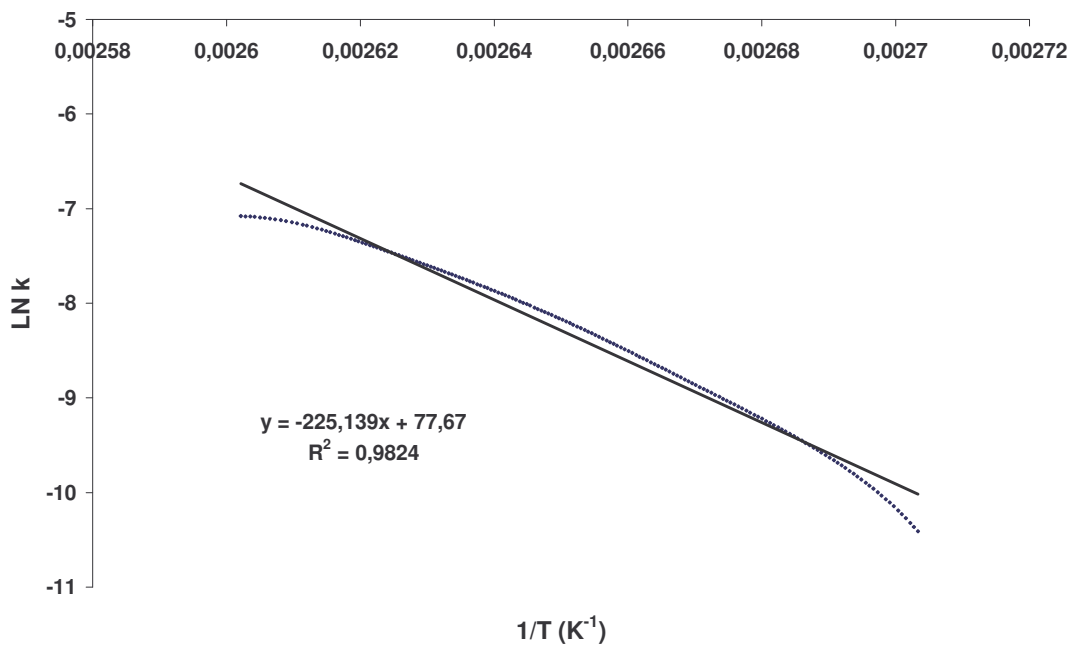


Fig. 14: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°2

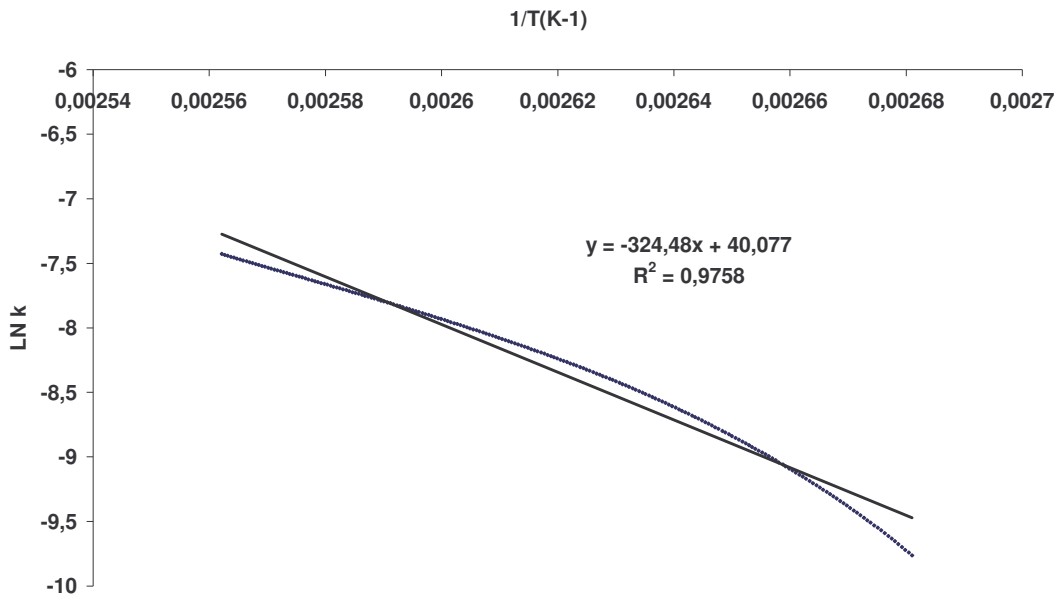


Fig. 15: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°3

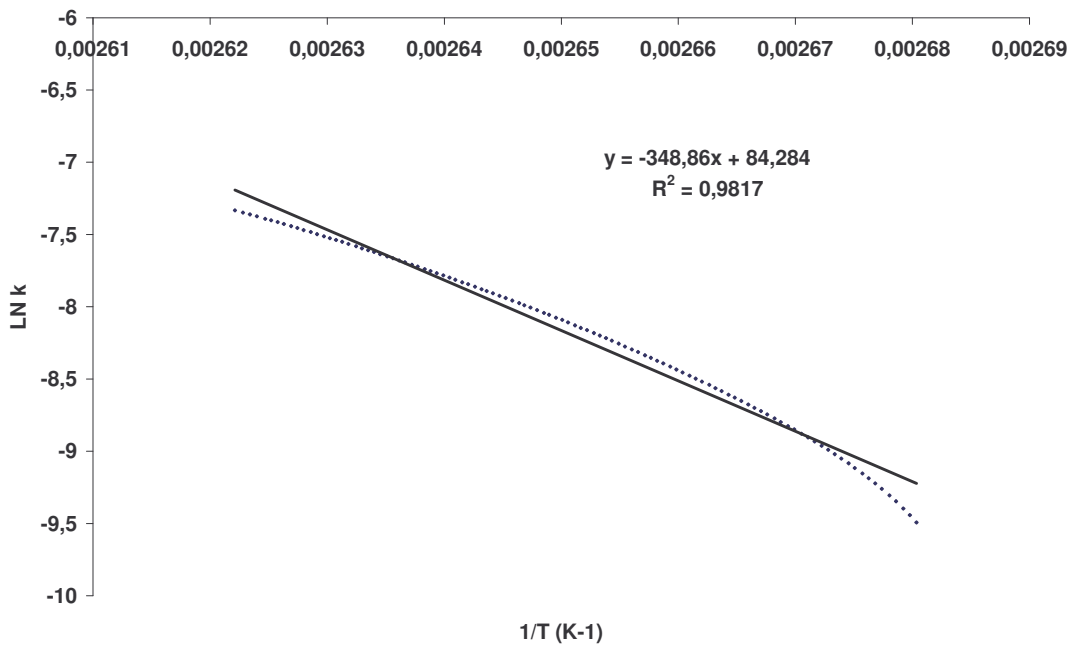


Fig. 16: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°4

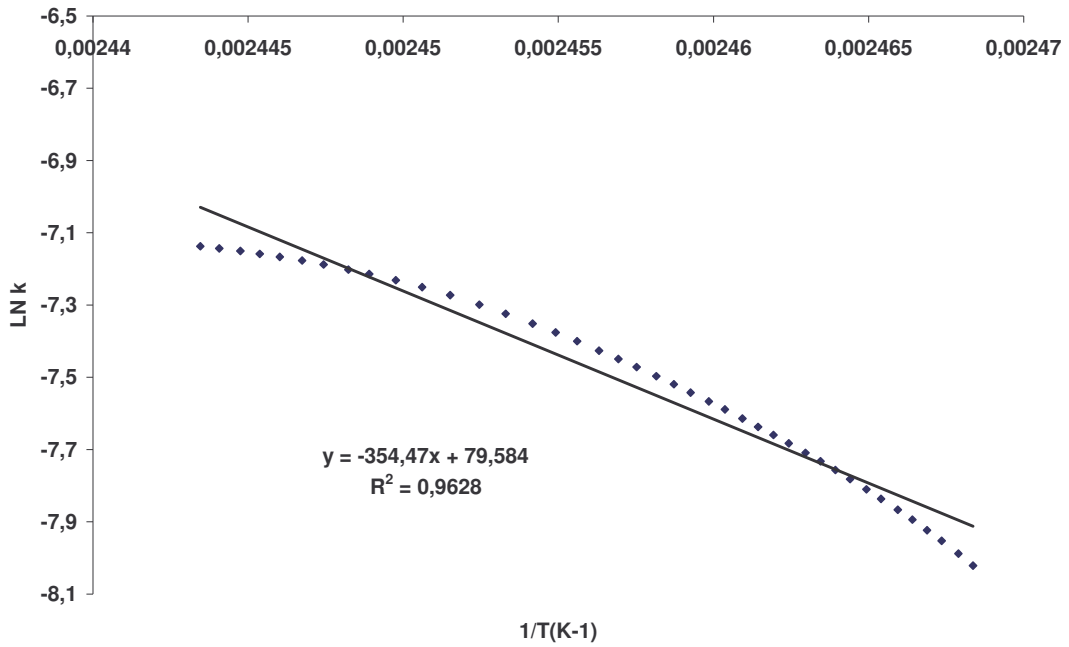


Fig. 17: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°5

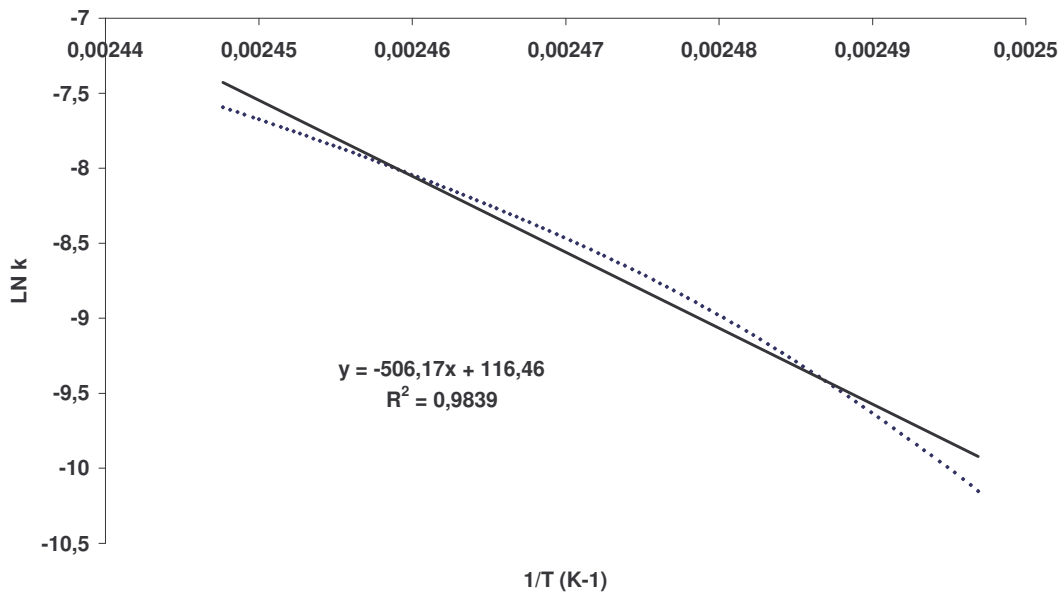


Fig. 18: détermination de l'énergie d'activation apparente d'un ciment portland avec ajout pouzzolane N°6