

Contenu

Introduction générale	9
Chapitre I. Matériaux cimentaires à base de fines recyclées	13
I.1. Introduction	13
I.2. Réduction des émissions de CO ₂ des matériaux cimentaires	13
I.3. Préservation des ressources naturelles	19
I.4. Diminution des espaces de stockage des déchets de bétons démolis	21
I.5. Réutilisation des fines recyclées	22
I.5.1. Valorisation en tant que matière première dans la fabrication du clinker	23
I.5.2. Valorisation en tant qu'addition minérale sans prétraitement thermique	27
I.6. Conclusion	31
Chapitre II. Hydratation des matériaux cimentaires	33
II.1. Introduction	33
II.2. Processus d'hydratation	33
II.3. Hydratation des matériaux cimentaires à faible teneur en clinker	35
II.4. Hydratation des matériaux cimentaires à base de fines recyclées sans prétraitement thermique	36
II.5. Paramètres influençant l'hydratation	37
II.5.1. Paramètres intrinsèques au matériau	38
II.5.1.1. La composition chimique du clinker	38
II.5.1.2. La granularité	39
II.5.1.3. Le rapport eau sur ciment (E/C)	39
II.5.2. Paramètres extrinsèques au matériau	41
II.5.2.1. La température (T°)	41
II.5.2.2. L'humidité relative ambiante (HR)	43
II.5.2.3. Le mode de malaxage	44
II.6. Caractérisation expérimentale de l'hydratation	45
II.6.1. Degré d'hydratation	45
II.6.2. Degré d'avancement de l'hydratation	47
II.6.3. Degré d'hydratation ultime	48
II.7. Modélisation de l'hydratation	50
II.7.1. Principaux modèles d'hydratation	50
II.7.1.1. Modèles analytiques	50
II.7.1.2. Modèles semi-analytiques	52

II.7.1.3. Modèles thermodynamiques	52
II.7.1.4. Modèles associés au développement de la microstructure.....	52
II.7.2. Choix du modèle.....	54
II.8. Conclusion.....	54
Chapitre III. Programme expérimental.....	57
III.1. Introduction	57
III.2. Matières premières.....	57
III.2.1. Ciment Portland CEM I 52,5 N.....	57
III.2.2. Fine recyclée.....	57
III.2.2.1. Pâte de ciment d'origine	58
III.2.2.2. Méthodes de caractérisation de la fine recyclée	60
III.2.2.3. Propriétés de la fine recyclée (FPO)	61
III.2.3. Sable.....	68
III.3. Compositions des mortiers et de leurs pâtes de ciment équivalentes.....	68
III.4. Préparation et cure des échantillons	70
III.5. Propriétés des mortiers et des pâtes équivalentes.....	74
III.5.1. Affaissement au mini-cône.....	74
III.5.2. Demande en eau	74
III.5.3. Hydratation	74
III.5.3.1. Calorimétrie semi-adiabatique.....	74
III.5.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	76
III.5.3.3. Quantification des C-S-H par absorption d'eau.....	79
III.5.3.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	79
III.5.4. Microstructure.....	83
III.5.4.1. Porosimétrie à l'eau	83
III.5.4.2. Isothermes de sorption et de désorption	84
III.5.4.3. Coefficient de diffusion hydrique	85
III.5.5. Résistance à la compression.....	86
III.5.6. Carbonatation accélérée	86
III.6. Synthèse du programme expérimental.....	87
III.7. Conclusion.....	90
Chapitre IV. Résultats et analyses.....	91
IV.1. Introduction	91
IV.2. Rôle des hydrates et du clinker anhydre de FPO.....	91
IV.2.1. Influence de FPO sur l'état frais des mortiers.....	91
IV.2.2. Cinétiques d'hydratation	92

IV.2.2.1. Chaleur d'hydratation des mortiers	92
IV.2.2.2. Quantité de Portlandite par ATG	94
IV.2.2.3. Quantité de Portlandite par IRTF.....	96
IV.2.3. <i>Evolution de la microstructure des mortiers et des pâtes équivalentes</i>	97
IV.2.3.1. Porosité accessible à l'eau.....	98
IV.2.3.2. Isothermes de sorption et de désorption de la vapeur d'eau.....	99
IV.2.3.3. Coefficient de diffusion hydrique des pâtes de ciment.....	104
IV.2.4. <i>Propriétés mécaniques des mortiers</i>	104
IV.2.5. <i>Quantité de C-S-H des pâtes de ciment</i>	106
IV.2.6. <i>Cinétique de carbonatation accélérée des mortiers</i>	108
IV.3. Synthèse sur le rôle des hydrates et du clinker anhydre.....	108
IV.4. Influence de T° et HR ambiantes sur l'hydratation des pâtes de ciment	109
IV.4.1. <i>Cinétiques d'hydratation</i>	109
IV.4.1.1. Influence de la température de conservation	109
IV.4.1.2. Influence de l'humidité relative ambiante	111
IV.4.1.3. Influence de la composition des pâtes de ciment.....	113
IV.4.2. <i>Synthèse sur l'influence de T° et HR sur l'hydratation</i>	114
IV.5. Conclusion.....	114
Chapitre V. Modélisation numérique de l'influence des conditions thermo-hydriques ambiantes sur l'hydratation	117
V.1. Introduction	117
V.2. Principe du code de calcul	117
V.3. Adaptation des paramètres du code de calcul aux besoins de l'étude	119
V.3.1. <i>Paramètres du code de calcul</i>	119
V.3.1.1. Gestion des phases.....	119
V.3.1.2. Gestion du temps	119
V.3.1.3. Gestion de la température	120
V.3.1.4. Gestion de la saturation	122
V.3.2. <i>Paramètres réadaptés</i>	123
V.4. Intégration de la fine recyclée.....	124
V.5. Synthèse du programme numérique	127
V.6. Pertinence de la simulation numérique.....	127
V.6.1. <i>Structures numériques des pâtes de ciment</i>	127
V.6.2. <i>Comparaison des résultats expérimentaux aux simulations numériques</i>	129
V.6.3. <i>Information numérique complémentaire à l'étude expérimentale</i>	130
V.7. Dissolution de la Portlandite de FPO	132

V.8. Influence de T° et HR sur l'hydratation des pâtes de ciment numériques	134
V.9. Conclusion.....	139
Conclusion générale et perspectives.....	141
Références	145
Annexes	153
Annexe 1 : Fiche technique du ciment	154
Annexe 2 : Fiche technique du sable	155

Introduction générale

Le béton est le matériau le plus utilisé de nos jours dans le domaine du bâtiment et des travaux publics. Néanmoins, l'élaboration de ce matériau cimentaire a une incidence considérable sur l'environnement. Cela commence par une importante extraction des ressources naturelles pour la confection des granulats et de la matière première du ciment. À titre d'exemple, en France, 300 millions de tonnes de granulats ont été extraites en 2015 [UNICEM, 2016] et plus de 16,5 millions de tonnes de ciment ont été produites en 2014 [Infociments, 2015]. L'émission de gaz à effet de serre rentre également dans l'équation et le ciment en représente la principale source [Habert et al., 2010] [Flower et al., 2007][Kajaste et al., 2015] du fait des émissions de CO₂ liées à la production du clinker (78 % du ciment en moyenne en France [Infociments, 2015]). Cette quantité de CO₂ émise lors de la fabrication du ciment correspond en moyenne pour l'Europe à 688 kg de CO₂ émis par tonne de ciment, soit environ 130 millions de tonnes de CO₂ par an [Kajaste et al., 2015]. En Europe, à titre de comparaison, le parc automobile ne représente que 4,9 millions de tonnes équivalentes de CO₂ par an [ADEME, 2016].

De plus, étant l'un des matériaux de construction les plus utilisés et ne possédant pas une durée de « vie » infinie, le béton constitue, la plus importante partie des déchets produits dans le monde. Cela représente 356 millions de tonnes de déchets en 2012 en France [ADEME, 2009]. Dans le domaine des travaux publics, l'emploi de granulats issus d'un recyclage de déchet de béton aide à limiter le recours systématique aux ressources naturelles, et à réduire les surfaces réservées au stockage de ces déchets. Cependant, leurs utilisations n'impactent pas les émissions de CO₂ dues à la fabrication du clinker et aucune disposition actuelle n'est prévue dans la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1, 2004] quant à leurs utilisations dans le béton.

L'analyse de la littérature montre qu'il est possible d'effectuer un concassage plus poussé du béton de déconstruction pour créer une poudre suffisamment fine qui peut être utilisée comme addition dans la confection de matériaux cimentaires afin de réduire la quantité de clinker utilisé.

En cimenteries, la réduction du dosage en clinker du ciment au profit d'additions minérales naturelles (filler calcaire et cendres volcaniques) ou de sous-produits industriels (laitier de haut-fourneau et cendres volantes) réduit déjà considérablement les émissions de CO₂ du ciment [Rompaey, 2006] [Feiz et al., 2015]. Ces ciments composés ne sont que très faiblement utilisés en France dans la mesure où le clinker représente encore 78 % des 16,5 millions de tonnes de ciment produites en 2014 [Infociments, 2015]. Dans son cadre prescriptif, la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1, 2004] n'autorise ce remplacement du ciment qu'à hauteur de 30 %. Dans son cadre performanciel, la norme permet le

dépassement de cette limite sous réserve de garder les performances sur des indicateurs de durabilité présents dans la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1, 2004].

Or, l'emploi d'une fine recyclée (*a priori* inerte) sans traitement thermique préalable, risque de ralentir l'hydratation du matériau cimentaire, et d'altérer par conséquent toutes ses propriétés, notamment la microstructure. De plus, la présence des granulats dans les matériaux cimentaires recyclés apporte une partie non négligeable de quartz ou de calcaire. Ce quartz ou calcaire confère à la fine une composition binaire (Poudre de pâte de ciment + poudre de granulats calcaire ou de quartz) qui va participer à l'hydratation.

Actuellement, le rôle d'une poudre de pâte de ciment (composée d'hydrates et d'une phase anhydre), lors de l'hydratation, n'a pas encore été étudié. Le besoin actuel est donc de connaître les propriétés et le comportement de la pâte de ciment durcie après broyage dans un nouveau matériau cimentaire. C'est l'une des raisons pour lesquelles ces travaux de thèse ont été orientés dans ce domaine. L'objectif principal étant de comprendre l'effet réel de la phase anhydre et des hydrates présents dans une pâte de ciment recyclée lors de l'hydratation.

L'hydratation est, par ailleurs, régie par divers paramètres intrinsèques au matériau (liés notamment à la composition), et par les conditions thermo-hydriques de conservation. Dans ce travail, on s'est donc intéressé également à l'étude de l'influence des conditions de conservation (HR et T°) sur les cinétiques d'hydratation ; l'influence de la composition étant étudiée en faisant varier la teneur en fine recyclée. L'analyse de l'influence des conditions de conservation sur les cinétiques d'hydratation de ces nouveaux matériaux est motivée par des résultats issus de la littérature, plus précisément par rapport à la valeur de l'humidité relative ambiante en deçà de laquelle l'hydratation est considérablement ralentie, voire arrêtée [Powers et al., 1946][Nilsson, 1980][Bentz, 1997].

Pour répondre aux différents objectifs de la thèse, la démarche suivante a été mise en œuvre :

Des mortiers, ainsi que leurs pâtes de ciment équivalentes, ont été formulés en remplaçant une partie de leur ciment Portland CEM I 52,5 N par une fine issue du recyclage d'une pâte de ciment durcie et bien hydratée. La fine a été fabriquée par concassage et broyage d'une pâte de ciment durcie, elle-même fabriquée et conservée en laboratoire. L'utilisation d'une telle fine permet de s'affranchir de la variabilité des paramètres et autres propriétés physico-chimiques inhérente à l'usage de matériaux issus de la déconstruction. Les mortiers et pâtes de ciment équivalentes ont été formulés avec des taux de substitution du ciment Portland par la fine allant de 0 à 100 %.

Une étude expérimentale des paramètres intrinsèques des matériaux (microstructure, hydratation et demande en eau) a été menée. L'effet des conditions thermo-hydriques sur l'hydratation a ensuite été étudié au moyen d'un suivi de la teneur en Portlandite à l'aide d'analyses thermogravimétriques (ATG).

Les corrélations entre les différents résultats obtenus ont été étudiées pour mieux comprendre l'influence des conditions thermo-hydriques sur l'hydratation et conclure quant à un seuil d'humidité relative au-deça duquel l'hydratation ralentit (voire s'arrête). En complément à l'étude expérimentale, une étude numérique d'hydratation a été menée en vue de mettre en évidence l'effet du degré de saturation en eau sur la cinétique d'hydratation des pâtes de ciment étudiées.

Le présent mémoire est structuré de la manière suivante :

Les deux premiers chapitres apportent des informations issues de la littérature. Le premier sur l'impact environnemental du béton et sur sa valorisation en tant que fine recyclée dans des matériaux cimentaires. Le second sur les phénomènes d'hydratation, en mettant en avant les paramètres l'influençant et les méthodes de sa caractérisation. Ce dernier chapitre finit par une synthèse des différents types de modélisation de ce phénomène.

Le troisième chapitre présente les constituants entrant dans la composition des mortiers et des pâtes de ciment équivalentes, et décrit toutes les compositions étudiées et les différents protocoles expérimentaux afin de répondre aux différents objectifs du mémoire.

Le quatrième chapitre présente et analyse les différents résultats relatifs au rôle des hydrates et du clinker anhydre fourni par la fine recyclée dans : les cinétiques d'hydratation, l'évolution de la microstructure, les propriétés mécaniques, ainsi qu'un paramètre de durabilité qu'est la carbonatation. Il présente aussi une analyse de l'influence de la température et de l'humidité relative ambiantes sur l'hydratation des pâtes de ciment.

Le dernier chapitre présente des éléments de modélisation de l'hydratation des pâtes étudiées expérimentalement puis les différents résultats et analyses de l'étude numérique sur la dissolution de la Portlandite et sur l'influence de la température et de l'humidité relative ambiantes sur l'hydratation des pâtes de ciment.

Dans son ensemble, ce travail apporte des réponses sur l'influence des phases anhydres et hydratées présentes dans une pâte de ciment et l'influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur son hydratation.

Chapitre I.

Matériaux cimentaires à base de fines recyclées

I.1. Introduction

La préservation des ressources est l'un des grands défis auxquels l'humanité doit faire face afin d'assurer un niveau de vie suffisant pour les générations présentes et futures, sans puiser dans les ressources fournies par l'environnement naturel. Dans ce contexte, le recyclage du béton issu de la déconstruction est considéré comme un sujet à promouvoir, car il permet de substituer des ressources non renouvelables qui sont très utilisées dans le domaine des matériaux cimentaires.

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, les problèmes environnementaux liés aux matériaux cimentaires. Dans un deuxième temps, une approche de valorisation du béton issu de la déconstruction est décrite, dont l'objectif est de réduire ces problèmes environnementaux. Dans son ensemble, ce chapitre permet de définir plus en détail les problématiques et les objectifs de ces travaux.

I.2. Réduction des émissions de CO₂ des matériaux cimentaires

Le ciment est le liant hydraulique le plus répandu au monde. Cette matière pulvérulente, majoritairement constituée de clinker (78 % en moyenne sur l'ensemble des ciments produits en France) [Infociments, 2015], qui, avec l'eau, forme une pâte capable de durcir, représente également la principale source d'impacts environnementaux des matériaux à base de ciment [Salas et al., 2016].

En effet, la fabrication d'un clinker nécessite la cuisson d'un mélange appelé « cru ». Ce cru est généralement composé à 80 % de calcaire et à 20 % d'argile. Les deux principaux impacts sur l'environnement liés à la production du clinker sont donc :

- La diminution des ressources naturelles par l'extraction en carrière du calcaire et de l'argile pour la confection du cru ;
- La pollution par l'émission de CO₂ principalement due à la cuisson du cru.

Ces impacts peuvent être représentés suivant deux flux : un flux de matières et un flux de CO₂. La *Figure I.1* présente, de façon schématisée, la création d'un ciment, de l'extraction en carrière à la fin de la production, en mettant en évidence les deux flux précédemment cités.

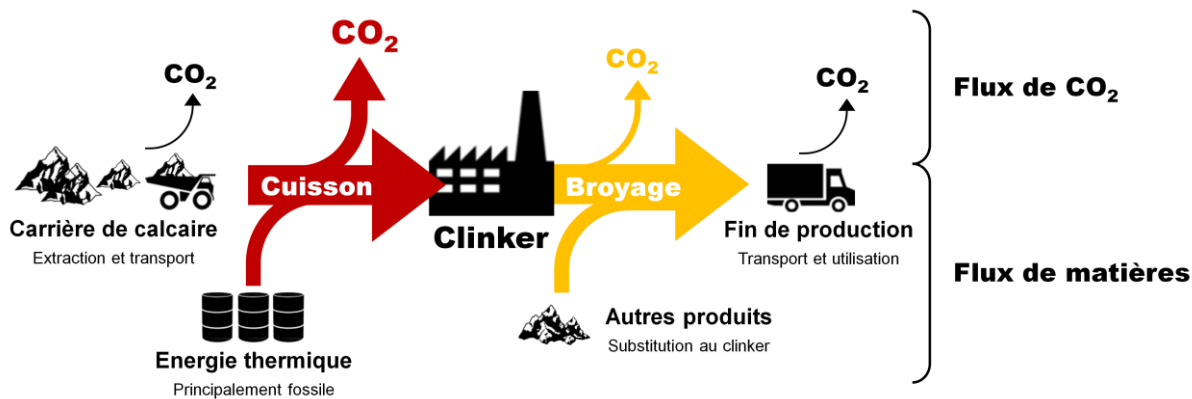


Figure I.1 : Schéma simplifié de la fabrication du ciment avec une mise en avant des flux de CO₂ et de matières [Habert et al., 2010].

Comme le montre la Figure I.1, de l'extraction du calcaire jusqu'à la fin de production, plusieurs étapes de transformation de la matière première engendrent des émissions de CO₂. Un détail des différentes quantités de CO₂ créées est donné par la suite.

Dans la production du ciment, le calcaire est donc la principale matière première utilisée (environ 80 % du cru). Ce calcaire est issu directement de carrières. On dénombre en France, à l'heure actuelle, plus d'une trentaine de carrières de calcaire, toutes rattachées directement à une cimenterie (Figure I.2).

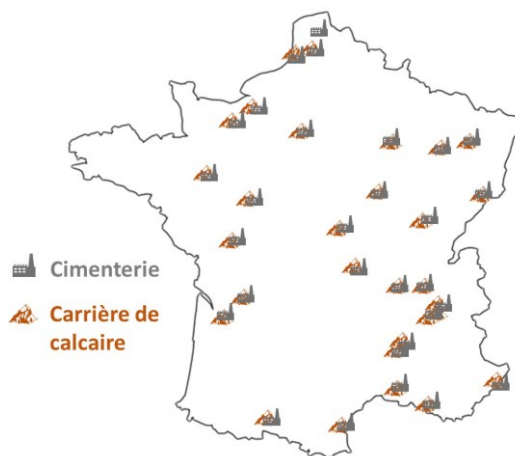


Figure I.2 : Répartition des carrières de calcaire et des cimenteries en France [BRGM, 2016].

Dans ces cimenteries, le cru est brûlé à 1450 °C pour produire du clinker (Figure I.3) qui est ensuite mélangé avec des additions minérales pour former les différents ciments (Figure I.1).

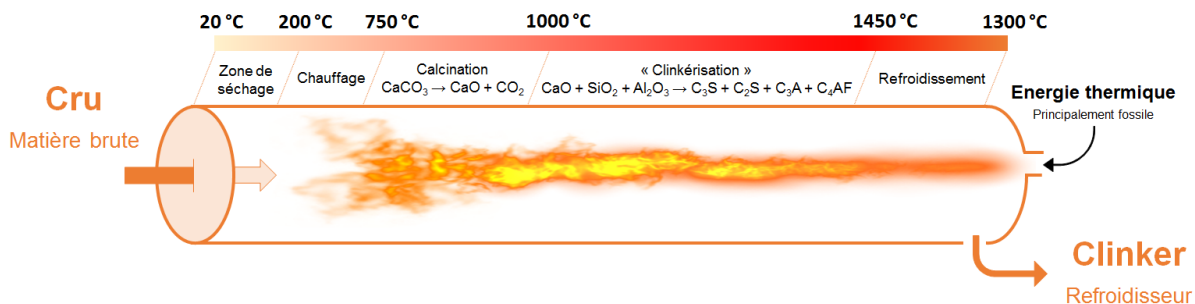
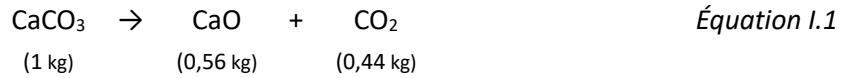


Figure I.3 : Détail des différents stades de la cuisson du cru [Van Oss et al., 2002].

Lors de la cuisson, le cru passe par différents stades (*Figure I.3*) tels que la calcination du calcaire (*Équation I.1*) et la clinkérisation. Lors de la clinkérisation, l'argile se scinde en deux oxydes : le dioxyde de silicium (SiO_2) et l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) qui se combinent à l'oxyde de calcium (CaO) pour former respectivement des silicates (C_3S , C_2S) et des aluminates (C_3A , C_4AF).



A la sortie du four, le clinker est refroidi sur un refroidisseur à grille (jusqu'à environ 100 °C) puis il est finement broyé avec des additions minérales pour produire différents types de ciment. Au cours du processus global de production du ciment, 652 kg à 894 kg de CO_2 sont libérés, suivant la zone géographique, pour chaque tonne de ciment produite (*Figure I.4*) [Kajaste et al., 2015]. Cette différence s'explique par les différentes sources énergétiques utilisées pour la combustion et le broyage ainsi que de l'accessibilité des ressources naturelles pour la confection du cru.

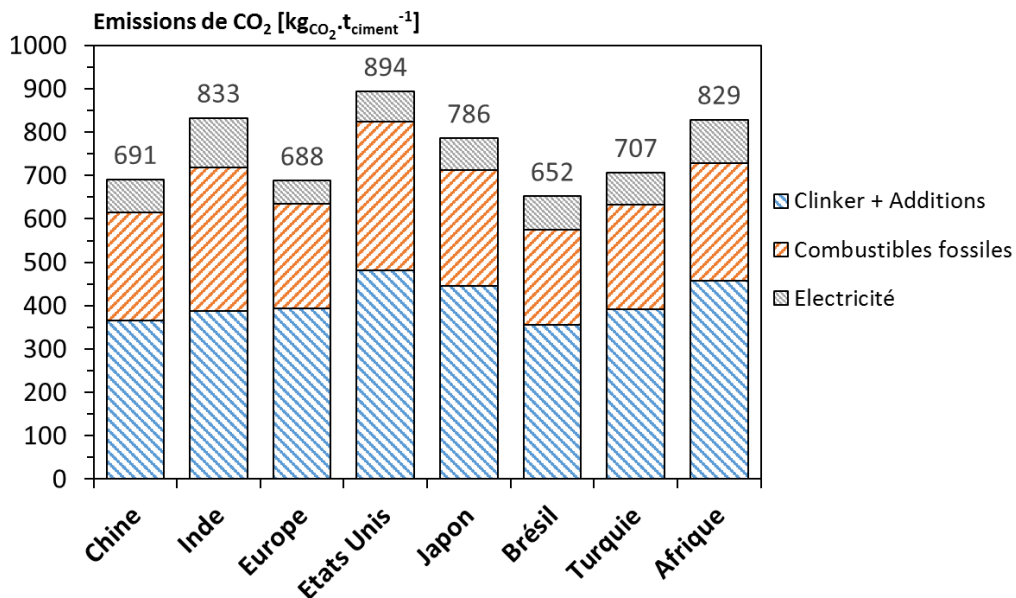


Figure I.4 : Émissions de CO_2 en $\text{kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{t}_{\text{ciment}}^{-1}$ en 2011 dans certaines régions du monde [Kajaste et al., 2015].

Les 688 kg de CO_2 émis par tonne de ciment en Europe sont principalement partagés entre la décarbonatation du calcaire (*Équation I.1*), de l'ordre de 393 kg (ce qui correspond pratiquement à la décarbonatation du calcaire présent dans le cru à 80 % : $440 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{t}_{\text{CaCO}_3}^{-1} \times 80 \% = 352 \text{ kg}_{\text{CO}_2} \cdot \text{t}_{\text{ciment}}^{-1}$), l'utilisation de carburants à base de carbone pour le chauffage (241 kg émis) et d'électricité pour le broyage de l'ordre de 54 kg [Kajaste et al., 2015]. Cette dernière valeur, pour le broyage, est d'autant plus faible en France où la plus grande partie de l'électricité est produite dans des centrales nucléaires et a donc un impact très faible en matière d'émissions de CO_2 (*Figure I.5*).

La quantité de clinker dans le ciment se révèle donc comme un paramètre essentiel pour réduire les émissions de CO₂ dans la construction d'ouvrages à base de béton. Ainsi, les trois principales approches pour réduire les émissions de CO₂ liées au béton sont :

- (1) La réduction des émissions de CO₂ lors de la production du clinker (en cimenteries) ;
- (2) La réduction de la teneur en clinker dans les bétons (en cimenteries ou en centrales à béton) ;
- (3) La réduction de la quantité de béton pour la réalisation d'un ouvrage (sur chantiers).

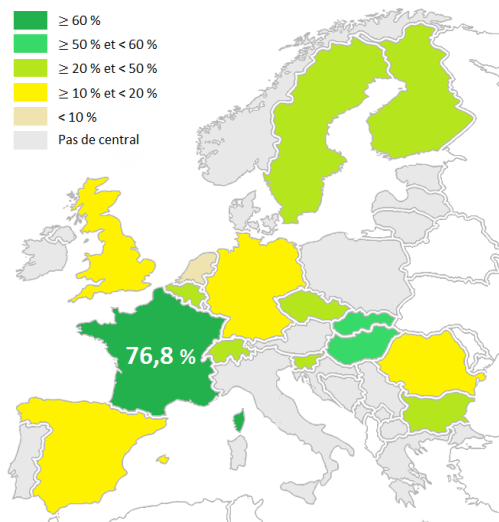


Figure I.5 : Part de l'énergie nucléaire dans la production totale d'électricité en 2014 par pays [ENTSOE, 2014].

Une description et une analyse détaillées des trois principales approches sont présentées ci-dessous.

- (1) Les progrès technologiques dans les procédés de cuisson du cru dans l'industrie cimentière ont permis une réduction des émissions de CO₂ dues à la production du clinker. La Figure I.6 montre l'évolution possible des émissions de CO₂ à moyen terme pour la réalisation d'un ciment. Il est possible de réduire par plus de deux les émissions de CO₂ issues de la cuisson du cru en utilisant du fuel à faible dégagement en CO₂.

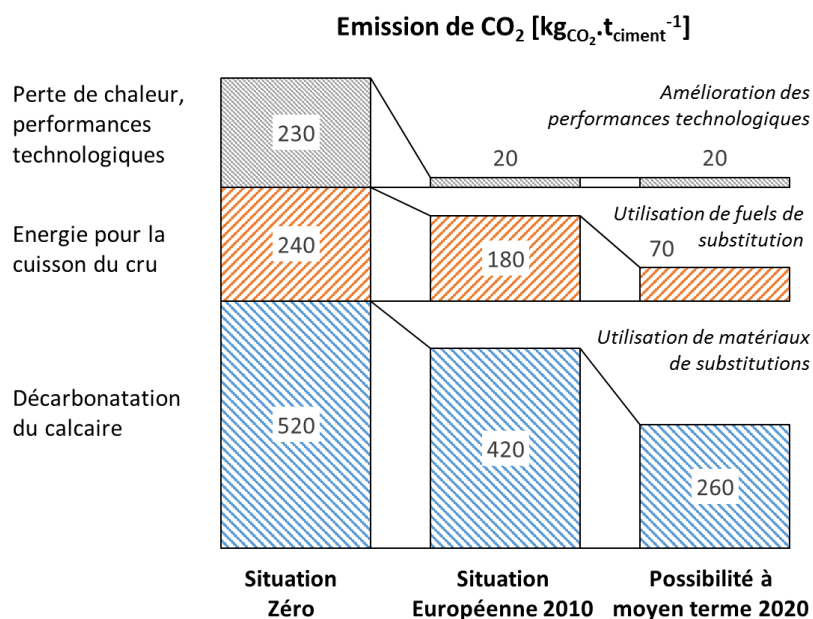


Figure I.6 : Diagramme simplifié présentant l'évolution des émissions de CO₂ en kg_{CO₂}·t_{ciment}⁻¹ (prévision faite en 2008) [Habert et al., 2008].

Cependant, cette approche pour réduire les émissions de CO₂ des matériaux cimentaires ne peut pas réduire l'émission du CO₂ issu de la décarbonatation du calcaire (Équation 1.1). Pour le moment, l'utilisation d'additifs en substitution du calcaire dans le cru permet une réduction de la part de CO₂ créé lors de la décarbonatation, mais en très faible quantité.

La deuxième approche très simpliste permet d'aller au-delà de la contrainte de la décarbonatation du calcaire.

- (2) Ajouter des additions minérales en cimenterie lors de la confection des ciments ou directement en centrale lors de la confection des bétons permet de réduire la quantité de clinker dans les bétons. Cette approche, déjà proposée par Vitruve, architecte romain du I^{er} siècle avant J.-C, n'avait pas encore pour but de réduire les émissions de CO₂, mais seulement de renforcer la matrice du matériau hydraulique.

En cimenterie, plusieurs additions minérales (fillers calcaires, fumées de silice, cendres volantes, laitiers de haut-fourneau, etc.) viennent remplacer une partie du clinker au moment du broyage pour former les différents ciments de la norme NF EN 197-1 [NF EN 197-1, 2012]. La Figure 1.7 présente les quantités de CO₂ émises ainsi que les quantités de clinker minimales et maximales pour les huit ciments de la norme.

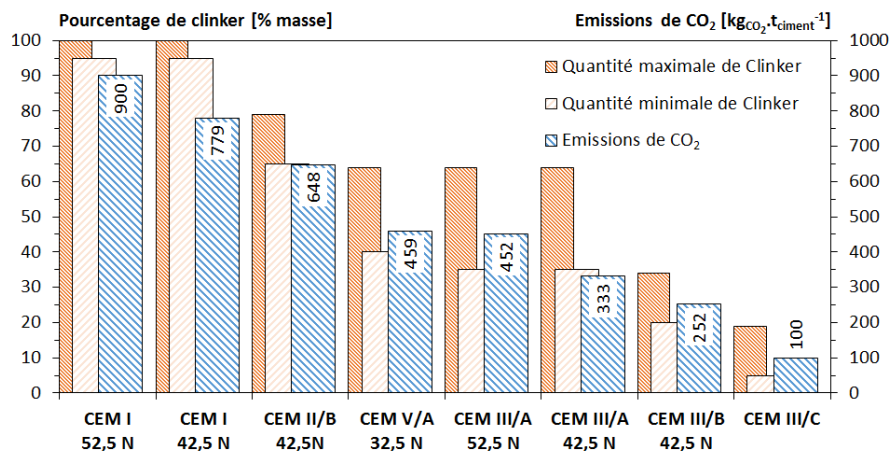


Figure 1.7 : Émissions de CO₂ par tonne de ciment pour différents ciments et quantités minimales et maximales de Clinker [Rompaey, 2006][Feiz et al., 2015].

Les matériaux de substitution du clinker proviennent soit de carrières dans le cas notamment d'additions minérales naturelles (le filler calcaire et les cendres volcaniques) soit de sous-produits industriels (le laitier de haut-fourneau et les cendres volantes). À titre d'exemple, l'utilisation du laitier de haut-fourneau, possible à plus de 81 % dans le CEM III/C, permet une réduction de plus 800 kg de CO₂ par tonne de ciment par rapport au CEM I composé lui, à plus de 95 % de clinker (Figure 1.7). Or ce sous-produit, issu de la métallurgie, bien qu'entièrement valorisé, ne représente que 5 % dans la confection des ciments dans le monde (Figure 1.8)

[GNR, 2011].

Il est également possible de diminuer le dosage en clinker des matériaux cimentaires lors de leur formulation en remplaçant une partie du ciment par des additions minérales ou sous-produits industriels.

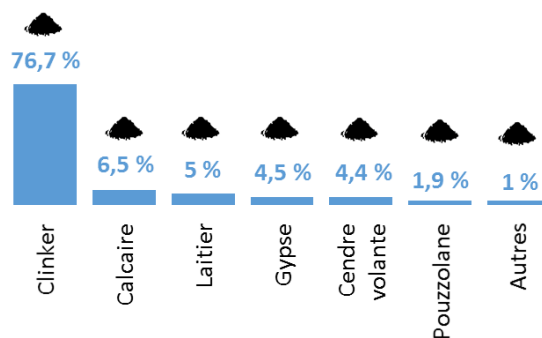


Figure 1.8 : Utilisation du clinker et des substituts dans 25 % des cimenteries du monde [GNR, 2011].

La Figure 1.9 présente la quantité de CO₂ émise pour la confection d'un mètre cube de béton en fonction de la

formulation et de la résistance à la compression à 28 jours des bétons [Flower et al., 2007].

On constate que la diminution de la quantité de ciment au profit de cendres volantes ou du laitier de haut-fourneau permet de réduire les émissions de CO₂ tout en gardant des propriétés mécaniques constantes. Ainsi l'utilisation d'addition minérale en substitution du clinker (dans la composition des ciments ou via la diminution du dosage en ciment dans les bétons) présente des avantages mais également quelques inconvénients. Une analyse critique des substitutions du clinker est proposée dans le Tableau 1.1.

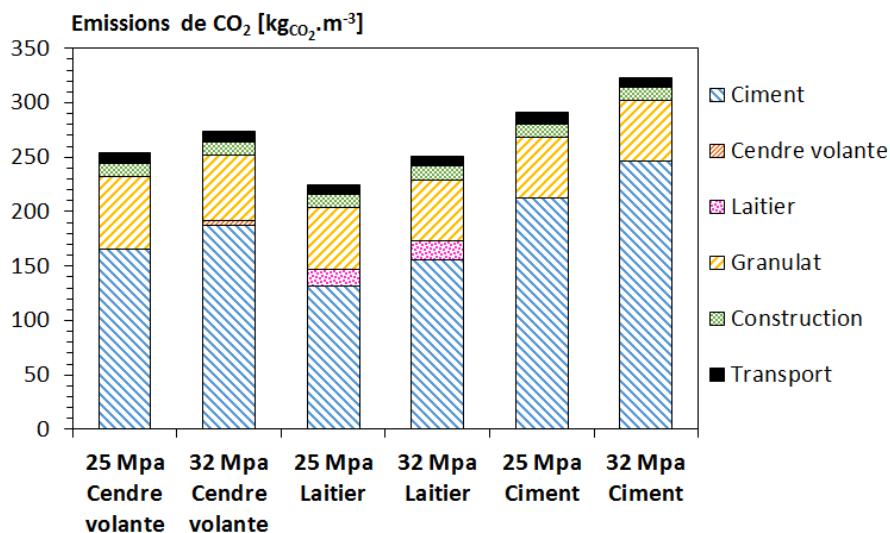


Figure 1.9 : Émissions de CO₂ lors de la confection de différents bétons [Flower et al., 2007].

- (3) Une dernière approche proposée par Habert et al., est de diminuer le volume de béton pour la conception des ouvrages en utilisant un béton de plus haute performance [Habert et al., 2009]. Ce béton de plus haute performance sera cependant à l'origine d'un dégagement de CO₂ plus élevé (dosage en ciment plus important) mais étant produit en moins grande quantité, réduira l'impact global du matériau béton de l'ouvrage.

Tableau I.1 : Influence des additions minérales sur les propriétés des matériaux cimentaires.

	Avantages	Inconvénients
Laitier de haut fourneau	<ul style="list-style-type: none"> • Affinement de la structure poreuse [Rasheeduzzafar et al., 1991] • Réduction de la chaleur d'hydratation [Çetin et al., 2016] • Diminution de la perméabilité au gaz [Gokce et al., 2016] • Augmentation de la résistance à la compression à long terme [Castellano et al., 2016] 	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction de la résistance mécanique au jeune âge [Castellano et al., 2016] • Retard de prise du matériau • Augmentation du retrait endogène [Lee et al., 2006] • Diminution de la résistance à la carbonatation [Castellano et al., 2016]
Cendres volantes	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction de la demande en eau • Affinement de la structure poreuse [Pastor et al., 2016] • Réduction de la chaleur d'hydratation et de la température maximale atteinte [Hemalatha et al., 2016] • Diminution des coefficients de diffusion hydrique [Pastor et al., 2016] 	<ul style="list-style-type: none"> • Variabilité de composition chimique des cendres volantes • Retard de prise [Tang et al., 2016] • Affaiblissement des résistances mécaniques au jeune âge [Pastor et al., 2016] • Diminution de la résistance à la carbonatation [Hemalatha et al., 2016]
Filler calcaire	<ul style="list-style-type: none"> • Meilleure ouvrabilité du matériau 	<ul style="list-style-type: none"> • Réduction de la résistance mécanique au jeune âge • Augmentation du retrait plastique [Bouasker et al., 2008]
Fumée de silice	<ul style="list-style-type: none"> • Accroissement des résistances mécaniques [Jiang et al., 2016] • Affinement de la structure poreuse [Jiang et al., 2016] • Diminution des coefficients de diffusion hydrique [Bajja et al., 2016] 	<ul style="list-style-type: none"> • Allongement du temps de malaxage afin d'assurer une dispersion homogène • Accroissement de la demande en eau du matériau • Accroissement du retrait endogène du matériau

Réduire l'impact environnemental, notamment les émissions de CO₂, des matériaux cimentaires, semble être indispensable afin de diminuer la quantité de CO₂ libérée lors de la confection de béton. Cependant, l'exploitation d'autres ressources naturelles ne doit pas être la solution.

I.3. Préservation des ressources naturelles

Que cela soit pour le ciment, le sable ou les gravillons, l'extraction en carrières pour la confection du béton reste un problème environnemental important. En France, on dénombre 4 276 carrières déclarées actives [Colin et al., 2014]. Le domaine des travaux publics est le plus grand consommateur avec plus de 300 millions de tonnes de granulats extraits en France en 2015 [UNICEM, 2016].

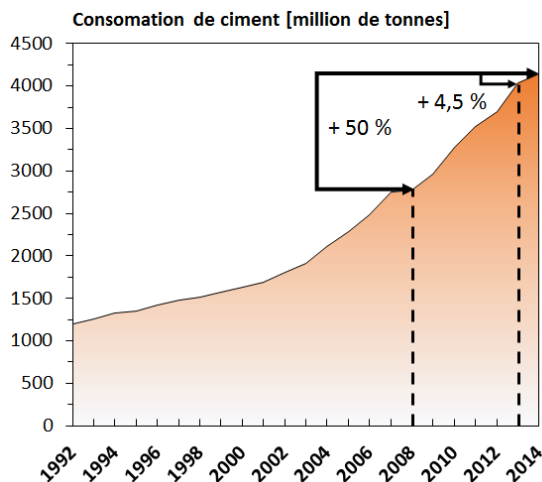


Figure 1.10 : Consommation mondiale de ciment [ADEME, 2015].

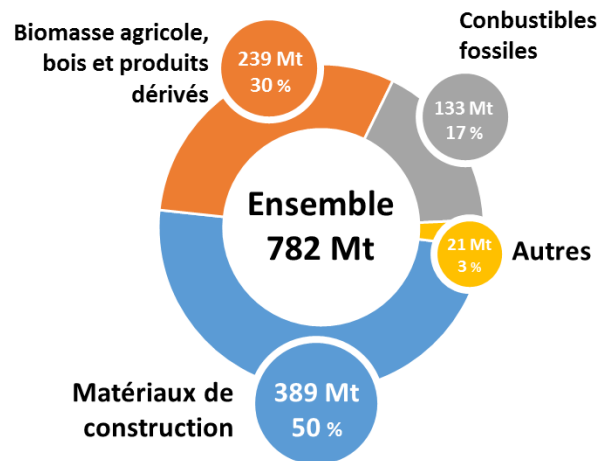


Figure 1.11 : Consommation française de matières premières en 2012 [ADEME, 2015].

En 2014, ce sont 16,5 millions de tonnes de ciment [Infociments, 2015] sur les 4 180 millions de la production annuelle mondiale qui sortent des cimenteries françaises (Figure 1.10) [Jewell et al., 2015]. Sur ces 4 milliards de tonnes, 60 % sont attribuées uniquement à la production chinoise [Xu et al., 2015][Infociments, 2015]. Ce sont autant de matières naturelles extraites qui amenuisent les ressources naturelles avec des effets qui peuvent parfois être irréversibles. L’empreinte écologique laissée par la fabrication des ciments est loin d’être négligeable, d’autant plus que le marché mondial poursuit sa croissance tirée par les pays émergents avec une augmentation en 2014 de 4,5 % par rapport à 2013 [Jewell et al., 2014] et de plus de 50 % par rapport à 2008 (Figure 1.10) [Salazar et al., 2010].

L’utilisation de matériaux alternatifs pour la création de bétons est donc au cœur des préoccupations du XXI^e siècle. En effet, en 2012, presque 800 millions de tonnes de matières premières ont été extraites du sol français [ADEME, 2015] dont 50 % attribuées uniquement à la création des matériaux de construction (autre que bois et acier) (Figure 1.11).

Dans d’autres domaines que le génie civil, l’utilisation des déchets est une alternative à l’exploitation des ressources naturelles. L’approche de recyclage du béton démolé pour préserver les ressources naturelles a fait son apparition dans le bâtiment il y a peu de temps (XXI^e siècle). Cette valorisation est cependant déjà bien utilisée dans le domaine des travaux publics comme remblais [Institut français de l’environnement, 2007].

Dans l’optique de préserver les ressources naturelles, l’utilisation du béton démolé pour la confection de nouveaux ciments ou de nouveaux bétons serait une solution. Une substitution du calcaire par du béton démolé pour la confection du cru entraînerait une diminution des exploitations des ressources naturelles. L’incorporation directe du béton démolé dans de nouveaux bétons permettrait également

une diminution des espaces de stockage des déchets de ce béton démolì.

I.4. Diminution des espaces de stockage des déchets de bétons démolìs

Le secteur du bâtiment et des travaux publics représente à lui seul 41 % de la production totale de déchets qui était de 868 millions de tonnes en 2012 (Figure I.12) [ADEME, 2015].

Cette production de déchets dans le secteur du bâtiment et des travaux publics est répartie en trois grandes activités : les chantiers de construction, les chantiers de démolition et ceux de réhabilitation (Figure I.13). Les natures des déchets générés dans ces trois activités sont de même type et réparties en trois catégories de déchets (Figure I.13) [FFB, 2014] :

- Les déchets inertes (72,4 % des déchets du bâtiment) ;
- Les déchets non dangereux non inertes (26,1 % des déchets du bâtiment) ;
- Les déchets dangereux (1,5 % des déchets du bâtiment).

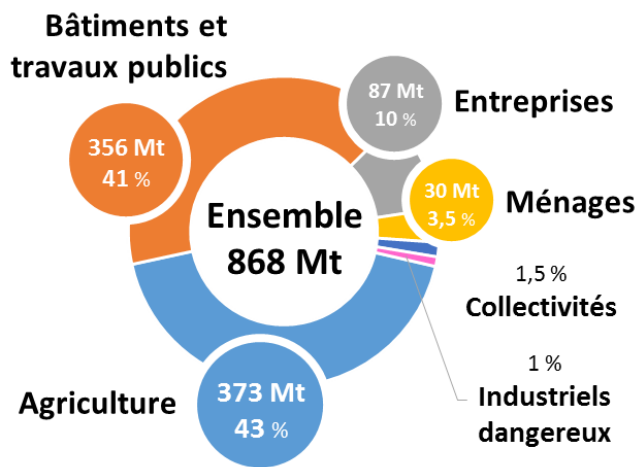


Figure I.12 : Parts des différents secteurs d'activité dans la production de déchets en 2012 [ADEME, 2015].

[FFB, 2014] :

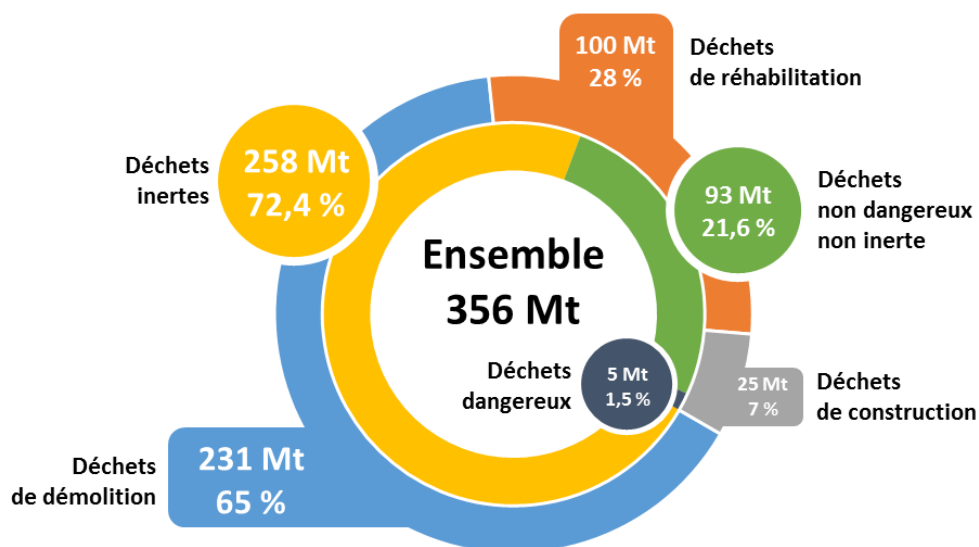


Figure I.13 : Nature et quantité des déchets générés dans le Bâtiment et Travaux Publics [FFB, 2014].

Plusieurs projets de recherche traitent à l'heure actuelle de la valorisation des déchets inertes issus du Bâtiment et Travaux Publics (BTP), soit 72,4 % des déchets.

La *Figure I.14* montre la répartition des principaux types de déchets inertes du BTP. On remarque qu'une part importante des déchets inertes du secteur du génie civil est constituée de terre et de cailloux. Seuls 7 % des déchets inertes, d'après l'ADEME, sont du béton de déconstruction, soit 2 % de la production de déchets (7 % de béton de déconstruction dans les déchets inertes x 72,4 % de déchets inertes dans les déchets du génie civil x 41 % de déchets du génie civil dans production totale de déchets). Ces 2 % représentaient, en 2014, 17 millions de tonnes de béton stockées en décharge (2 % x 868 millions de tonnes), soit 4,36 % des ressources naturelles extraites du sol français pour la création des matériaux de construction (17 Mt / 398 Mt de matériaux de construction).

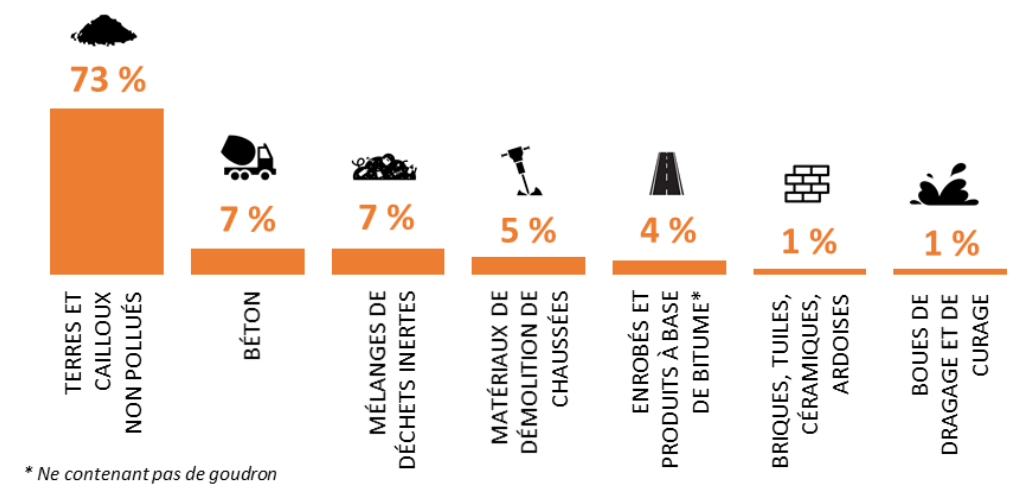


Figure I.14 : Principaux types de déchets inertes [ADEME, 2015].

L'exploitation de ce déchet inerte de béton démolit permettrait une réduction de la surface de stockage des déchets inertes.

Depuis juin 2015, le plan régional de prévention et de gestion des déchets de chantiers (PREDEC) est adopté en France. Des objectifs pour 2020 et 2026 ont été énoncés dans ce plan régional qui vise à renforcer l'offre et développer la demande en granulats recyclés issus de bétons de démolition, en s'appuyant sur les résultats et conclusions de projets tels que RECYBETON. L'utilisation de granulats recyclés, en substitution aux granulats naturels, n'entre pas dans l'objectif de réduction de la quantité de CO₂ libérée lors de la confection de béton. Or, l'utilisation du béton déconstruit sous forme d'addition minérale en substitution au ciment permettrait à la fois une préservation des ressources naturelles et une diminution de la quantité de CO₂. Cette dernière, sous réserve que leurs transformations en fine n'émettent pas plus de CO₂ que l'usage d'une quantité de ciment équivalent.

I.5. Réutilisation des fines recyclées

En effectuant un concassage plus poussé du béton de déconstruction, on peut créer une poudre suffisamment fine afin d'être utilisée comme addition dans la confection de matériaux cimentaires ou

comme matière première pour le cru dans la fabrication du clinker. Quelques études sur la substitution du ciment par des fines issues de béton de déconstruction ont été menées depuis 2006 [Galbenis et al., 2006][Fridrichova et al., 2006][Shui et al., 2009][Florea, Ning, et al., 2013].

Les chapitres qui suivent rendent une analyse critique de la valorisation des fines issues d'un recyclage pour la fabrication d'un nouveau clinker ou en tant qu'addition minérale dans la confection de nouveaux matériaux cimentaires.

I.5.1. Valorisation en tant que matière première dans la fabrication du clinker

Dans le domaine des matériaux cimentaires, plusieurs études ont permis l'utilisation de déchets industriels (cendres volantes et laitiers de haut-fourneau) en vue de réduire la quantité de clinker dans le ciment. A travers l'utilisation de ces différents produits, il est possible de réduire la consommation des matières premières utilisées pour la production du clinker [Chen et al., 2009].

Dans la même optique de valorisation et en utilisant des techniques de laboratoire, plusieurs chercheurs ont essayé de fabriquer un clinker à partir d'un cru composé de déchets de construction.

Galbenis et al. [Galbenis et al., 2006] ont utilisé deux granulats de nature différente, issus d'un recyclage de bétons et de maçonneries. Une étape de broyage à 90 μm , suivie d'une cuisson à différentes températures (supérieures à 1350 °C) pendant 1 heure ont permis d'obtenir différents clinkers. Le cru avec des granulats recyclés améliore l'aptitude à la cuisson du cru par rapport à un cru de clinker de référence. L'amélioration de la combustibilité est attribuée au fait que les granulats recyclés ajoutés sont constitués de matériaux (ciment, brique, etc.) qui ont déjà été brûlés à des températures élevées. Pour cette raison, ils ont besoin de moins d'énergie pour former les principales phases du clinker. Les auteurs ont constaté une amélioration du bilan énergétique lors de la cuisson par rapport à un cru classique, sans que les propriétés chimiques du clinker généré ne soient pour autant dégradées [Galbenis et al., 2006].

Fridrichova et al. [Fridrichova et al., 2006] ont analysé les caractéristiques minéralogiques, chimiques et granulométriques de plusieurs échantillons de bétons concassés prélevés dans des usines de traitement de déchets de construction. Des teneurs plus élevées en SiO_2 et plus faibles en CaO ont été relevées et prises en compte dans la formulation du cru pour la fabrication d'un clinker. Par une correction de la teneur en fer et un ajout de calcaire, un clinker proche du clinker présent dans un ciment Portland a pu être préparé. Ce clinker broyé a toutes les caractéristiques d'un CEM I 42,5 R [Fridrichova et al., 2006].

Shui et Florea [Shui et al., 2009][Florea et al., 2013] ont mené des études sur des fines issues de pâtes de ciment traitées thermiquement, dans l'objectif de comprendre comment réagit la fine lors de la

cuisson pour former un nouveau clinker. Les phases de cuisson observées par ces deux chercheurs se composent d'une phase de montée en température, d'un palier de 2,5 heures préconisé par Shui [Shui et al., 2009] et d'un refroidissement naturel (*Figure I.15*).

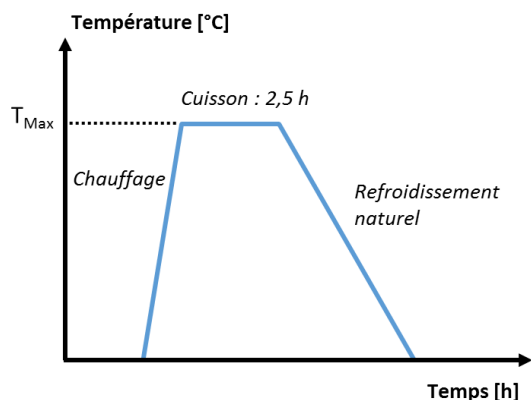


Figure I.15 : Phases de cuisson de la fine [Shui et al., 2009].

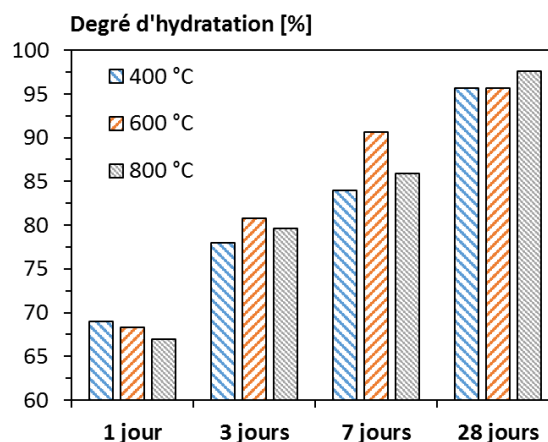


Figure I.16 : Degré d'hydratation d'une pâte de ciment déshydratée en fonction du temps et de la température de déshydratation [Shui et al., 2012].

En contact avec de l'eau, les phases déshydratées telles que les C-S-H et la Portlandite récupèrent leur teneur en eau initiale. Le CaO généré à partir de la décomposition d'un groupe $\text{Ca}(\text{OH})_2$ va réagir avec l'eau pour former à nouveau un groupe $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Les C-S-H sont également récupérés sur le même principe que la Portlandite. Ces processus de réhydratation sont semblables à l'hydratation d'un ciment [Florea et al., 2014][Shui et al., 2012]. Cependant, la réhydratation de ce clinker est très rapide avec un degré d'hydratation proche de 0,7 à 1 jour (*Figure I.16*), du fait des produits déshydratés à plus de 400 °C et d'une surface spécifique beaucoup plus élevée que les phases d'un clinker [Shui et al., 2009]. Une autre cause possible du degré d'hydratation élevée à 1 jour est l'hydratation du ciment anhydre de la pâte mère, qui faisait partie de l'échantillon avant le traitement thermique et qui pourrait maintenant être hydratée en cas de contact avec de l'eau [Shui et al., 2009].

La *Figure I.17* met en évidence le fait que les hydrates « récupérés » (C-S-H et Portlandite) lors de l'hydratation de la fine traitée thermiquement sont physiquement plus petits que les originaux. Cela peut être expliqué par une réactivité forte de la fine et donc une vitesse de croissance des hydrates modifiée par rapport à celle observée lors de l'hydratation d'un ciment.

Lors du gâchage avec de l'eau, les propriétés à l'état frais des fines de pâte de ciment déshydratée sont caractérisées par une augmentation de l'eau nécessaire pour avoir une même consistance qu'un ciment Portland. L'eau requise pour un ciment Portland est d'environ 27 %_{masse} alors qu'elle est de 68 %_{masse} pour les pâtes de ciment déshydratées à 900 °C (*Figure I.18*) [Shui et al., 2009].

Ce besoin en eau très important a été relevé en premier par Shui [Shui et al., 2009]. Pour pallier à cette

demande en eau qui engendre une forte porosité, Florea et al. [Florea et al., 2014] ont montré que les cendres volantes pouvaient compenser le besoin en eau des fines traitées thermiquement en créant un meilleur empilement granulaire.

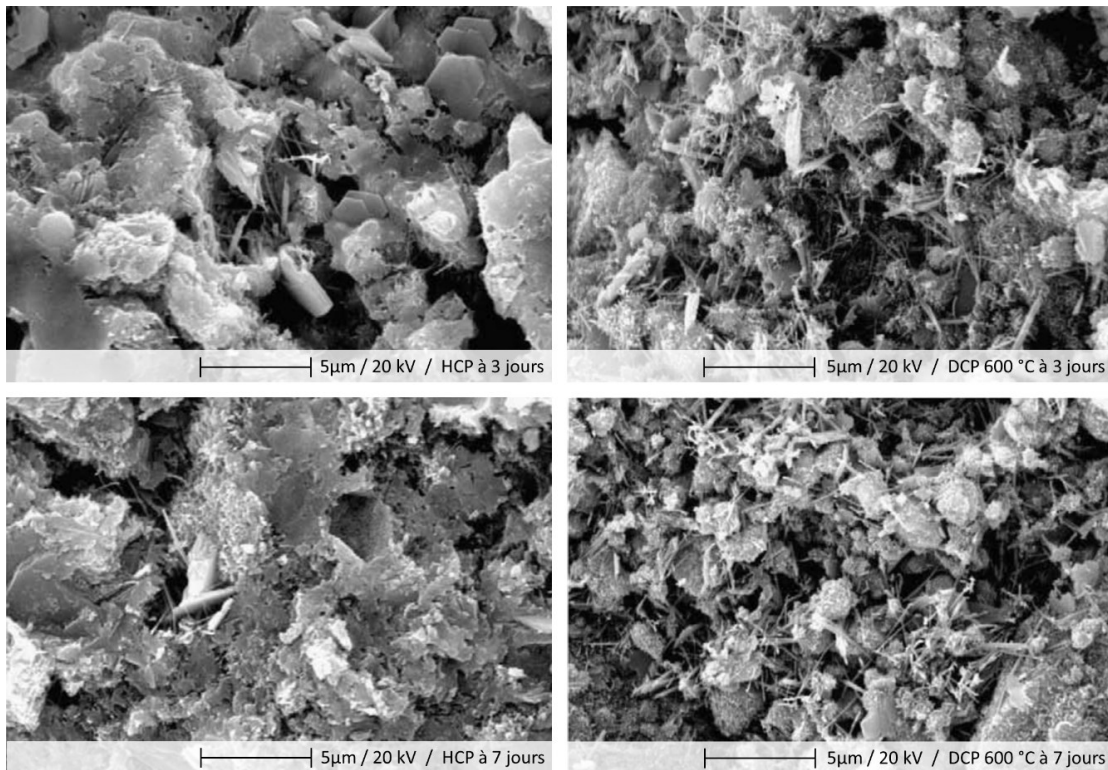


Figure I.17 : Images au microscope électronique à balayage d'une pâte de ciment durcie (HCP) (à gauche) et d'une pâte de ciment déshydratée (DCP) (à droite) à 3 et 7 jours [Shui et al., 2009].

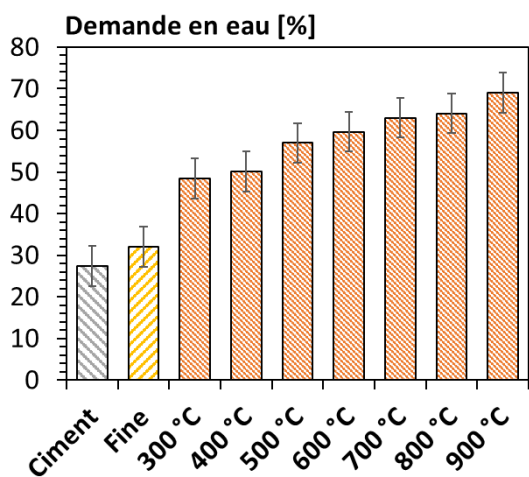


Figure I.18 : Besoin en eau du ciment, de la fine non chauffée et de la fine chauffée à différentes températures pour obtenir une même consistance de la pâte [Shui et al., 2009].

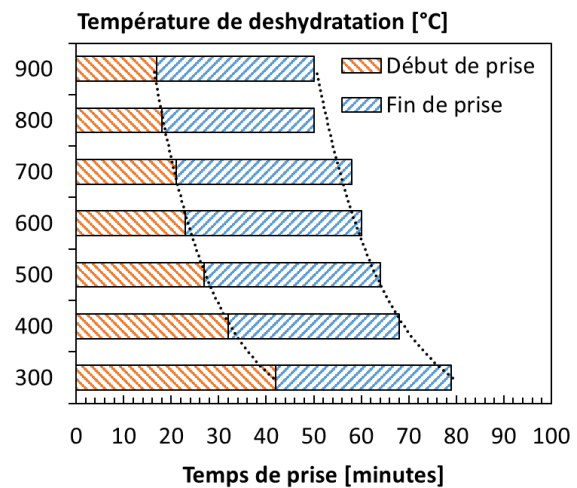


Figure I.19 : Temps de prise en fonction de la température de déshydratation [Shui et al., 2009].

Shui et al. [Shui et al., 2009] ont également étudié l'évolution du temps de début et de fin de prise de la fine en fonction de sa température de déshydratation (Figure I.19). Avec l'augmentation de la

température de déshydratation, le temps de prise de la pâte devient progressivement plus court. Les temps de prise initial et final à 300 °C sont d'environ 42 min et 79 min, tandis que ceux à 800 °C sont largement réduits pour atteindre 17 min et 50 min respectivement. Une fois au contact de l'eau, la fine déshydratée se réhydrate rapidement et reforme des C-S-H. En effet, les ions issus de l'hydratation n'ont plus besoin de diffuser dans la phase d'hydrate présent autour du grain anhydre ou d'avoir des sites de nucléation. L'écart entre le début et la fin de prise reste cependant constant, quelle que soit la température de déshydratation [Shui et al., 2009].

Au niveau des résistances mécaniques, lorsque la température de déshydratation est comprise entre 300 °C et 500 °C, les valeurs de la résistance à la compression sont très proches l'une de l'autre et restent similaires entre elles tout au long de la période de durcissement (*Figure 1.20*). À 800 °C, les résistances à la compression de la pâte de ciment déshydratée atteignent la valeur maximale de 20 MPa à 28 jours. Par rapport à la pâte d'origine, le développement de la résistance en compression de la pâte de ciment déshydratée est beaucoup plus rapide [Shui et al., 2009], ce qui est en accord avec le degré d'hydratation très élevé au jeune âge. Cette résistance importante au jeune âge vient de la réhydratation quasi immédiate au contact de l'eau de la pâte d'origine déshydratée qui recrée des C-S-H n'ayant pas besoin de se développer dans la microstructure.

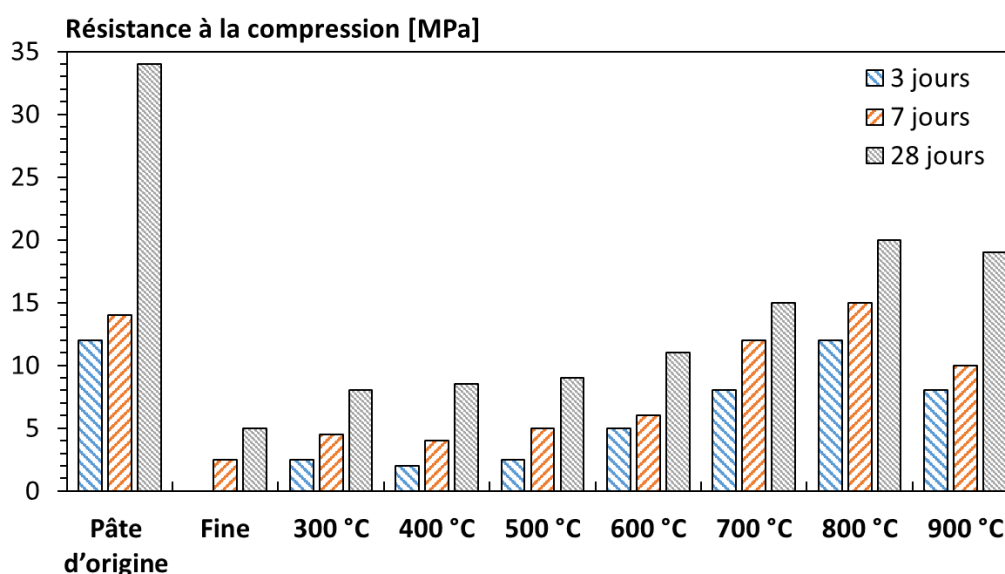
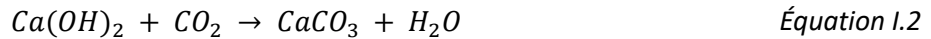


Figure 1.20 : Résistance mécanique en compression en fonction de la température de déshydratation et de l'âge [Shui et al., 2009].

Au vu de toutes ces informations, il est donc possible lors de la cuisson, d'introduire une fine, issue d'un recyclage, comme sous-produit dans le cru (*Figure 1.3*), pour former un nouveau clinker. Toutefois, au cours de son utilisation, et plus particulièrement lors du stockage après démolition, le matériau cimentaire va capter du CO₂ par carbonatation (*Équation 1.2*). Cela peut atteindre 10 % de la masse totale du matériau d'après Shao [Shao et al., 2006]. Lors de la cuisson de cette fine issue du béton de

démolition, le CO₂ capté par carbonatation sera libéré par le procédé de cuisson (Équation I.1). Cette activation de la fine, par un prétraitement thermique, n'apporte donc pas une réelle solution quant à l'impact sur l'environnement de la fabrication d'un clinker, vis-à-vis du CO₂.



I.5.2. Valorisation en tant qu'addition minérale sans prétraitement thermique

Concernant la valorisation de la fine recyclée sans prétraitement thermique, peu d'études sont présentes dans la littérature. La plupart des opérations de recherche sur cette fine visent à rendre la fine réactive en présence d'eau par un traitement thermique (§ I.5.1 p.23). De plus, les différents types de production, l'origine des matériaux, ainsi que les propriétés physiques (granularité, surface spécifique, etc.) rendent la fine très variable d'un laboratoire à un autre, voire variable au sein d'un même laboratoire.

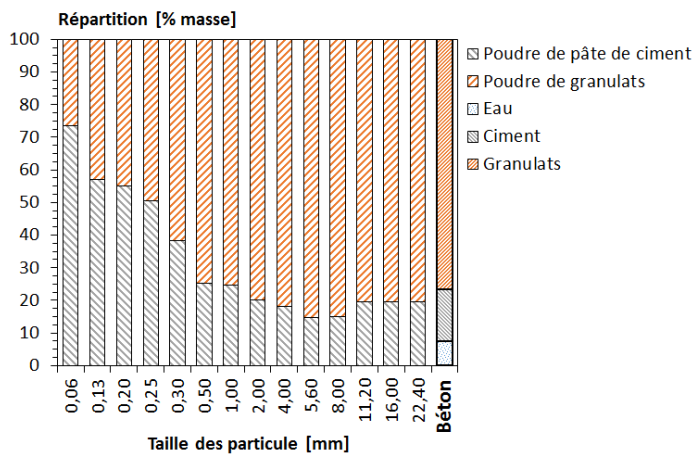


Figure 1.21 : Distribution de la fraction massique de granulat et de pâte de ciment lors d'un broyage d'un béton et la composition du béton [Florea et al., 2012].

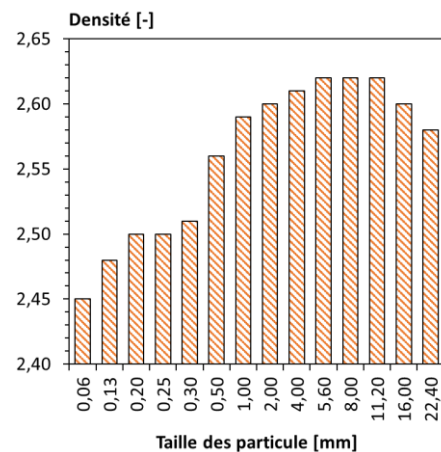


Figure 1.22 : Densité des particules en fonction de leur taille [Florea & Brouwers, 2013].

Lors de leurs travaux, Florea et al. [Florea et al., 2012] ont quantifié le pourcentage de poudre de pâte de ciment et de poudre de granulats présent dans une fine recyclée issue d'un béton en fonction de la taille des particules pour deux modes de broyage. Les résultats d'une des deux méthodes de broyage (Smart Crusher [Florea et al., 2012]) sont présentés sur la Figure 1.21. Le béton broyé a été conçu en laboratoire afin de relier les composants initiaux du béton à la composition de la fine recyclée.

Florea et al. [Florea et al., 2012] ont remarqué que pour une granularité inférieure à 80 µm (granularité du ciment), plus de 70 % du constituant de la fine était une poudre de pâte de ciment. La fine est donc composée principalement d'hydrates et de clinker anhydre. En regardant les masses volumiques de chaque classe granulaire (Figure 1.22), ils ont constaté que les particules de faibles diamètres avaient une densité inférieure à celle des autres classes granulaires. Cette densité très faible, inférieure à

2,5 g.cm⁻³ est due aux proportions importantes de poudre de pâte de ciment moins dense que la poudre de granulats.

En mimant les méthodes de broyage et en partant d'un béton créé en laboratoire (dont la formulation est connue), Florea et al. [M. V. A. FLOREA et al., 2012] ont mis en avant les concentrations en poudre de pâte de ciment et de granulats dans leur fine recyclée. L'utilisation d'une telle fine (granularité < 80 µm) dans la confection d'un matériau cimentaire serait alors, au minimum, une composition ternaire (Ciment + Poudre de pâte de ciment + Poudre de granulats).

Actuellement, d'après la littérature consultée, seul Nelfia [Oksri-Nelfia, 2015] a utilisé des granulats recyclés, issus d'une plate-forme de recyclage, pour confectionner une fine. Dans les autres études, toutes les fines ont été créées en laboratoire afin de maîtriser la composition exacte du béton d'origine. Le *Tableau 1.2* regroupe les différentes formulations des bétons utilisés dans la littérature pour créer une fine.

Tableau 1.2 : Formulations des bétons d'origine utilisés dans la littérature ainsi que leurs modes de conservation avant broyage.

Auteur / Non de la fine	Formulation	Conservation, création et information sur la fine
M.V.A. FLOREA / FF [Florea et al., 2012] [Florea et al., 2013] [Florea et al., 2014]	14,5 % de ciment CEMI 42,5 N 1,7 % de filler calcaire 76,4 % de granulats siliceux E/C = 0,5	Sous eau à 20 °C pendant 90 jours Fine de 150 µm
L. NELFIA / FN-1 [Oksri-Nelfia, 2015]	350 kg.m ⁻³ de CEMI 52,5 N 80 kg.m ⁻³ de cendre volante 1850 kg.m ⁻³ de granulats calcaires 2,45 kg.m ⁻³ de super plastifiant E/C = 0,45	8 ans en salle humide Broyage à 80 µm ρ = 2,45 g.cm ⁻³ Surface spé. = 6200 cm ² .g ⁻¹ Degré d'hydratation = 0,82 Phase anhydre = 1,70 %
L. NELFIA / FN-2 [Oksri-Nelfia, 2015]	78,4 % de produits à base de béton 15,3 % de pierre naturelle 3,7 % de matériaux bitumineux 1,2 % de brique, terre cuite et tuile 0,9 % de bois, plastique, faïence, ferreux 0,5 % de verre et autres	Plate-forme de recyclage Broyage à 80 µm Phase anhydre = 1,86 %

Nelfia [Oksri-Nelfia, 2015] a confectionné des mortiers avec différentes teneurs en fines recyclées (FN-1 et FN-2), présentés dans le *Tableau 1.2*, afin de voir l'influence de la fine sur la réactivité et les caractéristiques mécaniques des mortiers. Une comparaison au filler calcaire a aussi été menée. Les

principaux résultats sont une accélération du processus d'hydratation du ciment en présence de fine recyclée et une diminution des performances mécaniques toujours en présence de la fine recyclée.

Via des essais de micro calorimétrie, Nelfia a essayé de mettre en évidence l'influence du ciment anhydre résiduel sur la réactivité hydraulique des fines (FN-1 et FN-2). La *Figure 1.23* présente les quantités cumulées de chaleur dégagée des deux fines, rapportées à la masse sèche de matériau. Elle permet d'observer une chaleur dégagée non nulle pour les fines. Cependant, la quantité totale de chaleur dégagée ne semble pas être une méthode fiable pour quantifier la phase anhydre résiduelle [Oksri-Nelfia, 2015].

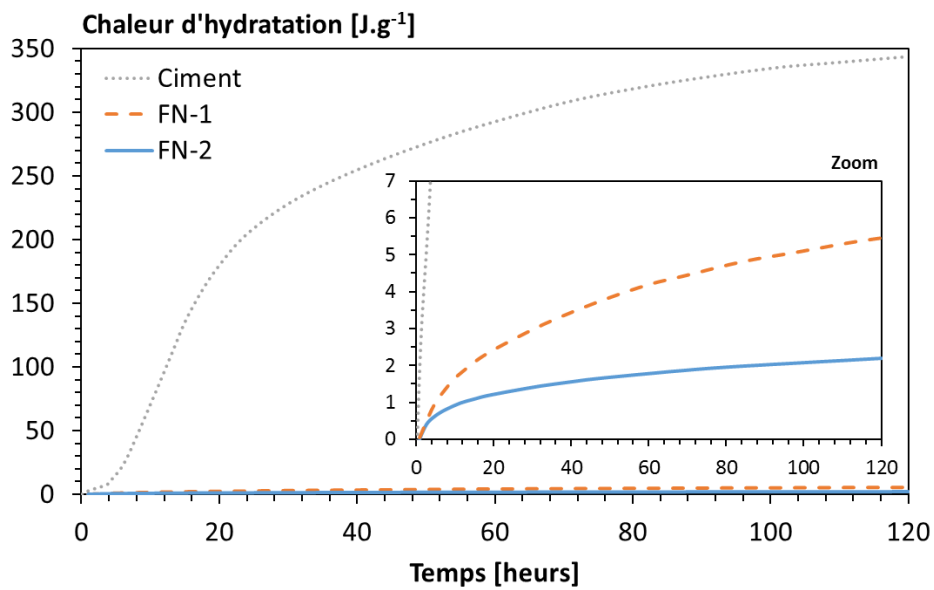


Figure 1.23 : Chaleur d'hydratation en fonction du temps [Oksri-Nelfia, 2015].

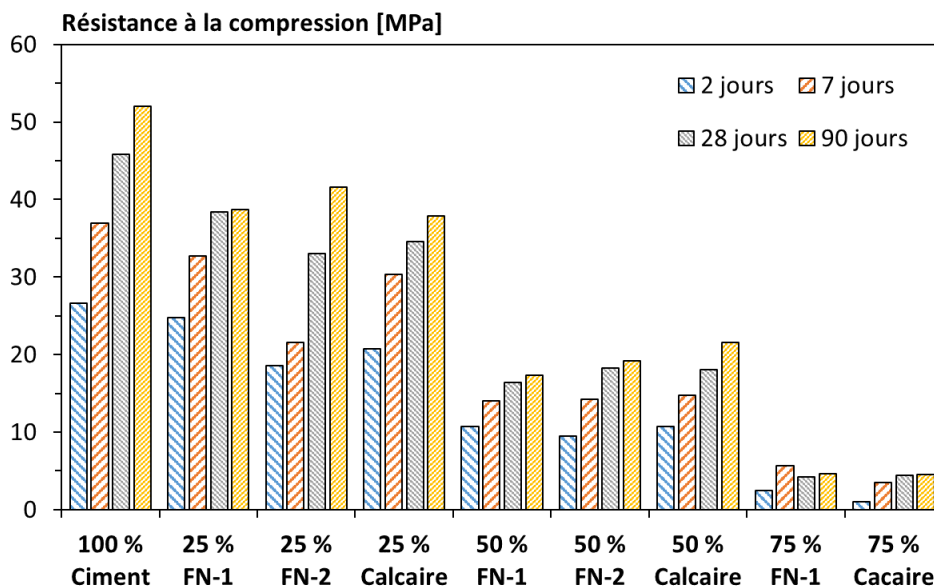


Figure 1.24 : Résistances à la compression des mortiers [Oksri-Nelfia, 2015].

Nelfia a réalisé des mortiers avec différents taux de substitution volumique afin de voir l'influence de la fine sur les résistances à la compression (*Figure I.24*). Plus le taux de substitution est élevé, plus la résistance est faible par rapport à la référence composée de ciment, et cela quelle que soit l'échéance. A noter que les différents mortiers ont été confectionnés en conservant une même quantité d'eau, ce qui a fait varier le rapport eau sur ciment.

La teneur élevée en calcaire dans les fines, due à la présence de granulats dans le matériau cimentaire broyé, rend le comportement mécanique des mortiers composés de fine recyclée, sans prétraitement thermique et en remplacement partiel d'un ciment Portland, proche de celui d'une addition calcaire (*Figure I.24*).

Des mortiers et pâtes avec deux et trois constituants (composition ternaire) ont été réalisés dans les travaux de Florea et al. [Florea et al., 2014] afin de mettre en évidence un possible pouvoir d'activation des fines (FF *Tableau I.2*) issues de matériaux cimentaires sans prétraitement thermique. Ce pouvoir d'activation a été analysé en s'appuyant sur les propriétés mécaniques et les chaleurs d'hydratation respectivement des mortiers et des pâtes. Ces mortiers et pâtes sont constitués de ciment CEM I 42,5 N, de fine recyclée (FF) issues d'un béton réalisé en laboratoire (*Tableau I.2*) et d'addition minérale pouzzolanique (cendre volante et laitier de haut-fourneau). Un rapport eau sur ciment de 0,5 a été utilisé pour toutes les formulations de mortiers. Afin de maintenir une ouvrabilité constante des mortiers, du superplastifiant a été introduit pour les taux de substitution de 20 % et de 30 % du ciment par la fine recyclée (FF). On retrouve, pour les formulations de mortier et de pâte composées à 100 % de fine recyclée, un rapport de 10 % par rapport à la référence pour la résistance à la compression et la chaleur d'hydratation. Cela met en évidence, d'après les auteurs, le ciment anhydre de la fine qui était présent dans la pâte d'origine. En présence de fines issues de matériaux cimentaires (FF), le laitier de haut-fourneau s'active au jeune âge [Florea et al., 2014]. L'apport d'une grande quantité de Ca(OH)_2 par la fine recyclée permet une réaction pouzzolanique (*Équation I.3*).



Or, la Portlandite est un hydrate non stable dans le temps. En effet, la Portlandite réagit également par carbonatation, c'est-à-dire en absorbant le CO_2 présent dans l'atmosphère (*Équation I.2*). Cette réaction s'effectue sur plusieurs mois. Il paraît donc important de prendre en considération l'âge de la pâte d'origine qui est utilisée pour la confection de la fine ou de prendre des précautions lors de la conservation de la fine afin de maintenir constante la teneur en Portlandite. Dans le domaine industriel, plus particulièrement sur les sites de stockage de déchets inertes, le béton de déconstruction est conservé à l'extérieur, donc exposé à des variations de concentration en CO_2 et d'humidité (paramètres importants lors de la carbonatation).

I.6. Conclusion

Peu d'études sont réalisées sur de la fine issue de matériaux cimentaires recyclés. En effet, le besoin actuel est de connaître les propriétés et les comportements de la pâte de ciment broyée qui représente un pourcentage élevé dans la fine. La présence des granulats dans les matériaux cimentaires recyclés apporte également une partie non négligeable de quartz ou de calcaire. Ce quartz ou calcaire confère donc à la fine une composition binaire (poudre de pâte de ciment + poudre de granulat calcaire ou de quartz).

Pour les fines non traitées thermiquement, les auteurs de la littérature attribuent les propriétés mécaniques à la phase anhydre résiduelle présente dans la pâte de ciment durcie, cette affirmation n'est cependant pas prouvée dans la littérature à l'heure actuelle. Afin de comprendre les principes d'hydratation d'une fine recyclée, une analyse de l'hydratation de matériaux cimentaires est détaillée dans le *Chapitre II*.

Chapitre II.

Hydratation des matériaux cimentaires

II.1. Introduction

Le suivi de l'hydratation du ciment constitue l'un des objectifs de ces travaux de recherche. Le processus d'hydratation est décrit dans ce deuxième chapitre tout en passant en revue la chronologie des réactions d'hydratation, les principaux paramètres influençant l'hydratation, les différentes méthodes de mesure associées ainsi que les différentes approches de modélisation.

II.2. Processus d'hydratation

Le ciment est un liant de nature hydraulique. Mélangé avec de l'eau, il forme une pâte plus ou moins consistante et visqueuse. Lors du mélange, appelé gâchage, les particules anhydres du ciment vont s'hydrater pour former différents hydrates. Ces hydrates vont par la suite conférer des propriétés mécaniques (résistance à la compression et à la flexion) et des propriétés chimiques (résistance à la carbonatation, résistance à la diffusion des ions chlorure, ...) à la pâte de ciment durcie. La réaction d'hydratation du ciment est un phénomène complexe qui dépend de plusieurs paramètres intrinsèques et extrinsèques au matériau. Ces paramètres vont influencer l'hydratation des phases anhydres présentes dans le ciment. A titre d'exemple, la phase anhydre du clinker présent dans le ciment Portland est essentiellement composée :

- de silicate tricalcique, $(\text{CaO})_3 \cdot \text{SiO}_2$, appelé alite, noté C_3S ;
- de silicate bicalcique, $(\text{CaO})_2 \cdot \text{SiO}_2$, appelé bélite, noté C_2S ;
- d'aluminate tricalcique, $(\text{CaO})_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ noté C_3A ;
- d'aluminoferrite de calcium tétracalcique, $(\text{CaO})_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, noté C_4AF .

A cela s'ajoute le gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$, noté $\overline{\text{CS}}$, qui va cristalliser pour réguler la prise des silicates.

Lors de l'hydratation, les phases du clinker anhydre passent en solution dans la phase aqueuse en libérant des ions. On trouve dans la solution aqueuse principalement des ions calcium Ca^{2+} et des ions silicates $\text{SiO}_4\text{H}_2^{2-}$, $\text{SiO}_4\text{H}^{3-}$ et $\text{SiO}_7\text{H}_4^{2-}$ (*Figure II.1*).

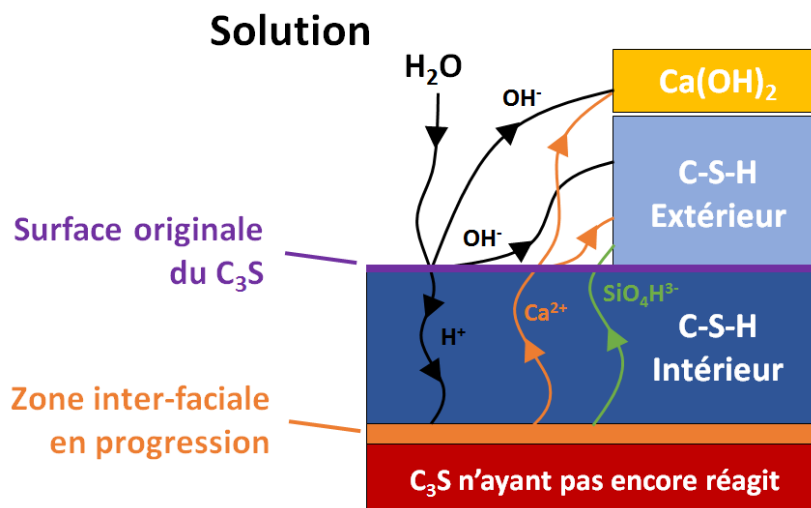
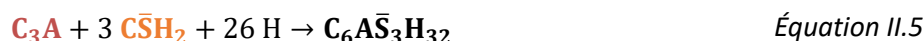


Figure II.1 : Représentation schématique proposée par Taylor de la réaction du C_3S avec l'eau. Taylor dans [Husson, 1991].

Les équations d'hydratation, couramment utilisées dans la littérature depuis 1997, pour les quatre phases du clinker sont données ci-dessous [Taylor, 1997][Odler, 1998][Baroghel-Bouny, 2005] [Chen, 2007][Khokhar, 2010][Younsi, 2011] :



L'hydratation des C_3S et des C_2S sont les plus rapides (Équation II.1 et Équation II.2). Ces deux phases anhydres vont former de la **Portlandite** (CH) et des **silicates de calcium hydratés** (C-S-H). La recristallisation du **gypse** (Équation II.3) va ralentir la vitesse de réaction des C_3A qui est très élevée (Équation II.4). En effet, le sulfate ($C\bar{S}H_2$), issu de la cristallisation du **gypse**, va réagir avec les C_3A et les C_4AF pour former du **trisulfoaluminate de calcium**, $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ appelé **ettringite** et noté AF_t (Équation II.5 et Équation II.6). À la fin de la réaction du **gypse**, l'**ettringite** va se dissoudre et réagir avec les C_3A et les C_4AF pour former alors du **monosulfoaluminate de calcium**, $C_4A\bar{S}H_{12}$ noté AF_m et de la **Portlandite** (Équation II.7 et Équation II.8).

Lors de l'hydratation, les C-S-H constituent la plus grande partie de la phase liante de la pâte de ciment (50 à 70 % d'une pâte de ciment durcie [Baroghel-Bouny, 1994]). Ils sont à l'origine de la résistance mécanique de la pâte de ciment. Dans un matériau cimentaire composé d'additions minérales à caractère pouzzolanique, d'autre C-S-H peuvent se former via une consommation de la Portlandite (*Équation 1.3*).

Le principal inconvénient des C-S-H, dans la compréhension des réactions d'hydratations, est que leurs stœchiométries dépendent de plusieurs facteurs (composition chimique du ciment, quantité d'eau, température, âge, ...). Ils sont constitués d'atomes de calcium Ca, de silicium Si, d'oxygène O et de molécules d'eau H₂O. Deux rapports permettent de différencier les différentes phases de C-S-H, le rapport calcium sur silicium et le rapport eau sur silicium respectivement notés « a » et « b ». On a donc la stœchiométrie suivante (CaO)_a.SiO₂.(H₂O)_b ou en notation cimentaire C_aSH_b.

Dans la littérature, il existe trois phases distinctes de C-S-H en fonction du rapport calcium sur silicium noté C / S :

- C-S-H α : 0,66 < C / S < 1 formée dans une concentration de [Ca²⁺] inférieure à 2 mmol.L⁻¹ ;
- C-S-H β : 1 < C / S < 1,5 formée dans une concentration de [Ca²⁺] entre 2 et 22 mmol.L⁻¹ ;
- C-S-H γ : C / S = 1.7 formée dans une concentration de [Ca²⁺] supérieure à 22 mmol.L⁻¹.

La présence de Portlandite solide à 25 °C dans les matériaux cimentaires est due à une concentration en [Ca²⁺] supérieure à 22 mmol.L⁻¹. C'est donc principalement la forme γ des C-S-H qui est présente dans une pâte de ciment d'où le rapport C / S de 1,7 utilisé dans l'*Équation II.1* et l'*Équation II.2* (C_{1,7}SH_b). D'autre part, la teneur en eau des C-S-H est représentée par le rapport eau sur silicium noté H / S qui varie de 1, pour des C-S-H séchés sous vide, à 4 pour des C-S-H saturés en eau. Dans l'*Équation II.1* et l'*Équation II.2*, les C-S-H sont considérés comme saturés. Un rapport H / S de 4 est de ce fait utilisé (C_{1,7}SH₄).

II.3. Hydratation des matériaux cimentaires à faible teneur en clinker

Afin de diminuer la teneur en clinker (enjeu environnemental) ou conférer de nouvelles propriétés aux matériaux cimentaires, plusieurs additions minérales sont employées. Chacune entraîne une modification du processus d'hydratation. Les additions minérales les plus répandues sont les fillers calcaires, les additions siliceuses telles que les fillers de quartz, les laitiers de haut-fourneau, les cendres volantes et les fumées de silice. L'ensemble des avantages et inconvénients des additions minérales citées sont présentés dans le *Tableau I.1*. Le détail de leur effet sur l'hydratation du ciment est décrit ci-dessous :

- Hydratation d'un ciment au laitier de haut-fourneau :

Les laitiers de haut-fourneau sont des matériaux présentant des propriétés hydrauliques latentes (ils nécessitent une activation pour les rendre réactifs vis-à-vis de l'eau) liées à leur structure vitreuse [Bur, 2012]. C'est un matériau minéral formé essentiellement de silicates et d'aluminosilicates de calcium. La saturation de la solution interstitielle en hydroxyde de calcium apportée par les C_3S du clinker, accroît le pH de la solution interstitielle, ce qui provoque ainsi la solubilité du laitier [Hewlett, 2004 dans Bur, 2012]. La libération de la silice présente dans le laitier va aider à la précipitation des C-S-H (Équation 1.3). BUR [Bur, 2012] a affirmé que la cinétique d'hydratation du laitier de haut-fourneau dépend essentiellement de sa composition chimique, de sa finesse, du type et de la durée de cure, et de la nature et de la qualité de l'activateur.

- Hydratation d'un ciment aux fumées de silice :

Généralement de granularité très fine et de forme sphérique, les fumées de silice sont constituées quasiment à 100 % de silice. Cela leur confère un fort potentiel pouzzolanique (Équation 1.3). De plus, leur faible granularité entraîne un meilleur empilement granulaire du mélange.

- Hydratation d'un ciment aux cendres volantes :

Selon leur origine, les cendres volantes peuvent avoir des propriétés hydrauliques (cendres calciques) ou pouzzolaniques (cendres siliceuses). En présence de cendres volantes, la Portlandite créée par le clinker du ciment est consommée pour former des C-S-H (Équation 1.3).

- Hydratation d'un ciment aux fillers calcaires :

Généralement inertes, certains auteurs attribuent aux fillers calcaires des propriétés pouvant servir de site de nucléation. Un site de nucléation n'est autre qu'un espace répondant à toutes les conditions de saturation en ions pour obtenir une précipitation d'hydrates favorisant ainsi leurs croissances [Pope et al., 2005][Mounanga, 2003].

La réduction de la teneur en clinker dans les matériaux cimentaires par ajout d'additions telles que celles précédemment décrites, permet, d'une part, de réduire l'impact sur l'environnement du matériau cimentaire et, d'autre part, de lui conférer de nouvelles propriétés physico-chimiques. Une quantité de clinker suffisante est cependant nécessaire pour obtenir suffisamment d'hydrates tels que la Portlandite pour activer certaines additions minérales.

II.4. Hydratation des matériaux cimentaires à base de fines recyclées sans prétraitement thermique

Nelfia et al. [Oksri-Nelfia et al., 2013] ont mis en évidence certains effets des fines recyclées sur

l'hydratation de mortiers. Au-delà d'un simple effet filler observé sur la chaleur d'hydratation, la fine semble participer au dégagement de chaleur par sa propre réactivité avec l'eau.

En réalisant des mortiers avec différentes teneurs en fine recyclée, Nelfia et al. ont mis en évidence un dégagement de chaleur d'un mortier composé de 100 % de fine recyclée (Figure II.2). Florea et al. [Florea et al., 2014] ont également réalisé des essais de calorimétrie sur une fine recyclée. Des résultats semblables à ceux obtenus par Nelfia et al. ont été trouvés.

D'après les auteurs, cette activité est attribuée à la quantité de phases anhydres, car les chaleurs dégagées par les différentes formulations sont proportionnelles à la quantité de ciment anhydre dans la fine.

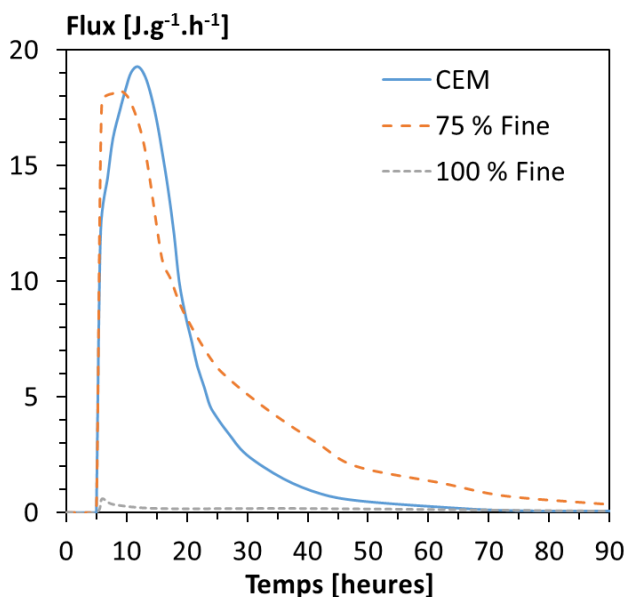


Figure II.2 : Flux de chaleur d'hydratation au cours du temps pour différents mortiers [Oksri-Nelfia et al., 2013].

Cependant, un manque d'information sur l'hydratation et l'effet réel de la fine recyclée sont constatés dans la littérature. L'ensemble des propriétés d'hydratation sont attribuées à la phase anhydre résiduelle sans pour autant que cela ait été confirmé.

II.5. Paramètres influençant l'hydratation

Comme on a pu le voir dans les paragraphes précédents (§ II.2 p.33, § II.3 p.35, § II.4 p.36), l'hydratation est régie par plusieurs facteurs qui sont :

- La composition chimique des constituants [Locher, 1976][Odler, 1998] ;
- La granularité des constituants [Kjellsen et al., 1991][Bentz et al., 1997] ;
- La proportion d'eau de gâchage [Powers et al., 1946][Slamecka et al., 2002] ;
- La présence d'ajout ou d'adjuvant ;
- Les conditions thermiques du milieu [Cervera et al., 2002][Lothenbach et al., 2007] ;
- Les conditions hydriques du milieu [Pate et al., 1988][Jensen et al., 1999] ;
- Le malaxage [Yang et al., 1995][Ferraris, 2001] ;
- Etc...

Chacun de ces facteurs va accélérer ou bien ralentir les cinétiques d'hydratation des différentes phases du ciment.

II.5.1. Paramètres intrinsèques au matériau

II.5.1.1. La composition chimique du clinker

La composition chimique des ciments a une grande influence sur les cinétiques d'hydratation. En effet, les phases du clinker (C_2S , C_3S , C_4AF , C_3A) ne réagissent pas de la même manière avec l'eau.

La *Figure II.3* présente la cinétique d'hydratation au cours du temps pour les quatre phases principales du clinker pour un ciment Portland.

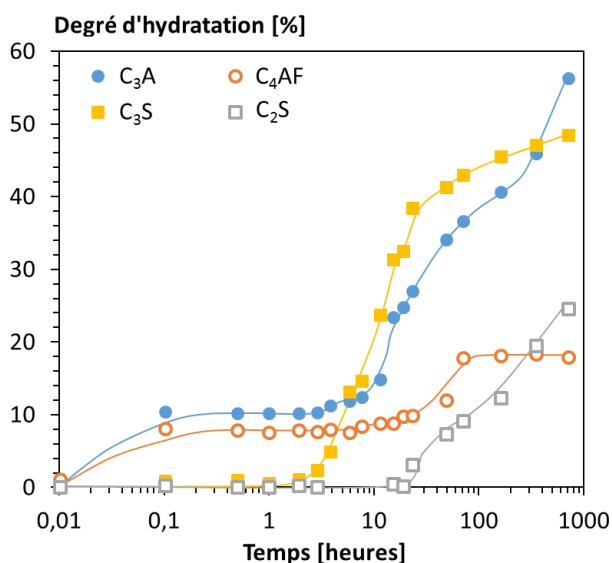


Figure II.3 : Degré d'hydratation des phases C_3S , C_2S , C_4AF et C_3A [Odler, 1998].

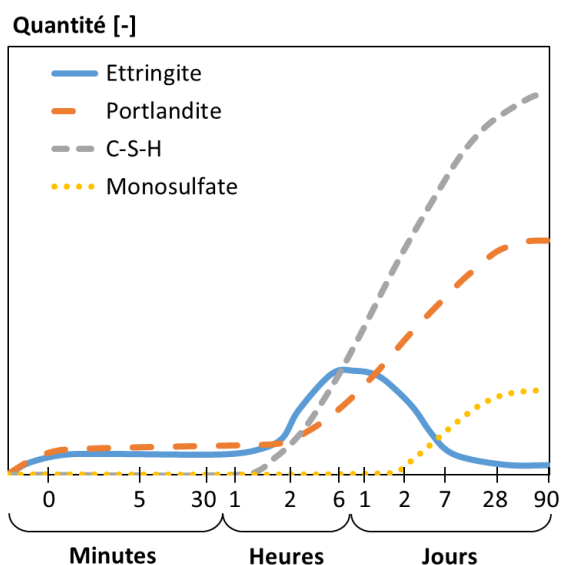


Figure II.4 : Formation des produits d'hydratation d'une pâte de ciment Portland en fonction du temps à température ambiante [Locher, 1976].

L'hydratation des C_3A et C_4AF commence immédiatement après le contact du ciment avec l'eau. Elle est suivie d'une période de repos pendant quelques heures en raison de la présence de sulfates de calcium. Les C_3S et C_2S restent relativement inertes au très jeune âge. L'hydratation du C_3S commence à environ 2 heures, et celle de C_2S à environ 30 heures.

Les produits d'hydratation vont donc se former en continu avec l'avancement de la réaction d'hydratation, mais avec des cinétiques différentes (Figure II.4). En fonction de la composition du ciment, l'hydratation va être influencée. Les différents taux en C_3S et C_2S vont influencer l'évolution des C-S-H et de la Portlandite, alors que les taux de C_3A et de C_4AF vont plus influencer le taux de formation de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium.

De plus, la présence d'impureté à la surface des grains modifie également le processus d'hydratation [Jensen et al., 1999]. Ces impuretés fixées au grain réduisent la surface spécifique réactive du grain. Une dissolution de ces impuretés dans la solution peut également modifier les réactions d'hydratation des phases anhydres du clinker.

II.5.1.2. La granularité

Plusieurs auteurs se sont intéressés aux relations qui existent entre la distribution de la taille des particules du ciment et sa cinétique d'hydratation [Knudsen, 1984][Bentz et al., 1999]. Comme le montre les *Figure II.5* et *Figure II.6*, pour un rapport eau sur ciment identique, une granularité plus fine du ciment aboutit à une accélération de la cinétique d'hydratation. La surface spécifique du ciment, directement liée à sa granularité, est également un facteur important de la cinétique d'hydratation. Plus cette surface spécifique est importante, plus le ciment sera réactif. Cependant, lors du calcul du degré d'hydratation ultime (§ II.6.3 p.48), la granularité ne semble pas être un paramètre pris en compte.

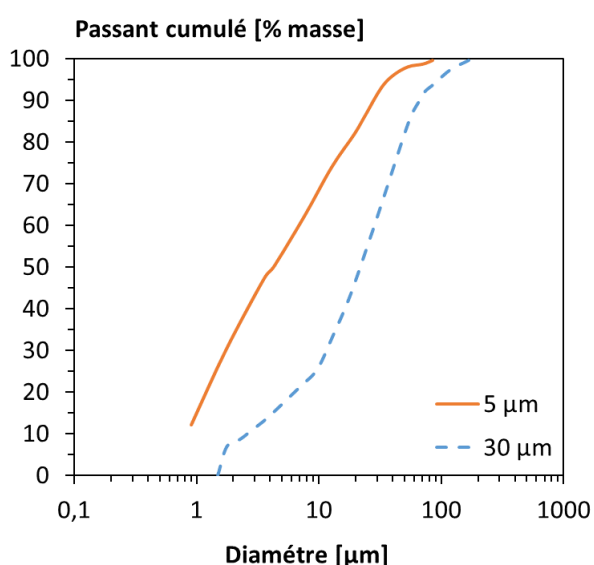


Figure II.5 : Granularité de deux ciments [Bentz et al., 1999].

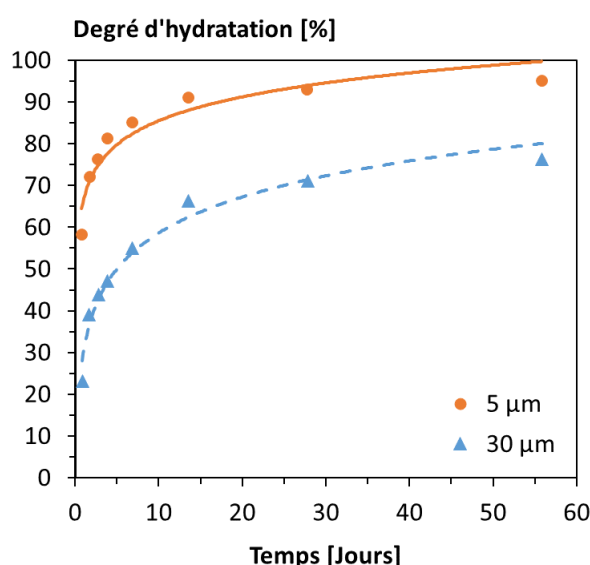


Figure II.6 : Degrés d'hydratation des deux ciments de la Figure II.5 en fonction du temps [Bentz et al., 1999].

II.5.1.3. Le rapport eau sur ciment (E/C)

L'eau est à la fois le milieu de dispersion et de dissolution des grains du ciment. De ce fait, elle a une double influence sur la cinétique des réactions d'hydratation. Dans les premières minutes, la proportion d'eau influe sur la concentration en ions du mélange. Pour une quantité de ciment donnée, les niveaux de concentration ionique de la solution interstitielle sont d'autant plus élevés que le volume de phase liquide est faible [Nonat, 1994]. La solution interstitielle est donc plus rapidement sursaturée en C-S-H et en Portlandite dans des formulations 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 eau sur ciment. De plus, le nombre de contacts entre grains augmente lorsque ce rapport diminue. Ces zones de contact agissent comme des sites préférentiels pour la nucléation des premiers C-S-H [Nonat, 1994] et accélèrent d'autant plus les réactions d'hydratation du ciment.

Le premier effet d’inertie du rapport eau sur ciment laisse place à un effet d’accélération. L’avancement de l’hydratation à une échéance donnée devient plus important lorsque ce rapport est plus élevé. À mesure que progressent les réactions, la quantité d’eau capillaire directement disponible pour l’hydratation diminue. Cette désaturation, plus précoce dans le cas de faibles rapports eau sur ciment, limite les processus de dissolution-précipitation des réactions d’hydratation [Powers et al., 1946] [Bentz et al., 1997]. Cependant cette « limite » a été remise en cause par Wittmann [Wittmann, 1968] et plus tard par Baroghel-Bouny [Baroghel-Bouny, 1994]. Lorsque l’eau capillaire fait défaut, les grains de ciment, plus hydrophiles que les hydrates, utilisent l’eau adsorbée sur les hydrates pour s’hydrater. Un autre facteur de ralentissement envisageable est la morphologie des C-S-H dont la porosité intrinsèque augmente avec le rapport eau sur ciment [Baroghel-Bouny, 1994]. Lorsque l’hydratation entre en régime diffusionnel, la densité 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 eau sur ciment.

La *Figure II.7* permet d’apprécier l’effet du rapport eau sur ciment pour différentes formulations de pâte de ciment avec ou sans addition minérale. L’augmentation de la quantité d’eau engendre une meilleure hydratation ce qui entraîne une plus grande concentration en hydrate telle que la Portlandite. Cependant, l’augmentation du rapport eau sur ciment rend le matériau cimentaire plus poreux et donc moins résistant aux sollicitations mécaniques telles que la compression (*Figure II.7*).

Powers, en 1958, a étudié l’influence du rapport eau sur ciment sur la porosité et la création des hydrates. Sur la *Figure II.8*, pour une hydratation complète (degré d’hydratation ultime) on remarque qu’un rapport eau sur ciment supérieur à 0,3 ne laisse pas de ciment anhydre dans la pâte.

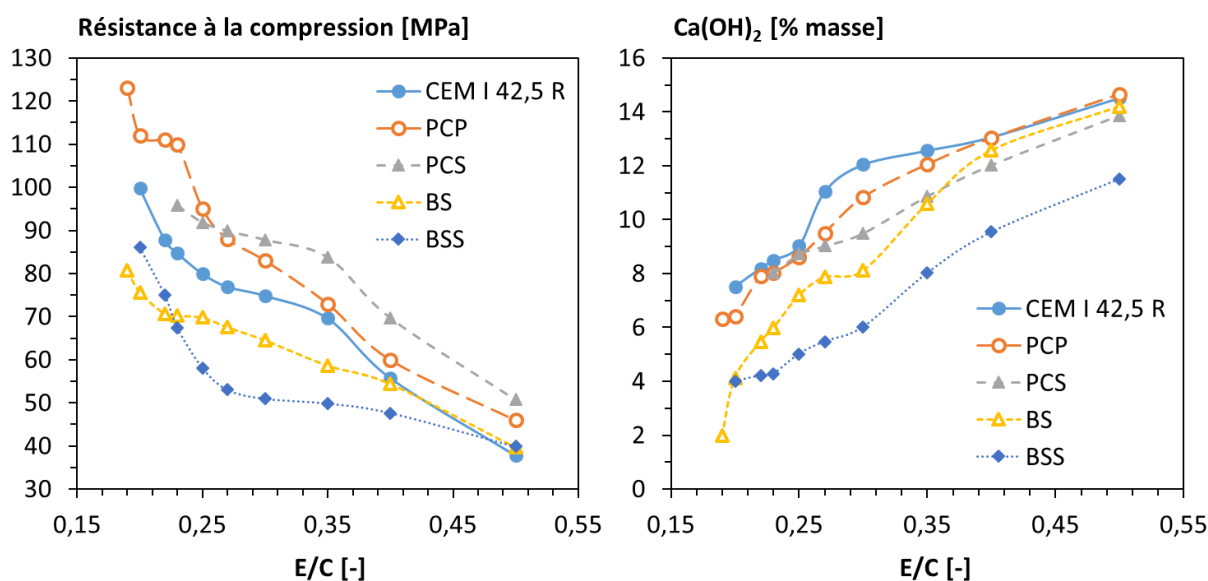


Figure II.7 : Relation entre le rapport E/C et la résistance en compression et la concentration en Portlandite de différentes pâtes de ciment [Slamecka et al., 2002].

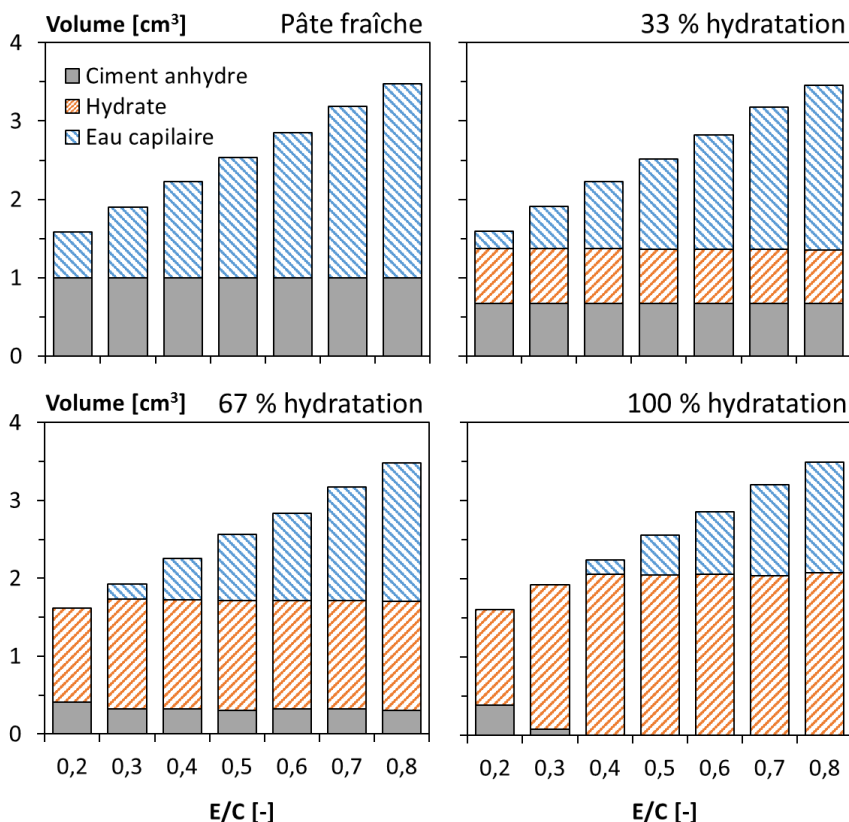


Figure II.8 : Volume des constituants d'une pâte de ciment pour différents rapports E/C à différents stades de l'hydratation [Powers, 1958].

II.5.2. Paramètres extrinsèques au matériau

II.5.2.1. La température (T°)

La température influence directement la vitesse des réactions chimiques. Une réduction de la température diminue la cinétique d'hydratation alors qu'une température élevée accélère la vitesse d'hydratation [Castellano et al., 2016].

L'influence de la température sur la cinétique d'hydratation est traduite par la loi d'Arrhenius (Équation II.9) dans plusieurs études [Bogue, 1955][Cervera et al., 2002][Kondo et Ueda., 1968] .

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2} \tag{Équation II.9}$$

avec : k [-] un coefficient de vitesse ; T [K] la température ; R [J.K⁻¹.mol⁻¹] la constante des gaz parfaits et E [J.mol⁻¹] l'énergie d'activation d'Arrhenius.

Sur la Figure II.9 sont représentés le degré d'hydratation et la résistance à la compression en fonction de trois températures de cure isotherme à 5, 20 et 30 °C. Notons que sur la Figure II.9, le degré d'hydratation final est le même pour les trois conditions de température. Au niveau des résistances

mécaniques, une température élevée va accélérer la prise mais réduire la résistance à long terme.

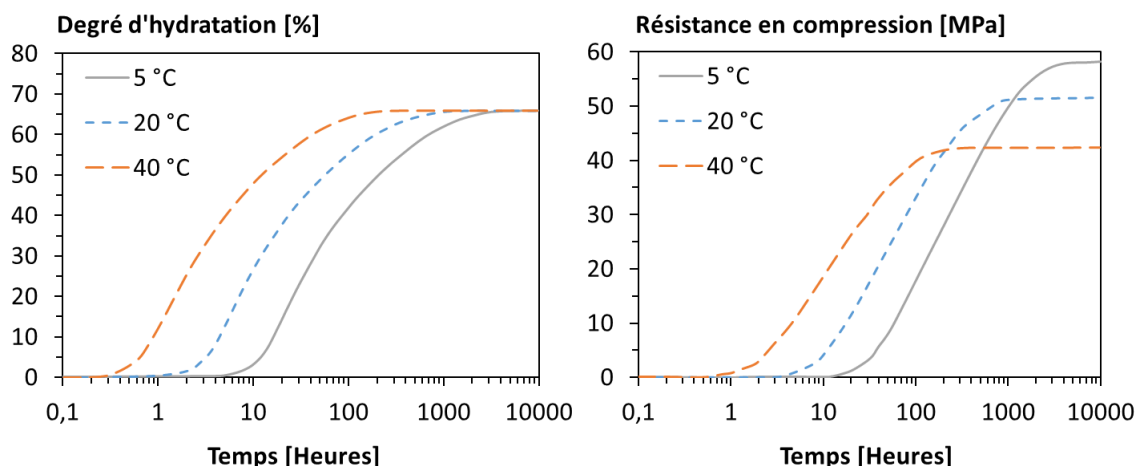


Figure II.9 : Influence de la température sur l'hydratation et les résistances en compression au cours du temps [Cervera et al., 2002].

La nature chimique et la stabilité des hydrates, ainsi que la microstructure des matériaux cimentaires sont fortement modifiées par la température. Entre 5 et 30 °C, Lothenbach [Lothenbach et al., 2007] a montré qu'il y a une très faible différence entre les produits d'hydratation. À température plus élevée, les études de Kjellsen [Kjellsen et al., 1991] ont permis d'observer que la morphologie de la Portlandite dépendait fortement de la température. En effet, à 20 °C, la Portlandite apparaît sous forme de plaquette, tandis qu'à 50°C la Portlandite ressemble plus à des amas très denses. Il n'y a cependant aucune différence quant à la quantité de Portlandite formée. Notons que du côté de l'ettringite, des aiguilles plus courtes sont observées au-delà de 40 °C. La conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate (Équation II.7 et Équation II.8) s'accélère avec l'augmentation de la température et à des températures supérieures à 70 °C, l'ettringite n'est plus formée sous sa forme stable et seuls les monosulfoaluminates sont observés.

Au niveau des C-S-H, la température influe sur les rapports C/S et H/S de la molécule (§ II.2 p.33) [Lothenbach et al., 2007][Gallucci et al., 2006]. Cela est très marqué au-dessus de 50 °C où le rapport C/S augmente et le rapport H/S diminue [B. LOTHENBACH et al., 2007].

Enfin, l'hydratation à température élevée peut conduire à une précipitation plus dense et plus rapide d'hydrates. Cela est particulièrement le cas pour les C-S-H qui se forment à l'extérieur du grain de ciment. Ce phénomène a pour conséquence un remplissage de la porosité capillaire moins efficace. Il y a donc une cinétique d'hydratation plus importante qui entraîne une résistance du matériau cimentaire plus élevée au jeune âge. Cependant, à long terme, le degré l'hydratation est plus faible en raison d'une formation plus dense des hydrates qui réduit l'avancement de l'hydratation (Figure II.9).

La température de conservation joue un rôle important sur les cinétiques d'hydratation du matériau

cimentaire. C'est l'une des raisons pour lesquelles ces travaux de thèse ont été orientés vers l'influence de la température de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaire à base de fines recyclées.

II.5.2.2. L'humidité relative ambiante (HR)

À mesure que les réactions d'hydratation se poursuivent, l'eau, initialement présente dans la composition, est consommée par les réactions d'hydratation et, de ce fait, la teneur en eau diminue. On parle de phénomène d'auto-dessiccation. La diminution de cette eau libre freine le processus de dissolution et de précipitation des hydrates. Pour mettre en évidence cette influence, Jensen et al. [Jensen et al., 1999] ont étudié séparément l'hydratation des phases du clinker pour différentes valeurs d'humidité relative. Sur la *Figure II.10*, les 5 conditions de cure, à humidité relative différente, engendrent une même variation avec cependant une période dormante plus élevée quand l'humidité relative diminue. Il semblerait alors qu'une fois l'hydratation lancée, une variation entre 75 et 98 % d'humidité relative n'affecte pas la cinétique d'hydratation.

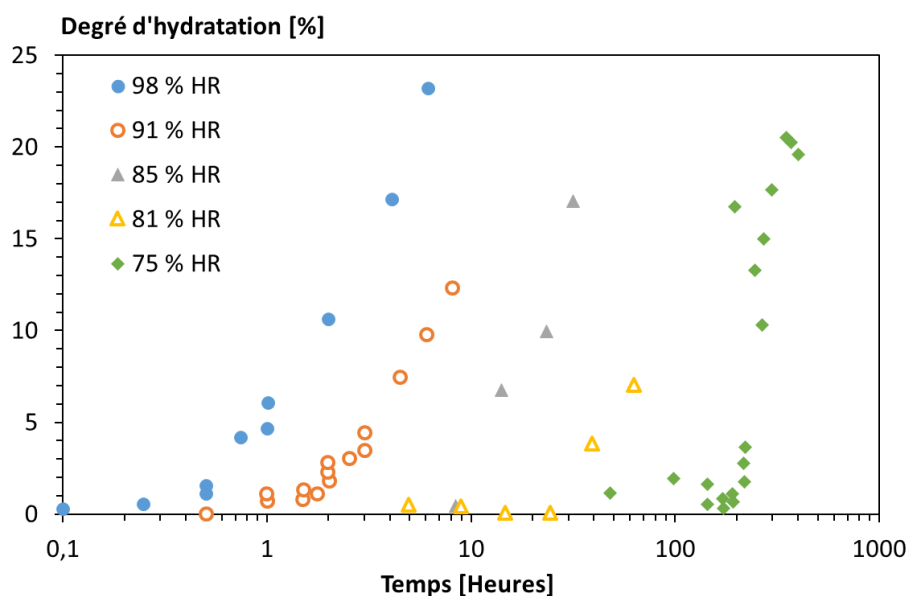


Figure II.10 : Degré d'hydratation de C_3A après avoir été exposé à différentes humidités relatives à 20 °C [Jensen et al., 1999].

L'hydratation du C_2S est plus sensible à la baisse de l'humidité relative que celle du C_3S qui est à son tour plus sensible que celle du C_3A . Les humidités relatives limites correspondant à l'arrêt de l'hydratation de C_2S , C_3S et C_3A sont respectivement de 90, 85, 60 % d'après Jensen et al. [Jensen et al., 1999].

De leur côté, Patel et al. [Pate et al., 1988] ont montré que l'hydratation d'un CEM I était fortement réduite quand l'humidité relative interne passe en dessous de 80 % (*Figure II.11*). Breugel [Van Breugel, 1991] et Xi [Xi, Bazant & Jennings, 1994] ont également énoncé cette valeur de 80 %.

L'humidité interne du matériau cimentaire est influencée par l'humidité relative extérieure de par sa distribution porale. Snyder et al. [Snyder et al., 2004] ont effectué des essais pour comparer la cinétique d'hydratation des bétons dans différentes conditions de cure. Une cure humide dans un environnement saturé, une cure en condition endogène et une en exposant le matériau cimentaire à une humidité relative de 90 %. Ils ont observé que les échantillons en condition endogène possédaient un degré d'hydratation inférieur à celui d'échantillons conservés dans un environnement saturé. Cet écart s'explique par un apport d'eau illimité pendant la cure humide. L'hydratation des échantillons exposés à une humidité relative de 90 % est rapidement ralentie une fois que l'eau libre a été consommée et évaporée.

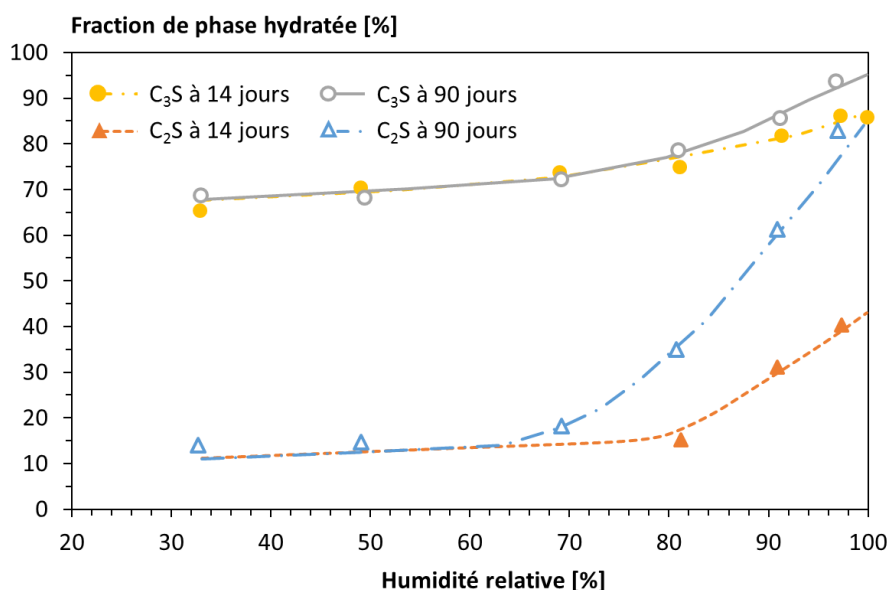


Figure II.11 : Influence de HR sur la réactivité des phases anhydres [Pate et al., 1988].

L'humidité relative de conservation modifie considérablement les cinétiques d'hydratation du matériau cimentaire. Pour cette raison, ces travaux de thèse ont été orientés vers l'influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de matériaux cimentaires à base d'une fine recyclée.

II.5.2.3. Le mode de malaxage

Très peu d'auteurs ont étudié l'effet du malaxage sur la prise des matériaux cimentaires. Yang et al. [Yang et al., 1995] ont étudié les effets de certains paramètres de malaxage sur le développement de la microstructure des pâtes de ciment au jeune âge. Ils ont constaté qu'au niveau des amas non dispersés par l'action du malaxage, l'hydratation des particules de ciment est retardée de plusieurs heures. Au-delà d'un simple ralentissement de la cinétique d'hydratation, ces amas constituent, à plus long terme, une source de désordres au sein de la microstructure de la pâte de ciment [Yang et al., 1995].

II.6. Caractérisation expérimentale de l'hydratation

L'hydratation d'un matériau cimentaire ne peut pas être mesurée directement. En effet, les nombreuses phases du clinker s'hydratent selon des modes d'hydratation différents (§ II.2 p.33). Néanmoins, afin de connaître l'avancement global de l'hydratation, le concept de degré d'hydratation a été introduit.

II.6.1. Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation d'un matériau cimentaire est défini comme étant le rapport de la quantité de ciment hydraté à celle du ciment anhydre initial. Il renseigne sur l'état global de l'hydratation du matériau. Plusieurs approches expérimentales existent pour définir la quantité de ciment hydraté :

- Microscopie électronique (MEB) ;
- Diffraction aux rayons X (DRX) ;
- Résonance magnétique nucléaire (RMN) ;
- Calorimétrie ;
- Analyse thermique (ATG/ATD) ;
- Contraction Le Chatelier ;
- Résistance mécanique.

L'ensemble de ces méthodes consiste à quantifier les C_3S , C_2S , C-S-H ou CH. La plus répandue des techniques utilisées est l'analyse thermique.

Le calcul du degré d'hydratation α (alpha) à partir des résultats ATG peut être réalisé :

- soit en quantifiant la Portlandite (dans le cas de matériaux ne contenant pas d'additions présentant un caractère pouzzolanique) ;
- soit en dosant l'eau totale chimiquement liée [Mounanga, 2004].

La première méthode via la quantification de la Portlandite a été utilisée par plusieurs auteurs [Mounanga et al., 2004][Morandea, 2013][Nguyen, 2009][Favier, 2014]. Elle est basée sur le fait que le degré d'hydratation croît linéairement avec la quantité de Portlandite (hypothèse très forte dans le cas de matériaux avec addition minérale). La masse de la Portlandite est estimée par ATG à l'aide d'une plage de température correspondante à la déshydroxylation de la Portlandite. Cette plage est en général étendue de 450 °C à 560 °C. Le calcul se fait en utilisant l'équation ci-dessous (Équation II.10).

$$\alpha(t) = \frac{m_{CH}(t)}{m_C \cdot \gamma_0} \quad \text{Équation II.10}$$

avec : m_{CH} [kg] la masse de Portlandite issue de l'analyse ATG (Équation II.11) ; m_C [kg] la masse de

ciment initial (Équation II.12) ; γ_0 [%] le pourcentage de Portlandite pouvant être libéré à un temps infini par masse de ciment. Pour le ciment utilisé dans la thèse γ_0 est égale à 0,30 voir *Tableau II.1*.

$$m_{CH}(t) = \frac{\Delta m_{450^\circ C \rightarrow 560^\circ C}(t) \cdot M_{CH}}{M_{H_2O}} \quad \text{Équation II.11}$$

$$m_C = \frac{m_{\text{échantillon}}}{\left(1 + \frac{E}{C}\right) * (1 + PAF)} \quad \text{Équation II.12}$$

avec : $\Delta m_{450^\circ C \rightarrow 560^\circ C}(t)$ [kg] la perte de masse de l'échantillon entre 450 °C et 560 °C en fonction du temps ; M_{CH} [kg.mol⁻¹] la masse molaire de la Portlandite égale à 74,09 g.mol⁻¹ ; M_{H_2O} [kg.mol⁻¹] la masse molaire de l'eau égale à 18 g.mol⁻¹ ; m_c [kg] la masse de ciment initiale ; $m_{\text{échantillon}}$ [kg] la masse de l'échantillon ; E [kg.m⁻³] le dosage en eau ; C [kg.m⁻³] le dosage en ciment et PAF [%] la perte au feu. γ_0 dépend de la composition chimique ainsi que de la stœchiométrie des réactions d'hydratation du ciment (Équation II.1 à Équation II.8). Cette méthode de calcul n'est pas utilisable dans le cas de matériaux à base de liant pouzzolanique car elle consomme la Portlandite.

Tableau II.1 : Quantité de Portlandite créée pour l'hydratation complète du ciment CEM I 52,5 N.

Composant anhydre	Composition du ciment	Masse de CH par unité de composant	Masse de CH par unité de ciment anhydre
C ₃ S	68 %	40,75 %	27,71 %
C ₂ S	10 %	12,61 %	1,26 %
C ₃ A	8 %	-	-
C ₄ AF	8 %	15,24 %	1,22 %
Portlandite produite lors de l'hydratation complète du ciment (g.g _{ciment} ⁻¹)			$\gamma_0 = 0,30$

Pour la deuxième méthode de calcul du degré d'hydratation, il est difficile de déterminer une température pour la perte d'eau chimiquement liée. Cela vient du fait qu'entre 25 °C et 400 °C il y a un grand nombre de déshydratation simultanées telle que la déshydratation de l'ettringite ou celle des C-S-H. La double dérivée de la courbe ATG permet de déterminer un point d'inflexion qui caractérise une perte de masse instantanée à une certaine température. Mais cette perte de masse ne correspond pas forcément à la transition entre eau libre et eau liée. Cette température est proche de 145 °C. Elle a été utilisée entre autre par Loukili [Loukili, 1996], Taylor [Taylor, 1997] et Mounanga [Mounanga, 2004]. Le calcul du degré d'hydratation se fait alors suivant l'Équation II.13.

$$\alpha(t) = \frac{m_{el}(t)}{m_C \cdot W_{el}(\infty)} \quad \text{Équation II.13}$$

$$m_{el}(t) = |\Delta m_{145^{\circ}C \rightarrow 1000^{\circ}C}(t)| - |\Delta m_{600^{\circ}C \rightarrow 880^{\circ}C}(t)| - m_c * PAF \quad \text{Équation II.14}$$

avec : $m_{el}(t)$ [kg] la masse d'eau chimiquement liée (Équation II.14) ; $\Delta m_{145^{\circ}C \rightarrow 1000^{\circ}C}(t)$ [kg] la perte de masse entre 145°C et 1000°C ; $\Delta m_{600^{\circ}C \rightarrow 880^{\circ}C}(t)$ [kg] la perte de masse entre 600 °C et 880 °C ; m_c [kg] la masse de ciment initiale ; PAF [%] la perte au feu et $W_{el}(\infty)$ [%] le pourcentage d'eau chimiquement liée à un temps infini par masse de ciment.

Tout comme γ_0 , W_{el} dépend de la composition chimique ainsi que de la stœchiométrie des réactions d'hydratation du ciment. Pour le ciment utilisé dans la thèse, W_{el} est égale à 0,24 voir *Tableau II.2*.

Tableau II.2 : Quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment CEM I 52,5 N.

Composant anhydre	Composition du ciment	Masse d'eau par unité de composant	Masse d'eau par unité de ciment anhydre
C ₃ S	68 %	22,87 %	15,55 %
C ₂ S	10 %	20,44 %	2,04 %
C ₃ A	8 %	40,00 %	3,20 %
C ₄ AF	8 %	37,07 %	2,97 %
Masse d'eau nécessaire pour l'hydratation complète du ciment (g.g _{ciment} ⁻¹)			$W_{el} = 0,24$

II.6.2. Degré d'avancement de l'hydratation

Le degré d'avancement de l'hydratation d'un matériau cimentaire est le rapport de la valeur de la propriété du matériau à un instant t à sa valeur ultime. En prenant comme propriété le degré d'hydratation (§ II.6.1 p.45), le degré d'avancement de l'hydratation peut donc être exprimé par l'Équation II.5 :

$$\alpha_{hyd}(M(t)) = \frac{\alpha(M(t))}{\alpha_u} \quad \text{Équation II.15}$$

avec : α_{hyd} [-] le degré d'avancement de l'hydratation du matériau cimentaire ; α [-] le degré d'hydratation (Équation II.10 ou Équation II.13) ; $M(t)$ [s] la maturité proposée par Bazant [Bazant, 1988] (Équation II.16) et α_u [-] le degré d'hydratation ultime (§ II.6.3 p.48).

La maturité correspond à un temps équivalent, c'est-à-dire, l'âge qu'aurait eu le matériau cimentaire s'il avait été maintenu à la température de référence de 20 °C et dans une humidité relative égale à 1.

$$M(t) = \int_{t_0}^t e^{\frac{Ea}{R}(\frac{1}{T_{réf}} - \frac{1}{T})} \frac{1}{1 + [a_c - a_c HR(t)]^{b_c}} dt \quad \text{Équation II.16}$$

avec : t [s] le temps réel ; t_0 [s] le temps initial de la création du matériau cimentaire ; E_a [J.mol⁻¹] l'énergie d'activation ; R [J.mol⁻¹] la constante universelle des gaz parfaits ; T [°K] la température ; $T_{réf}$ [°K] la température de référence ; a_c et b_c [-] des coefficients d'ajustement et HR [%] l'humidité relative dans le matériau cimentaire.

Le calage des coefficients a_c et b_c permet de maintenir un avancement d'hydratation constant jusqu'à une certaine humidité relative où l'hydratation va s'arrêter. Ce point critique d'humidité relative est obtenu expérimentalement en suivant l'évolution de la quantité de Portlandite dans les pâtes de ciment en fonction de la température et de l'humidité relative.

L'avancement d'hydratation est le plus souvent estimé par calorimétrie adiabatique (Figure II.12) réalisée à une température de référence de 20 ± 3 °C via l'Équation II.17.

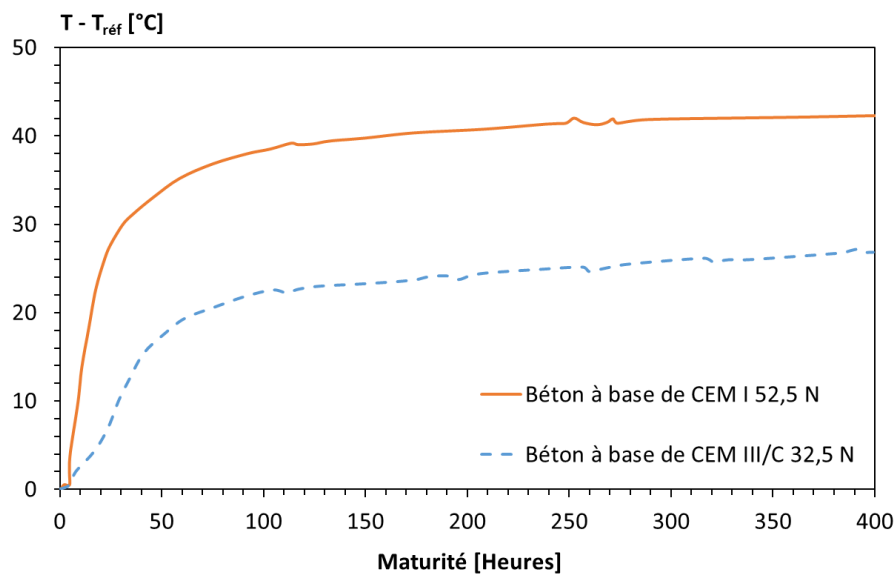


Figure II.12 : Température de deux bétons différents en fonction de la maturité [Younsi, 2011].

$$\alpha_{hyd}(M(t)) = \frac{T(M(t)) - T_{réf}}{T_{max} - T_{réf}} \quad \text{Équation II.17}$$

avec : $T(M(t))$ [°C] la température du matériau cimentaire ; $T_{réf}$ [°C] la température de référence de 20 ± 3 °C et T_{max} [°C] la température maximale atteinte par le béton en fin d'essai.

II.6.3. Degré d'hydratation ultime

Le degré d'hydratation ultime (α_u) a été introduit par Powers et al. en 1946 [Powers et al., 1946]. Il correspond à la fin de l'hydratation du matériau. La fin de l'hydratation peut être due à une consommation totale du ciment, un manque d'eau ou un réseau capillaire ne permettant plus à l'eau d'hydrater la phase anhydre. Powers et Brownyard [Powers et al., 1946] ont proposé deux formules pour le calcul du degré d'hydratation ultime (Équation II.18 et Équation II.19) :

$$\text{Si } \frac{E}{C} < 0,43 \qquad \alpha_u = \frac{E}{0,43 * C} \qquad \text{Équation II.18}$$

$$\text{Si } \frac{E}{C} > 0,43 \qquad \alpha_u = 1 \qquad \text{Équation II.19}$$

avec : α_u [-] degré d'hydratation ultime ; E [kg.m⁻³] le dosage en eau et C [kg.m⁻³] le dosage en ciment.

Mills [Mills, 1966] a proposé une formule reposant également sur le rapport eau sur ciment. En effet, après plusieurs études, il en est ressorti que l'hydratation se termine avant que le ciment ne soit entièrement consommé. D'après Mills, ce degré d'hydratation ultime n'est influencé que par le rapport eau sur ciment (Équation II.20).

$$\alpha_u = \frac{1,031 * \frac{E}{C}}{0,194 + \frac{E}{C}} \qquad \text{Équation II.20}$$

avec : α_u [-] degré d'hydratation ultime ; E [kg.m⁻³] le dosage en eau et C [kg.m⁻³] le dosage en ciment.

Les travaux de Kjellsen [Kjellsen et al., 1991] ont permis de noter que le degré d'hydratation ultime n'est pas affecté par les conditions thermiques de conservation dans une gamme de température de 5 °C à 50 °C. Cela a aussi été noté dans les travaux de Cervera (Figure II.9) [Cervera et al., 2002]. Hansen [Hansen, 1986] a proposé deux expressions (Équation II.21 et Équation II.22) en fonction des échanges hydriques avec le milieu ambiant.

$$\text{Avec échange hydrique avec le milieu ambiant} \qquad \alpha_u = \frac{\frac{E}{C}}{0,36} \qquad \text{Équation II.21}$$

$$\text{Sans échange hydrique avec le milieu ambiant} \qquad \alpha_u = \frac{\frac{E}{C}}{0,42} \qquad \text{Équation II.22}$$

avec : α_u [-] degré d'hydratation ultime ; E [kg.m⁻³] le dosage en eau et C [kg.m⁻³] le dosage en ciment.

Schindler et Folliard [Schindler et al., 2005] ont adapté la formule de Mills aux matériaux contenant des cendres volantes et du laitier. Ils ont présenté une formule (Équation II.23) qui peut être utilisée pour prédire le degré d'hydratation ultime de différents matériaux cimentaires formulés avec des cendres volantes et du laitier.

$$\alpha_u = \frac{1,031 * \frac{E}{C}}{0,194 + \frac{E}{C}} + 0,5 * \frac{CV}{C} + 0,3 * \frac{L}{C} \qquad \text{Équation II.23}$$

avec : α_u [-] degré d'hydratation ultime ; E [kg.m⁻³] le dosage en eau ; C [kg.m⁻³] le dosage en ciment ; CV [kg.m⁻³] le dosage en cendre volante et L [kg.m⁻³] le dosage en laitier.

II.7. Modélisation de l'hydratation

L'hydratation des matériaux cimentaires est indispensable pour qu'ils fassent prises et acquièrent les propriétés physico-chimiques ciblées. Une compréhension et une analyse numérique du processus d'hydratation à court et long terme sont très utiles pour connaître l'état du matériau. La modélisation de l'hydratation permet d'obtenir des informations sur des propriétés spécifiques du matériau à un âge donné sans recourir à des techniques expérimentales souvent longues et fastidieuses.

II.7.1. Principaux modèles d'hydratation

Un survol succinct de chaque modèle simulant l'avancement de l'hydratation du ciment est présenté afin de mieux situer le modèle utilisé dans la thèse. Il existe 4 grandes familles de modèle dans la littérature :

- Modèles analytiques
- Modèles semi-analytiques
- Modèles thermodynamiques
- Modèles associés au développement de la microstructure

Chacun de ces modèles à ses propres paramètres d'entrée et de sortie. Ces quatre familles de modèles sont détaillées ci-dessous.

II.7.1.1. Modèles analytiques

Dans la famille des modèles analytiques, il existe 3 différents types donnant le degré d'hydratation en fonction du temps.

- Nucléation-croissance :

Ce modèle renseigne sur la vitesse d'hydratation du système [Powers, 1958][Taylor, 1952]. Il prend en considération la vitesse de nucléation ainsi que la vitesse de croissance des hydrates suivant l'Équation II.24.

$$\frac{d\alpha}{dt} = G(t) \frac{dN(t)}{dt} \quad \text{Équation II.24}$$

Où les termes $G(t)$ et $dN(t)/dt$ représentent respectivement la vitesse de croissance et la vitesse de nucléation du système et t [s] le temps en seconde.

L'Équation II.25 de type Avrami est principalement utilisée pour modéliser la nucléation-croissance [Avrami, 1939].

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)nkt^{n-1} \quad \text{Équation II.25}$$

Pour chaque phase anhydre du ciment, les coefficients n et k sont à ajuster expérimentalement [Kondo et Ueda, 1968][Odler et al., 1981]. Cette équation est écrite pour un système homogène où la nucléation a lieu de manière aléatoire. Or dans le cas du ciment, la nucléation se produit à la surface des particules donc suivant un processus hétérogène [Bishnoi, 2008][Garrault et al., 2005]. L'équation d'Avrami est cependant la plus utilisée pour décrire l'hydratation. Powers et Taylor [Powers, 1958][Taylor, 1952] ont souvent utilisé cette équation.

- Dispersion :

Ce modèle proposé par Knudsen [Knudsen, 1984] a comme objectif de prendre en compte l'effet de la finesse des grains dans la cinétique d'hydratation.

$$\alpha(r, t) = e^{-\frac{r}{kt^n}} \quad \text{Équation II.26}$$

Où r est le rayon moyen des grains et k un coefficient à ajuster à partir de mesures expérimentales.

- Diffusion ionique à travers les couches d'hydrates :

Lors de l'hydratation du ciment, la surface des grains est recouverte par des C-S-H. À ce moment-là, le processus d'hydratation change considérablement. Le processus de nucléation-croissance s'arrête et l'hydratation est alors contrôlée par la diffusion des ions à travers les couches d'hydrates (*Figure II.1*). La variation de la taille du grain anhydre doit donc être prise en compte. Fujii et al. [Fujii et al., 1974] ont donc proposé pour cela le modèle suivant :

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{D}{r^D - r} \quad \text{Équation II.27}$$

avec : r^D et D respectivement le rayon du grain anhydre pour $t = t^D$ et le coefficient de diffusion à travers les hydrates.

$$\alpha = 1 - \left(\frac{r}{R}\right)^3 \quad \text{Équation II.28}$$

avec : R le rayon initial du grain de ciment.

On obtient donc :

$$(1 - \alpha)^{\frac{1}{3}} = \frac{(2D)^{\frac{1}{2}}}{R} (t - t^D)^{\frac{1}{2}} + (1 - \alpha^D)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation II.29}$$

avec : α^D le degré d'hydratation à partir duquel la diffusion devient le mécanisme contrôlant l'hydratation.

II.7.1.2. Modèles semi-analytiques

Le modèle semi-analytique utilise les différentes lois présentées dans le modèle analytique. Ce type de modèle décrit l'hydratation de chaque phase du clinker, mais fait appel à des données expérimentales (Ex : cinétique d'hydratation des constituants du ciment [Odler, 1998]). Le modèle semi-analytique permet une quantification des grandeurs telles que le degré d'hydratation (Équation II.30), les teneurs en hydrates et la porosité accessible à l'eau. Cependant, la calibration de la séparation des différentes étapes d'hydratation reste critiquable. Papadakis [Papadakis et al., 1991] et Mounanga [Mounanga et al., 2004] ont utilisé ce type de modèle sur le ciment Portland classique de type CEM I.

$$\alpha(t) = \alpha_{C_3S}(t)[\%_{C_3S}] + \alpha_{C_2S}(t)[\%_{C_2S}] + \alpha_{C_3A}(t)[\%_{C_3A}] + \alpha_{C_4AF}(t) [\%_{C_4AF}] \quad \text{Équation II.30}$$

Avec : $\alpha(t)$ [-] le degré d'hydratation en fonction du temps ; $\alpha_{C_3S}(t)$, $\alpha_{C_2S}(t)$, $\alpha_{C_3A}(t)$ et $\alpha_{C_4AF}(t)$ [-] les degrés d'hydratation respectivement du C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF en fonction du temps [Odler, 1998]; $\%_{C_3S}$, $\%_{C_2S}$, $\%_{C_3A}$ et $\%_{C_4AF}$ [-] les proportions massiques initiales respectivement du C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF dans le ciment anhydre, calculées à partir de la formule de Bogue [Bogue, 1955].

II.7.1.3. Modèles thermodynamiques

Basé sur les réactions du système chimique constitué par l'eau, les particules de ciment anhydre et les produits des réactions d'hydratation du ciment, le modèle thermodynamique calcule l'état de la solution aqueuse au cours du temps. En se basant sur l'interaction entre les espèces en solution et sur l'équilibre chimique, la compatibilité des phases est déterminée afin de prédire la composition de la solution interstitielle et la formation des principales phases hydratées du ciment [Lothenbach et al., 2007][Matschei et al., 2007]. A titre indicatif, on peut citer les codes de calculs tel que CHESS [Van der Lee et al., 2001] ou HYTEC [Van der Lee et al., 2003] qui utilisent ce type de modèle.

II.7.1.4. Modèles associés au développement de la microstructure

Ces modèles sont basés sur une représentation géométrique du système. Ils permettent de calculer les principales propriétés physiques et mécaniques du matériau.

- Kondo et Ueda :

Kondo et Ueda [Kondo et Ueda, 1968] ont utilisé pour la première fois ce type d'approche. Leur modèle

est basé uniquement sur l'hydratation des C_3S de manière isolée, donc sans interaction avec les autres particules. Deux phases hydratées sont identifiées dans ce modèle, les C-S-H externes et les C-S-H internes ainsi qu'une barrière métastable autour des particules [Pommersheim et al., 1979].

- HYMOSTRUC

Le modèle HYMOSTRUC a été développé par Breugel [Van Breugel, 1991]. Basé sur le modèle de Kondo et Ueda [Kondo et Ueda, 1968], ce modèle tient compte de la microstructure pour définir la vitesse d'hydratation. Les paramètres d'entrée sont les suivants : rapport eau sur ciment, granulométrie du ciment, la composition chimique et la température.

- CEMHYD3D (NIST)

La première version de CEMHYD3D développée par Bentz [Bentz, 1997][Bentz, 2006] utilise une approche géométrique tridimensionnelle pour simuler l'hydratation du ciment et la microstructure. Une grille 3D composée de volumes cubiques de $1 \mu\text{m}^3$ (voxels) est utilisée. Chaque voxel est attribué à une phase : solide (C_3S , C_2S , C-S-H, etc.), liquide (porosité saturée, etc.) ou bien un vide. Chaque voxel va interagir avec ces voisins. À partir du rapport eau sur ciment, de la distribution de la taille des particules et de la composition chimique du ciment, le code va reproduire la microstructure du mélange (Figure II.13). Lors de la simulation de l'hydratation, la microstructure est modifiée de manière incrémentielle afin de stimuler le développement de la microstructure. Ce processus introduit de nouvelles phases de produits d'hydratation (C-S-H, Portlandite, Ettringite, etc.). Le processus est régi par des cycles de dissolution, de diffusion et de précipitation suivant un système d'équations chimiques.

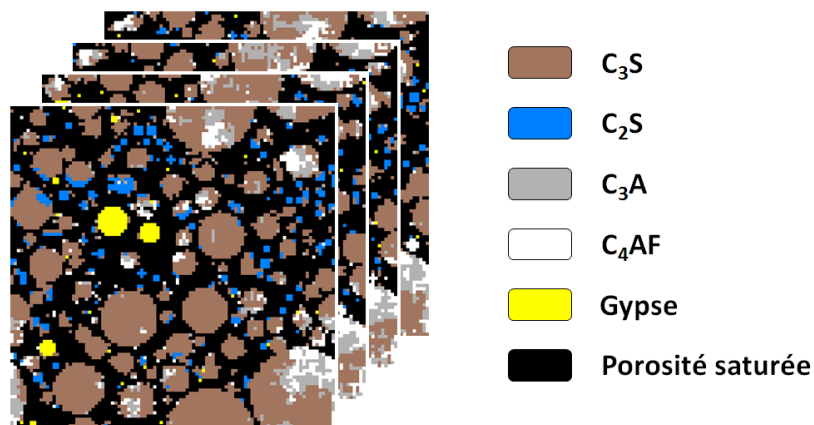


Figure II.13 : Présentation d'une microstructure issue d'une modélisation sur CEMHYD3D.

D'autres codes associés au développement de la microstructure existent. Leurs modes de calcul de plus en plus sophistiqués suivent les moyens informatiques disponibles. Contrairement aux autres modèles, le temps de calcul est relativement long surtout pour la modélisation en trois dimensions.

II.7.2. Choix du modèle

Chaque modèle est généralement développé en fonction d'un objectif bien spécifique : quantification des composés chimiques, estimation des paramètres mécaniques, analyse de la solution interstitielle, etc.

Dans le cadre du travail de simulation numérique que nous avons réalisé, le choix d'un modèle associé au développement de la microstructure convient parfaitement à nos objectifs :

- Suivre l'hydratation via des variables globales telles que le degré d'hydratation ;
- Quantifier les phases hydratées et anhydres ;
- Faire varier l'ambiance thermique et hydrique du système ;
- Introduire une nouvelle fonction (addition) dans le code de calcul.

L'analyse bibliographique nous a conduits à faire le choix du modèle CEMHYD3D sous sa version 3. Une réadaptation de certains paramètres du modèle sera réalisée afin de rendre le modèle d'hydratation compatible à des variations thermiques et hydriques. Les paramètres d'entrée utilisés sont les suivants :

- La composition chimique des constituants ;
- La granularité ;
- La formulation : E/C et masse volumique des constituants ;
- La température extérieure ;
- L'humidité relative extérieure.

Les paramètres de sortie visés sont en fonction du temps :

- Le degré d'hydratation ;
- La quantification des phases anhydres et hydratées ;
- L'évolution du degré de saturation en eau liquide.

II.8. Conclusion

L'hydratation d'un matériau cimentaire est régie par différents processus suivant des équations de réaction des phases anhydres. Ces processus sont influencés par des paramètres intrinsèques et extrinsèques telles que la composition chimique du clinker (§ II.5.1 p.38) ou encore les conditions thermo-hydriques de conservation (§ II.5.2 p.41). Dans une fine issue d'un recyclage de béton de déconstruction, des phases d'hydrates, des phases anhydres, ainsi que des phases de granulats broyés coexistent rendant les paramètres intrinsèques complexes à évaluer.

La caractérisation expérimentale de l'hydratation de ces nouveaux matériaux, via un suivi des phases du matériau (tels que la Portlandite et les C-S-H), permet de se positionner quant à l'influence des

différentes phases présentes dans le matériau. Une analyse expérimentale couplée à des analyses numériques permet de connaître les différents paramètres intrinsèques du matériau à base de fines recyclées.

L'étude des paramètres extrinsèques pour ces nouveaux matériaux permettra également de se positionner quant aux effets du couplage thermo-hydrique sur l'hydratation des matériaux cimentaires.

Chapitre III. *Programme expérimental*

III.1. Introduction

Les deux principaux objectifs de la campagne expérimentale sont : (1) de comprendre l'effet réel de la phase anhydre et des hydrates présents dans une pâte de ciment recyclée lors de l'hydratation d'un matériau cimentaire, et (2) de comprendre l'effet des conditions thermo-hydriques de conservation sur le processus d'hydratation. Pour ce faire, une pâte de ciment recyclée a été créée en laboratoire puis broyée afin d'obtenir une fine. Des mortiers et des pâtes de ciment ont été confectionnés dont une partie ou la totalité de leur ciment est substituée par cette fine recyclée. Les matériaux cimentaires ainsi confectionnés sont *a priori*, de par leur plus faible teneur en clinker, moins durables et possèdent des propriétés de transfert hydrique différentes de la pâte de ciment et du mortier sans substitution de ciment. Un suivi des paramètres intrinsèques (teneur en hydrate, porosité, isothermes, coefficient de diffusion, etc.) de ces nouveaux matériaux en fonction de différents paramètres extrinsèques (HR et T°) a été fait au cours du temps pour confirmer ou infirmer cet *a priori*.

Dans ce chapitre, les constituants, les compositions ainsi que les essais réalisés sur les différents matériaux cimentaires sont présentés.

III.2. Matières premières

III.2.1. Ciment Portland CEM I 52,5 N

Les différents matériaux cimentaires formulés sont à base de ciment Portland CEM I 52,5 N provenant de l'usine CALCIA de Gaurain (*Annexe 1 p.154*). Les détails de la composition chimique et minéralogique de ce ciment sont donnés dans le *Tableau III.1*.

III.2.2. Fine recyclée

Afin d'analyser l'impact des hydrates et du clinker anhydre présents dans les bétons de démolition sur l'hydratation de nouveaux matériaux cimentaires à base de ces bétons recyclés, une fine modèle à base du ciment Portland précédemment décrit est confectionnée en laboratoire. L'utilisation de la fine ainsi obtenue permet de s'affranchir de la variabilité des propriétés physico-chimiques inhérente à l'usage de matériaux issus de la déconstruction.

La fabrication de la fine ainsi que ses propriétés physiques et chimiques sont décrites dans ce qui suit.

Tableau III.1 : Propriétés physiques et chimiques du ciment CEM I 52,5 N.

	CEM I 52,5 N
<i>Caractéristiques physiques</i>	
Masse volumique [kg.m ⁻³]	3100
Surface spécifique Blaine [cm ² .g ⁻¹]	4400
<i>Composition [%]</i>	
Clinker	97
Gypse	3
<i>Compositions minéralogiques du clinker [%]</i>	
C ₃ S	68
C ₂ S	10
C ₃ A	8
C ₄ AF	8
<i>Composition chimique [%]</i>	
CaO	63,4
SiO ₂	20,6
Al ₂ O ₃	4,5
SO ₃	3,2
Fe ₂ O ₃	2,4
MgO	1,9

III.2.2.1. Pâte de ciment d'origine

La fine recyclée est issue d'une pâte de ciment durcie formulée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{E}{C} = 0,3 \quad \text{Équation III.1}$$

avec : C et E [kg] respectivement la masse de ciment et la masse d'eau.

L'eau utilisée est celle du réseau d'eau potable de l'agglomération de Cergy-Pontoise. L'utilisation d'un rapport eau sur ciment faible (Équation III.1) permet de limiter le ressuage et la ségrégation de la pâte de ciment. De plus, ce rapport de 0,3 permet d'avoir, même lorsque l'hydratation a atteint son degré ultime (§ II.6.3 p.48), une phase anhydre résiduelle de ciment suffisamment importante pour en étudier le rôle (Figure II.8).

La pâte de ciment est confectionnée en 4 gâchées dans un malaxeur à pales de 60 litres. L'eau est introduite en plusieurs fois [NF EN 196-1, 2006] au cours du malaxage d'une durée de 5 minutes. À plusieurs reprises, le fond du malaxeur est raclé à la truelle pour obtenir un mélange homogène. Au total, 212 litres de pâte de ciment ont été coulés dans 44 moules de 16x32 cm (Figure III.1) ainsi que dans 18 prismes de 4x4x16 cm.



Figure III.1 : Les 44 moules cylindriques contenant la pâte de ciment et les moules prismatiques sous les chiffons humides.

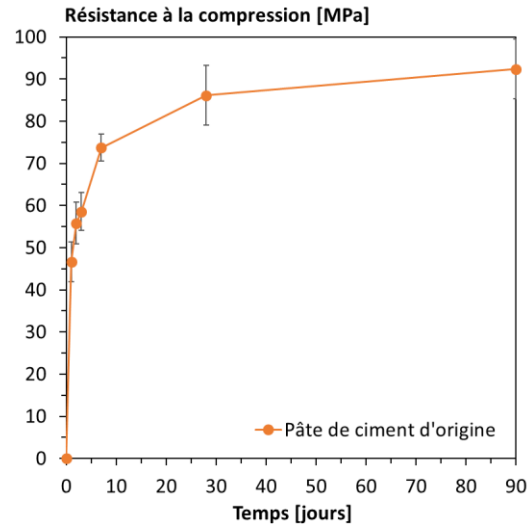


Figure III.2 : Évolution de la résistance à la compression de la pâte de ciment d'origine en fonction du temps.

Les éprouvettes ont été conservées dans leurs moules pendant les 24 premières heures. Les cylindres ont ensuite été démoulés puis conservés sous eau à 20 ± 1 °C pendant 89 jours. Les prismes ont, quant à eux, été conservés sous eau à différentes échéances (1, 2, 3, 7, 28 et 90 jours) afin de suivre l'évolution de la résistance à la compression de la pâte de ciment d'origine (Figure III.2). Ce suivi de résistance renseigne rapidement sur l'évolution de l'hydratation, l'objectif étant d'obtenir une pâte de ciment suffisamment hydratée mais contenant encore une phase anhydre. De 28 à 90 jours de cure, la cinétique d'hydratation de la pâte semble considérablement réduire. De ce fait, le broyage de la pâte d'origine a débuté au bout de 90 jours et s'est prolongé une semaine durant.

Dans l'optique d'obtenir une fine avec une granularité inférieure à $80 \mu\text{m}$, proche de celle du ciment Portland, les éprouvettes cylindriques ont subi, dans un premier temps, après les 89 jours de cure sous eau, un essai de compression afin de les fragmenter en morceaux de plus petite taille (inférieurs à 15 cm). Par la suite, ces morceaux ont été introduits dans un broyeur à boulets (Figure III.3). La poudre issue de la friction et des impacts entre les morceaux de pâte de ciment d'origine et les boulets a été ensuite tamisée à $80 \mu\text{m}$. Cette poudre a été conservée dans des sacs plastiques étanches, eux même introduits dans des fûts étanches (Figure III.4) jusqu'à utilisation. L'objectif d'une telle conservation est de limiter au maximum l'exposition de la fine à l'humidité et au CO_2 pour ne pas subir d'hydratation et ne pas favoriser la carbonatation. À noter que pour 1 kg de pâte de ciment mise en rotation dans le tambour, seulement 50 g de poudre ont une granularité inférieure à $80 \mu\text{m}$. Bien que menant à un faible rendement, l'utilisation d'un broyeur à boulets permet de se rapprocher de la méthode de fabrication du ciment (à plus petite échelle) et d'obtenir ainsi une granularité proche de celle du ciment (§ III.2.2 p.57).

Un mois intensif de tamisage manuel (soit plus de 200 heures) a été nécessaire afin de confectionner suffisamment de poudre (≈ 150 kg) pour l'ensemble des essais de la thèse.

Dans la suite de ce mémoire, les notations suivantes seront utilisées :

- La pâte de ciment réalisée pour créer la fine recyclée sera nommée **PO** (Pâte d'Origine)
- La fine issue de la pâte d'origine sera nommée **FPO** (Fine de Pâte d'Origine)



Figure III.3 : Photo du tambour avec des morceaux de pâte de ciment et les boulets métalliques.



Figure III.4 : Photos d'un fût étanche (à gauche) et de deux sacs plastiques étanches contenant la fine (à droite).

III.2.2.2. Méthodes de caractérisation de la fine recyclée

FPO décrite précédemment a été caractérisée afin d'obtenir ses propriétés physiques et chimiques.

- La densité a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre AccuPyc II 1340 à hélium d'après la norme ISO 12154:2014 [ISO 12154, 2014]. La densité a servi pour formuler les mortiers pour maintenir un volume de pâte constant.
- La surface spécifique Blaine a été mesurée en suivant la norme européenne EN 196-6 [NF EN 196-6, 2012].
- La distribution de la taille des particules a été obtenue par granulométrie laser par voie sèche sur un appareil Malvern Mastersizer 3000 d'après la norme ISO 13320:2009 [ISO 13320:2009, 2009].

La minéralogie de la fine a été caractérisée par :

- Analyse thermogravimétrique (ATG), de 100 mg de poudre, sur un appareil Netzsch STA 449 F1 Jupiter, avec une vitesse de montée en température de $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ de 20 °C à 1100 °C , le tout sous flux d'azote. Plusieurs essais ATG ont été menés au cours du temps sur FPO pour vérifier que le mode de conservation, dans les sacs étanches, limite bien l'exposition de la fine à l'humidité et au CO_2 .
- Diffraction des rayons X (DRX) sur un appareil Bruker AXS D4 Endeavor équipé d'un détecteur LynxEye et d'une anticathode de cuivre. L'intensité du tube à rayons X et la tension s'élève respectivement à 30 mA et 35 KV. Bien qu'il soit possible de procéder à une analyse quantitative, seule une analyse qualitative a été réalisée sur cette poudre. Les phases minérales ont été identifiées avec le logiciel EVA. Ce logiciel permet de reprendre le diffractogramme et de le superposer avec des signatures connues dans le but de déterminer les concordances avec les phases présentes dans l'échantillon.
- Microscopie électronique à balayage (MEB) sur un modèle LEICA S430i. L'observation de l'échantillon requiert que celui-ci soit conducteur, la poudre est donc métallisée à l'or (Au) avant d'être introduite dans la chambre du microscope. FPO a été introduite sous différentes formes :
 - Lamelle de pâte d'origine d'où est issue FPO, afin de quantifier la phase anhydre résiduelle par analyse d'images ;
 - Poudre, dans le but de visualiser la géométrie des particules ainsi que la granularité ;
 - Pastille de poudre compactée, afin de faire une microanalyse chimique élémentaire de surface par la méthode EDX (Energy Dispersive X-ray) et d'obtenir un spectre permettant de déterminer la nature des éléments constituant l'échantillon.
- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) sur un appareil Bruker Tensor 27. L'analyse a été réalisée en utilisant la réflectance totale atténuée (ATR) avec 32 balayages allant de 3800 à 600 cm^{-1} à 4 cm^{-1} de résolution.

III.2.2.3. Propriétés de la fine recyclée (FPO)

FPO possède des propriétés physiques et chimiques particulières compte tenu de sa nature. Ces propriétés physiques et chimiques sont présentées dans ce chapitre afin de formuler au mieux les matériaux cimentaires de l'étude présentée par la suite (§ III.3 p.68).

- Propriétés physiques

Les résultats de la masse volumique, de la surface spécifique ainsi que des paramètres de granulométrie sont présentés dans le *Tableau III.2*. L'ensemble des valeurs est comparé au ciment CEM I 52,5 N utilisé pour la réalisation de la fine.

Tableau III.2 : Propriétés physiques de la fine et du ciment CEM I 52,5 N.

	FPO	CEM I 52,5 N
<i>Caractéristiques physiques</i>		
Masse volumique [kg.m ⁻³]	2800	3100
Surface spécifique Blaine [cm ² .g ⁻¹]	5600	4400
<i>Granulométrie</i>		
D ₁₀ [μm]	1,09	1,53
D ₅₀ [μm]	13,62	12,54
D ₉₀ [μm]	50,53	34,58

La surface spécifique Blaine de FPO est supérieure à celle du ciment CEM I 52,5 N. La méthode de broyage dans un tambour avec utilisation de boulets semble donc efficace pour obtenir un matériau à finesse élevée. La présence de nombreuses phases hydratées dans la fine, telles que les silicates de calcium hydraté, pourraient expliquer cette finesse élevée. En effet, d'après la littérature, la surface spécifique des C-S-H va de 200 à 1000 m².g⁻¹ [Plassais, 2004] alors que la surface spécifique du C₃S, qui lui est vitrifié, est de l'ordre de 0,34 m².g⁻¹ [Begarín, 2013]. Ces phases hydratées rendent FPO moins dense que le ciment anhydre.

La *Figure III.5* montre la répartition granulaire du ciment CEM I 52,5 N et de FPO obtenue par une granulométrie laser par voie sèche. On constate que la distribution granulométrique de la fine est relativement proche de celle du ciment et cela uniquement via un tamisage à 80 μm de la poudre issue du broyage. Cependant, 90 % des particules ont un diamètre inférieur ou égal à 50 μm pour FPO alors que ce diamètre est de 35 μm pour le ciment. La fine possède ainsi plus de particules fines que le ciment.

Afin d'apprécier la géométrie des particules de FPO, une série d'images MEB (*Figure III.6*) a été produite et comparée à celle du ciment.

On peut observer deux types de particules dans FPO : des amas aux formes variées (*Figure III.6 a.*) qui se rapprochent des amas observés sur les images MEB du ciment CEM I 52,5 N (*Figure III.6 c.*) et des particules plus grossières visibles sur la dernière image de FPO (*Figure III.6 b.*). Celles-ci semblent plus denses que les amas.

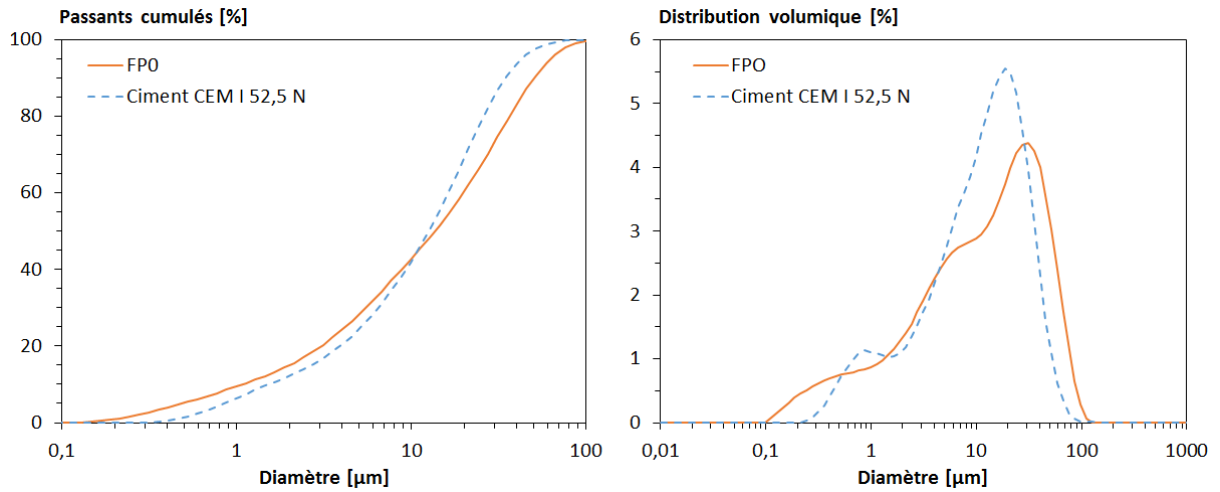


Figure III.5 : Courbes granulométriques de FPO et du ciment CEM I 52,5 N en fonction du diamètre (à gauche) et distribution volumique de FPO et du ciment CEM I 52,5 N en fonction du diamètre (à droite).

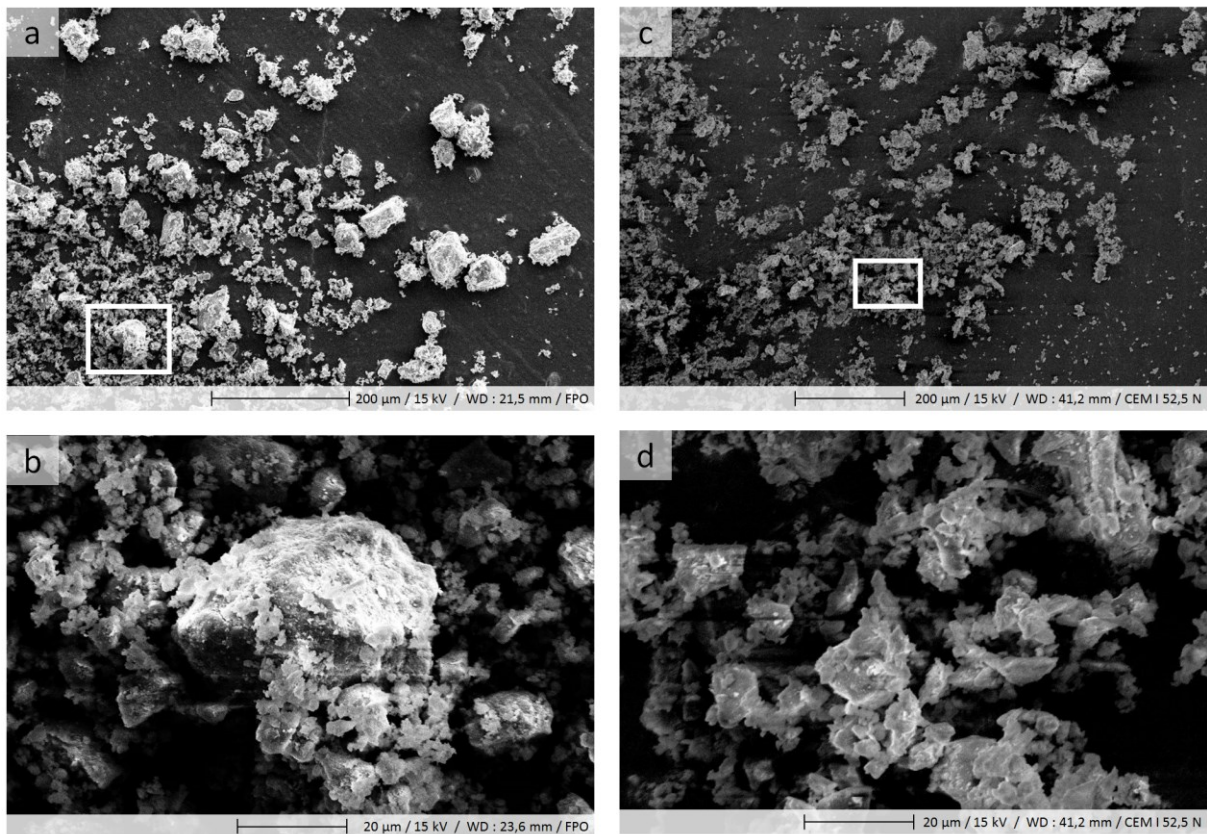


Figure III.6 : Images MEB de FPO (a et b, à gauche) et du ciment CEM I 52,5 N (c et d, à droite).

- Propriétés minéralogiques

L'objectif de cette caractérisation est dans un premier temps de vérifier la stabilité de FPO au cours du temps, puis d'évaluer et quantifier les phases anhydres encore présentes dans la fine.

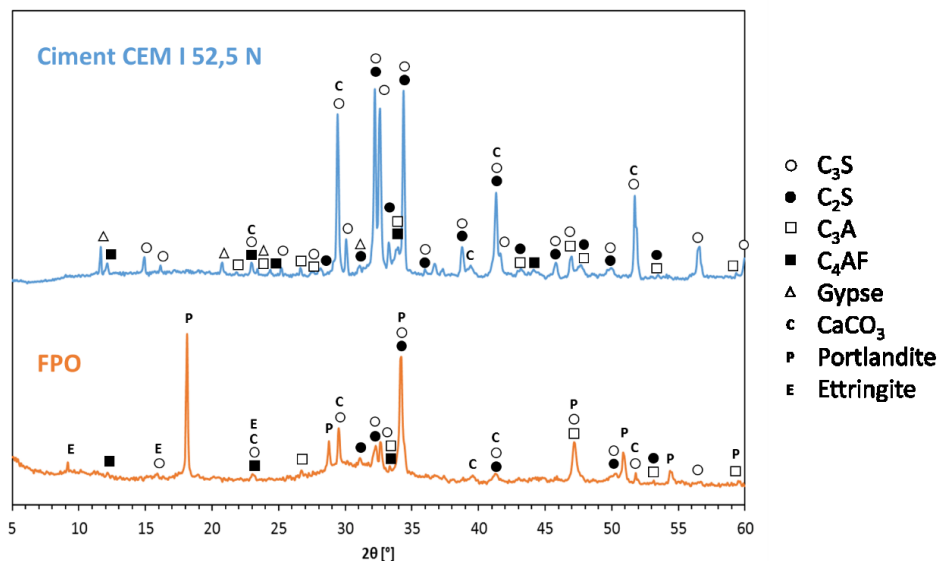


Figure III.7 : Diffractogrammes des rayons X de FPO et du ciment CEM I 52,5 N.

Les diffractogrammes de rayons X de FPO et du ciment (Figure III.7) permettent de mettre en évidence les phases anhydres telles que les silicates et les aluminates de calcium, le gypse ou encore le carbonate de calcium, et les phases hydratées du ciment telles que la Portlandite et l'ettringite. Dans FPO, on retrouve des phases anhydres du ciment. Pour autant, les phases anhydres du ciment CEM I 52,5 N (C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF et le gypse) ne sont pas toutes présentes dans FPO. Elles ne sont, par conséquent, pas dans les mêmes proportions que dans le clinker du ciment CEM I 52,5 N. Cette nouvelle répartition des phases du « clinker anhydre » dans FPO pourrait jouer un rôle lors de l'hydratation de la fine.

On retrouve les composants hydratés de FPO dans les courbes ATG et sur les courbes dérivées des ATG (DTG) (Figure III.8).

En plus de la Portlandite et de l'ettringite, l'ATG met en évidence (sans quantification) les C-S-H, via leurs déshydratations comprises en grande partie entre 50 et 250 °C. Cet essai permet d'obtenir une première valeur du degré d'hydratation (Équation II.10) de FPO et ainsi de déterminer la fraction de phase anhydre résiduelle. Plus de détails, sur la méthode de calcul de la perte de masse par ATG, sont donnés dans le paragraphe III.5.2 (§ III.5.2 p.74).

L'IRTF (Figure III.9) confirme les résultats de minéralogie issus de l'ATG sans toutefois mettre en évidence la présence d'une phase anhydre dans FPO. Cette méthode présente l'avantage d'être plus rapide que l'ATG.

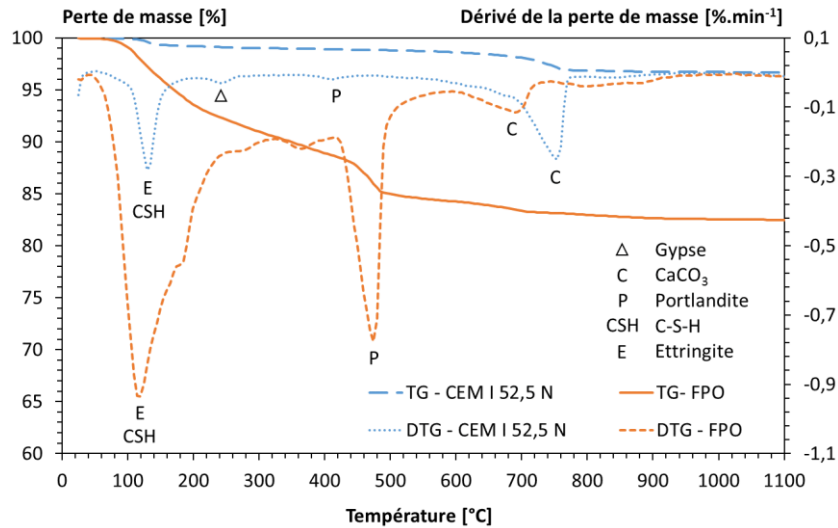


Figure III.8 : Courbes ATG et DTG de FPO et du ciment CEM I 52,5 N en fonction de la température avec mise en évidence du gypse, du CaCO₃ et de quelques hydrates.

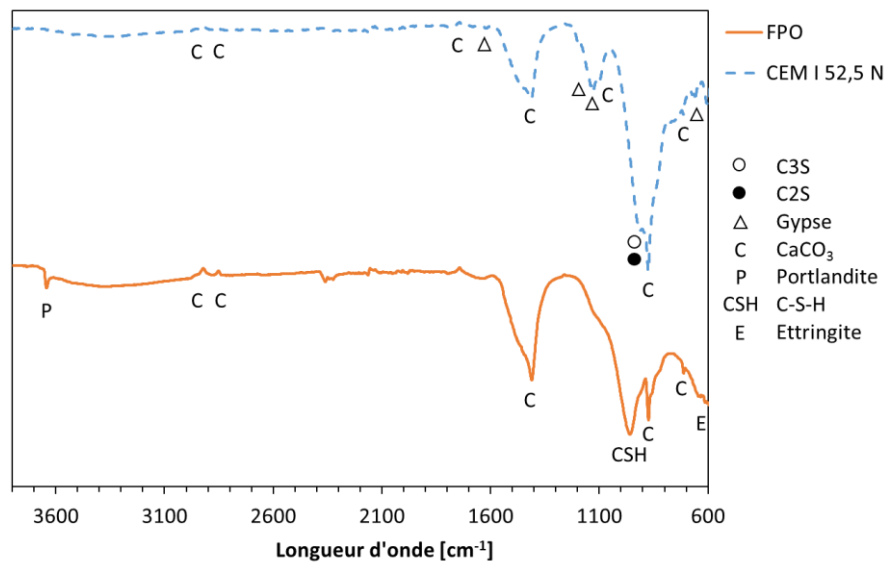


Figure III.9 : Courbes IRTF de FPO et du ciment CEM I 52,5 N avec mise en évidence du gypse, du CaCO₃, de quelques phases anhydre et de quelques hydrates.

Tableau III.3 : Quantité de Portlandite et de CaCO₃ dans FPO et dans le ciment CEM I 52,5 N.

	CEM I 52,5 N	FPO
Portlandite [%]	0,44	14,19
CaCO ₃ [%]	2,94	2,23

Le rapport de la concentration en carbonate de calcium dans FPO sur celle du ciment CEM I 52,5 N est de 0,76 (Tableau III.3). Cette valeur peut quasiment être assimilée à la teneur en ciment présente dans la pâte d'origine lors de sa création ($C/(E+C) = 0,77$). En se basant sur la quantité de Portlandite formée et le rapport eau sur ciment de 0,3, on obtient un degré d'hydratation de 0,68 d'après l'Équation II.10. Ce résultat est en accord avec l'équation de Powers de 1946 (Équation II.18) qui donne le degré

d'hydratation ultime d'un ciment Portland.

La quantité de phase anhydre présente dans FPO peut être calculée grâce aux équations suivantes :

$$P = C + E \quad \text{Équation III.2}$$

$$C = H + A \quad \text{Équation III.3}$$

$$\frac{H}{C} = \alpha \quad \text{Équation III.4}$$

avec : P, C, E, H et A [kg] respectivement les masses de pâte de ciment, de ciment, d'eau, des phases hydratées et de la phase anhydre et α [-] le degré d'hydratation, ce dernier étant de 0,68.

D'après le résultat ATG (Équation III.5), la phase anhydre présente dans la fine serait de $0,24 \text{ kg}_{\text{Phase anhydre}} \cdot \text{kg}_{\text{pâte}}^{-1}$.

$$\frac{A}{P} = \frac{1 - \alpha}{1 + \frac{E}{C}} \quad \text{Équation III.5}$$

avec : A/P [$\text{kg}_{\text{phase anhydre}} \cdot \text{kg}_{\text{pâte}}^{-1}$] le pourcentage massique de phase anhydre dans FPO ; α [-] le degré d'hydratation de la pâte ; E et C [kg] respectivement la masse d'eau et la masse de ciment dans la pâte.

L'image MEB présentée Figure III.10, extraite d'une série de plusieurs images recouvrant une surface de 50 cm^2 de PO, a permis grâce à un traitement d'images de déterminer le pourcentage de phase anhydre dans la pâte.

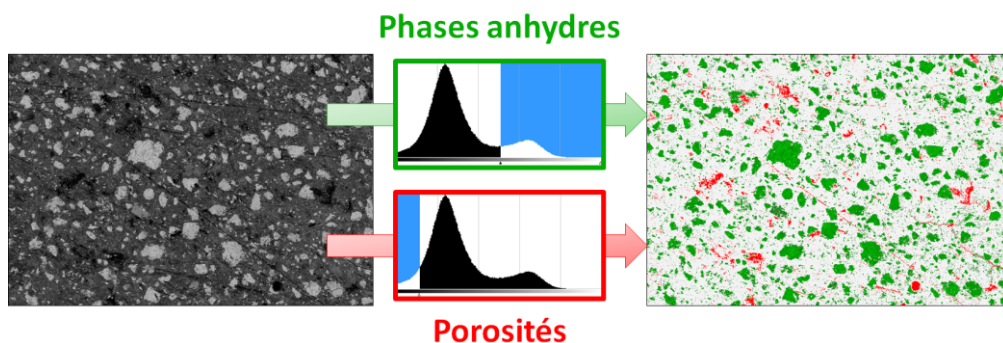


Figure III.10 : Image MEB et traitement de l'image.

L'image de gauche est directement issue de l'analyse MEB. A l'aide d'un logiciel libre de manipulation d'image, les surfaces relatives aux phases anhydres (vertes) et aux porosités (rouges) ont été mises en évidence sur l'image à droite et quantifiées à l'aide des histogrammes. En considérant la poudre issue de la pâte d'origine comme homogène, la phase anhydre présente dans FPO serait, d'après le résultat MEB, de $0,238 \text{ kg}_{\text{Phase anhydre}} \cdot \text{kg}_{\text{pâte}}^{-1}$.

En vue des deux derniers résultats, il est possible de conclure que **FPO possède 24 % de phase anhydre résiduelle**.

L'analyse EDX des pastilles de ciment et FPO ont donné les résultats de la *Figure III.11*.

Les résultats de la *Figure III.11* nous renseignent sur les différents oxydes présents dans le ciment et dans FPO. Il est possible d'en conclure que lors du broyage avec les boulets métalliques, il n'y a pas eu endommagement des parties métalliques du broyeur ou des boulets et que les proportions d'oxyde coïncident avec la teneur en ciment dans FPO, qui est de 0,77. Cependant, dans le cas de l'oxyde de sodium (Na_2O), la mesure est incohérente (valeur plus forte dans FPO que dans le ciment), sans doute due à sa présence en très faible quantité ($< 0,1 \%$).

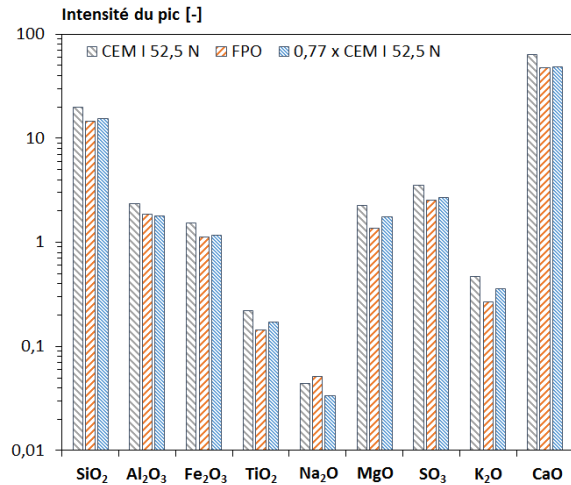


Figure III.11 : Quantification des éléments issus des résultats EDX.

À ce stade, il semble important d'évoquer les possibles répartitions des hydrates et de la phase anhydre dans FPO. Prenons un exemple d'image MEB de PO avant broyage à laquelle on superpose un maillage de $80 \mu\text{m}$ (*Figure III.12*). Le maillage de $80 \mu\text{m}$ correspond à la plus grosse particule dans FPO. Dans cette configuration, trois cas de particules théoriques sont envisageables dans FPO.

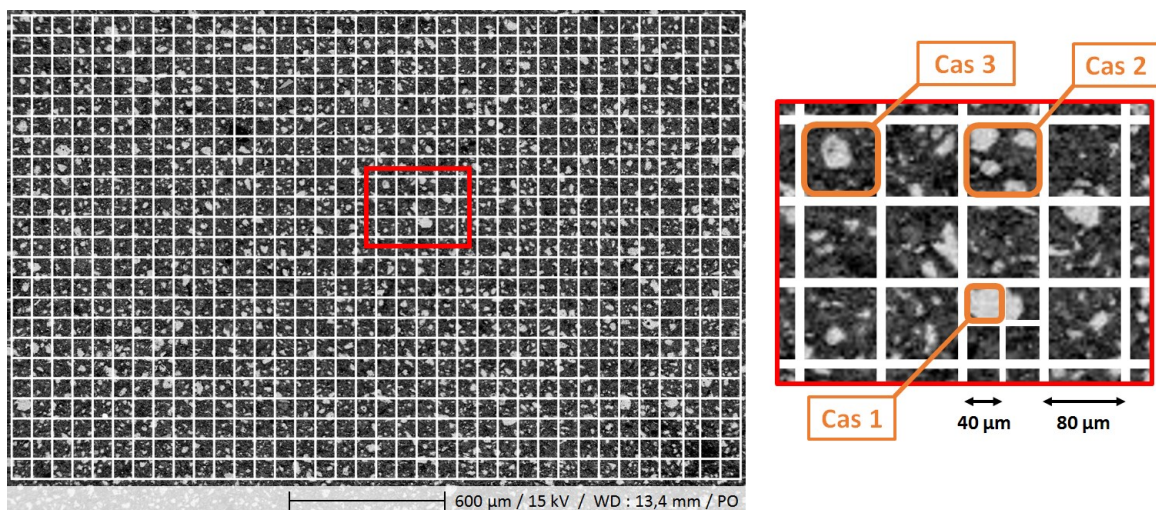


Figure III.12 : Image MEB de PO avec un maillage de $80 \mu\text{m}$ et trois cas de particules.

- Cas 1 : Particule composée uniquement de phase anhydre ;
- Cas 2 : Particule ayant des surfaces de phase anhydre exposée (à l'eau) donc hydratante ;
- Cas 3 : Particule de phase anhydre piégée dans le volume d'hydrate (hydratable par diffusion de l'eau dans la couche d'hydrate).

Dans cet exemple, une particule de FPO de 80 µm serait composée à la fois d'hydrates et de phase anhydre, c'est-à-dire se présenterait sous forme d'une particule multiphasique (*Cas 2*). Les phases anhydres, pour une granularité proche de 80 µm, ne seraient pas toutes libérées de leurs gangues d'hydrates (*Cas 2 et Cas 3*). Les particules plus petites sont susceptibles d'être composées uniquement de phase anhydre (*Cas 1*). Il est important de noter que dans le *Cas 1*, la phase anhydre a subi en surface des dégradations dues à une première hydratation. Une telle particule, présentée en *Cas 1*, existe-t-elle ? Si oui, est-elle toujours réactive ? Le broyage permet-il de supprimer la gangue de la phase hydratée autour de cette particule anhydre ?

D'après les résultats DRX, les phases anhydres dans FPO sont principalement des C₃S ou C₂S, phases du clinker qui réagissent directement avec l'eau. Les images MEB de FPO (*Figure III.6*) et les méthodes d'analyse actuelles n'ont pas permis de déterminer l'arrangement des phases anhydres et des phases hydratées dans les particules de FPO. Cette information reste donc en suspens. L'analyse des mortiers et des pâtes confectionnés en remplaçant une partie du ciment CEM I 52,5 N par FPO renseignera sur une réelle réactivité de FPO.

III.2.3. Sable

Pour la confection des mortiers, un sable silico-calcaire 0/4 mm provenant de GSM de Saint-Louis a été utilisé (*Annexe 2 p.155*).

III.3. Compositions des mortiers et de leurs pâtes de ciment équivalentes

Dans le but de pouvoir répondre à la première problématique, « Quelle est le rôle réel des phases hydratées et des phases anhydres ? », des formulations de mortier avec différents teneurs en FPO ont été étudiées (*Tableau III.4*).

Ces formulations sont établies en suivant les quatre équations suivantes (*Équation III.6 à Équation III.9*) :

$$V_C + V_E + V_A + V_S = 1\text{m}^3 \quad \text{Équation III.6}$$

$$V_C + V_E + V_A = 0,46\text{ m}^3 \quad \text{Équation III.7}$$

$$\frac{E}{A + C} = 0,45 \quad \text{Équation III.8}$$

$$\frac{A}{A + C} = j \text{ avec } j \in \{0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1\} \quad \text{Équation III.9}$$

avec : V_C, V_E, V_A, V_S [m³] respectivement les volumes de ciment, d'eau, de FPO et de sable ; E, A et C [kg] respectivement les masses d'eau, de FPO et de ciment.

Dans le procédé de formulation adopté, le volume de sable V_s a été pris égal à 540 l.m^{-3} , le volume de la pâte est ainsi égal à 460 l.m^{-3} (Équation III.7) et le rapport eau sur liant égal à 0,45 (Équation III.8). Une telle valeur du rapport eau sur liant conduit à des mélanges homogènes de mortier, en limitant le ressuage et la ségrégation, et veille à leur bonne ouvrabilité. Les mortiers sont notés M_i avec i le pourcentage de substitution de ciment en masse, $i = j \times 100$ (Équation III.9). Huit mortiers ont été formulés (Tableau III.4) avec des taux de substitution massiques du ciment Portland par FPO allant de 0 à 100 %. A noter que les affaissements au mini-cône se sont révélés identiques (Aff. = $5,3 \pm 0,4 \text{ cm}$) pour tous les mortiers (§ IV.2.1 p.91).

Comme complément de l'étude sur mortiers, et afin de comprendre l'effet des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de ces nouveaux matériaux, la campagne expérimentale a été étendue à des pâtes de ciment équivalentes formulées avec les mêmes compositions que les pâtes des différents mortiers. Les pâtes équivalentes (Tableau III.5) sont notées P_i , où i est le taux de substitution massique (Équation III.9).

Tableau III.4 : Compositions et paramètres des mortiers [kg.m^{-3}].

	M0	M10	M20	M30	M40	M50	M75	M100
Ciment CEM I 52,5 N	595	534	472	411	351	291	144	0
Sable 0/4	1382	1382	1382	1382	1382	1382	1382	1382
FPO	0	59	118	176	234	291	432	570
Eau efficace	268	267	266	264	263	262	259	257
A / (A + C) [-]	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,75	1,00
E / C [-]	0,45	0,50	0,56	0,64	0,75	0,90	1,80	-
E / (A + C) [-]	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

$A = \text{FPO}$; $C = \text{Ciment}$; $E = \text{Eau efficace}$

Tableau III.5 : Compositions et paramètres des pâtes équivalentes aux mortiers [kg.m^{-3}].

	P0	P10	P20	P30	P40	P50	P75	P100
Ciment CEM I 52,5 N	1294	1160	1026	894	763	633	313	0
FPO	0	129	257	383	509	633	939	1240
Eau efficace	583	580	577	575	572	570	564	558
A / (A + C) [-]	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,75	1,00
E / C [-]	0,45	0,50	0,56	0,64	0,75	0,90	1,80	-
E / (A + C) [-]	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

$A = \text{FPO}$; $C = \text{Ciment}$; $E = \text{Eau efficace}$

III.4. Préparation et cure des échantillons

L'ensemble des mortiers et pâtes de ciment ont subi le même mode de préparation. La préparation a été faite en suivant la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006].

Dans un bol, le sable (pour les mortiers), le ciment ainsi que FPO ont été mélangés pendant 30 secondes afin d'avoir une répartition homogène des trois constituants. L'eau par la suite a été incorporée progressivement. Au bout de 30 secondes, un raclage du fond du bol ainsi que des parois a été réalisé, pour s'assurer de l'homogénéité du matériau. Un dernier malaxage de 60 secondes a terminé la procédure de gâchage du matériau.

Cette procédure a été également utilisée pour la confection des pâtes de ciment.

Des éprouvettes prismatiques 4X4X16 cm ont été fabriquées avec les mortiers présentés dans le *Tableau III.4*, selon la procédure de la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Elles ont ensuite été démoulées après 1 jour, puis deux modes différents de conservation des échantillons ont été utilisés :

- Conservation « Endogène » à 20 ± 2 °C ;
- Conservation sous eau à 20 ± 2 °C.

Les pâtes de ciment équivalentes aux mortiers (*Tableau III.5*) ont été coulées dans des moules cylindriques $\varnothing 3 \times 6$ cm, maintenus en rotation continue ($1 \text{ tour} \cdot \text{minute}^{-1}$) pendant les six premières heures suivant le coulage (durée de prise). Le dispositif de rotation (*Figure III.13*), placé dans une salle à 20 ± 1 °C, permet d'éviter le ressuage et la ségrégation de la pâte de ciment [Alrifai et al., 2013].

Un dispositif spécifique a été mis en place dans le but d'analyser l'effet des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation des pâtes. Les cylindres de pâte $\varnothing 3 \times 6$ cm ont été découpés, après démoulage à 1 jour, en petits cubes de 5 mm de côté, puis placés dans une coupelle disposée dans un bocal hermétique. L'humidité relative s'y trouvait maintenue constante par des solutions salines saturées. Pour réguler la température, le bocal était conservé dans un bain d'eau dont la température restait constante par l'action d'un cryostat (*Tableau III.6*) (*Figure III.14*).

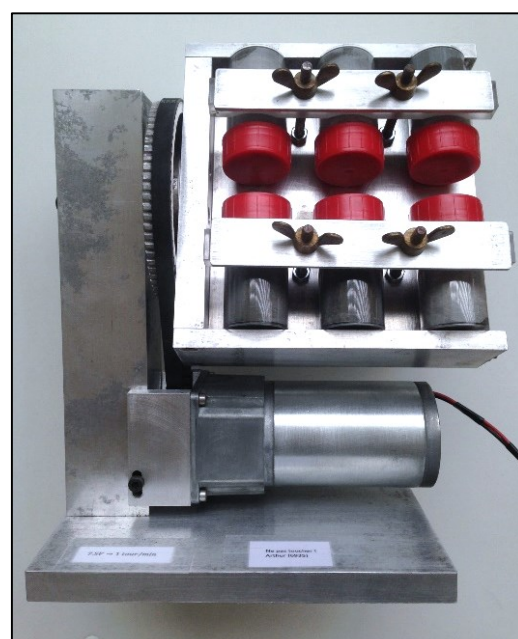


Figure III.13 : Système de mise en rotation des moules de pâte de ciment.

À différents âges : 1, 2, 3, 7, 14, 28 et 90 jours, les cubes de 5 mm de côté, de masse comprise entre 90 et 110 mg, ont été réduits en poudre puis testés à l'ATG (§ III.5.3 p.74).



Figure III.14 : Photographies du bain thermostaté et d'un bocal étanche contenant la solution saline et des échantillons dans les coupelles rouges.

Tableau III.6 : Valeurs de l'humidité relative (HR) au-dessus des solutions salines saturées en fonction de la température.

Sels	HR [%]				Moyenne ± écart type
	5 °C	10 °C	20 °C	30 °C	
Nitrate de magnésium	58	57	55	-	57,25 ± 1,7
Nitrate d'ammonium	-	-	-	59	
Chlorure de sodium	76	76	76	75	75,75 ± 0,5
Sulfate d'ammonium	82	82	81	80	81,25 ± 1,0
Chlorure de potassium	88	88	86	85	86,75 ± 1,5
Nitrate de potassium	96	95	93	91	93,75 ± 2,2
Sulfate de potassium	98	98	97	96	97,25 ± 1,0

24 conditions thermo-hydriques ont été testées (4 températures x 6 humidités relatives) à 7 échéances différentes de pâtes soit 168 tests pour les 8 formulations. Au total, 1344 analyses thermogravimétriques ont donc été réalisées durant cette thèse, sur les pâtes de ciment uniquement (Figure III.15).

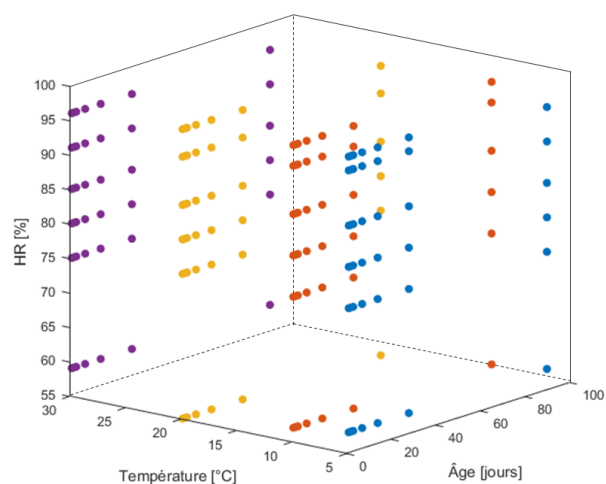


Figure III.15 : Représentation des 168 conditions testées sur chaque formulation de pâte.

Afin de respecter les échéances de mesure et au vue du nombre très important d'échantillons, la technique de la cryosublimation a été utilisée pour arrêter l'hydratation des mortiers et des pâtes de ciment. Cette technique permet de sécher les échantillons en sublimant l'eau liquide de façon analogue à la lyophilisation [NF EN ISO 16720, 2007]. La méthode comporte 3 phases (Figure III.16) :

- La congélation de l'échantillon à pression atmosphérique (environ 105 Pa) ;
- La mise sous vide de l'échantillon congelé à basse pression (environ 0,2 Pa) ;
- La sublimation, réchauffement progressif de l'échantillon à basse pression.

Le matériel utilisé pour la mise sous vide est une pompe RV5 de chez EDWARDS en mode « high vacuum » qui permet d'atteindre une pression de 0,2 Pa.

Une question importante est : la cryosublimation conduit-elle à une destruction de la structure des hydrates ? Une réponse a été donnée grâce à une étude RMN du silicium par Viallis-Terrisse [Viallis-Terrisse, 2000]. L'étude du spectre (Figure III.17) lui a permis d'affirmer que la lyophilisation ne modifie pas la longueur des chaînes de silicate et que la structure est conservée au cours du traitement. En effet, la proportion entre Q_1 et Q_2 n'est pas modifiée par la lyophilisation, comparativement au spectre enregistré sur un échantillon totalement humide.

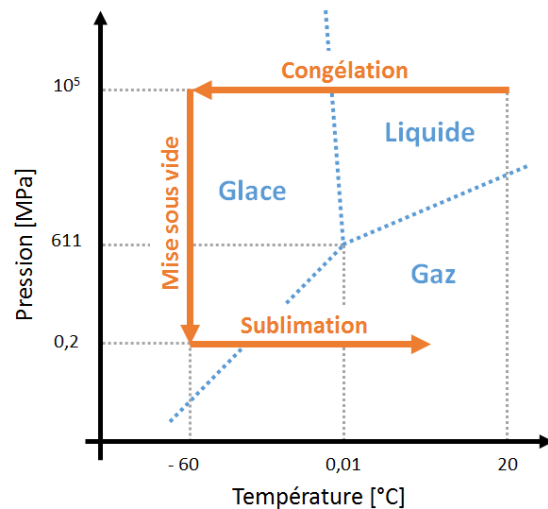


Figure III.16 : Etat de l'eau en fonction de la température et de la pression, et cycle de la lyophilisation ou cryosublimation.

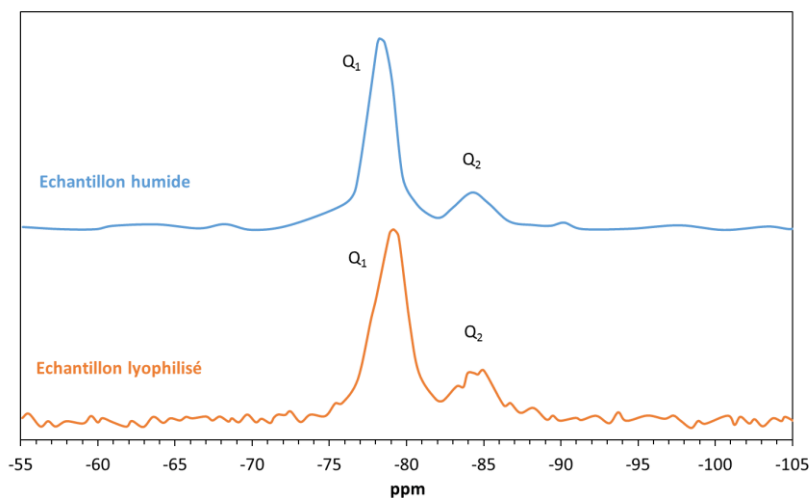


Figure III.17 : Spectres RMN de deux types d'échantillons [Viallis-Terrisse, 2000].

Cependant, la cryosublimation (ou lyophilisation) est une technique d'évaporation de l'eau, et comme les ions ne peuvent être entraînés dans cette évaporation, la précipitation des ions de la solution interstitielle dans l'échantillon se produit.

La taille des cristaux de glace, lors de la phase de congélation, dépend de la vitesse de refroidissement [Baudot et al., 1998]. Plus le refroidissement est rapide, plus le nombre de cristaux est grand et plus les cristaux sont petits. L'utilisation de l'azote liquide comme fluide de congélation permet d'atteindre une vitesse de refroidissement considérée comme ultrarapide, ce qui engendre une vitrification totale de l'eau de l'échantillon (échantillon de petite taille) [Courbiere et al., 2009]. On n'a donc aucune variation de volume lors de la trempe de l'échantillon dans l'azote ce qui permet d'éviter les dégâts mécaniques par déformation provoqués par une congélation plus lente.

Le protocole de cryosublimation utilisé pour l'arrêt de l'hydratation est le suivant :

- Trempe de l'échantillon dans l'azote liquide jusqu'à arrêt complet du « bullage » (*Figure III.18*) ;
- Mise en place de l'échantillon dans un pilulier en plastique étanche ;
- Mise en place du pilulier contenant l'échantillon dans un caisson dont la température a été maintenue inférieure à -40 °C, pour conserver l'eau dans son état solide, jusqu'à la disponibilité de l'essai ;
- 24 h avant l'essai, sortie de l'échantillon du pilulier et mise en place de celui-ci, encore congelé, dans un lyophilisateur, afin de sublimer l'eau (*Figure III.18*) ;
- Mise en place de l'échantillon sec dans un petit sac plastique étanche à température ambiante.



Figure III.18 : Photographies de la trempe dans l'azote liquide d'échantillons de mortier et de la phase de mise sous vide des échantillons dans le lyophilisateur.

III.5. Propriétés des mortiers et des pâtes équivalentes

Différents types d'essais ont été réalisés afin de répondre aux différents objectifs fixés. L'ensemble des protocoles utilisés pour les réaliser sont présentés dans les paragraphes suivants.

III.5.1. Affaissement au mini-cône

L'affaissement au mini-cône permet de renseigner sur la consistance du matériau cimentaire à l'état frais. La procédure utilisée est semblable à celle du cône d'Abram décrite dans la norme NF EN 12350-2 [NF EN 12350-2, 2012]. Le mini-cône est un cône tronconique qui mesure 10 cm de diamètre à sa base et 5 cm à son sommet pour une hauteur de 15 cm. Le matériau cimentaire est introduit en plusieurs couches dans le cône puis celui-ci est soulevé délicatement afin de mesurer l'affaissement du matériau.

III.5.2. Demande en eau

La mesure de la demande en eau d'un matériau cimentaire par la méthode proposée par Sedran [Sedran, 1999] consiste en l'ajout d'eau jusqu'à obtention d'une pâte « visuellement » homogène. Le principe est de mélanger 350 grammes de matière sèche avec une certaine quantité d'eau jusqu'à homogénéisation complète du mélange. Cet état homogène du mélange n'est pas facile à déterminer. Il intervient au moment où toute la porosité laissée par l'empilement des grains est remplie par l'eau. La compacité de la poudre est calculée avec l'Équation III.10.

$$C = \frac{\rho_E}{\rho_E + \rho_S \frac{M_E}{M_S}} \quad \text{Équation III.10}$$

avec : C [-] la compacité ; ρ_E et ρ_S [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] respectivement les masses volumiques de l'eau et du solide ; M_E et M_S [kg] respectivement les masses d'eau et de solide.

III.5.3. Hydratation

Différents essais ont été réalisés pour suivre l'hydratation des mortiers et pâtes confectionnés dans cette étude. Les différents protocoles utilisés sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.5.3.1. Calorimétrie semi-adiabatique

L'hydratation d'un matériau cimentaire est un processus exothermique. En contact avec l'eau, le matériau cimentaire dégage de la chaleur lors de la réaction d'hydratation. La cinétique d'hydratation peut être quantifiée au moyen d'une mesure de la chaleur dégagée par le matériau au cours de sa cure. Pour cette mesure, un calorimètre semi-adiabatique a été utilisé en se référant à la norme NF EN 196-9 [NF EN 196-9, 2010].

Le principe de l'essai, dit méthode de « Langavant », consiste à introduire un échantillon encore frais

dans un calorimètre (*Figure III.19*) afin de déterminer, d'après l'évolution de la température, la quantité de chaleur dégagée. A une échéance donnée, la chaleur d'hydratation du clinker dégagée par l'échantillon est égale à la somme de la chaleur accumulée dans le calorimètre et de la chaleur dissipée vers le milieu ambiant pendant toute la durée de l'essai.

La chaleur d'hydratation, notée Q , exprimée en joules par gramme de liant, est définie au moyen de l'Équation III.11 Le premier terme représente la chaleur accumulée dans le calorimètre et le second la chaleur dissipée vers le milieu ambiant. Le calcul de Q se fait généralement par discrétisation suivant l'Équation III.12.

$$Q = \frac{C}{m_l} \theta_t + \frac{1}{m_l} \int_0^t \alpha \cdot \theta_t \cdot dt \quad \text{Équation III.11}$$

$$Q = \frac{C}{m_l} \theta(t_i) + \frac{1}{m_l} \sum_{k=1}^i \alpha_k \theta_k \Delta t_k \quad \text{Équation III.12}$$

avec : C [$J \cdot K^{-1}$] la capacité thermique totale du calorimètre ; m_l [g] la masse de liant contenu dans l'échantillon ; t [h] le temps ; Δt_k [h] un intervalle de temps ; θ_t [$^{\circ}K$] la différence de température entre le calorimètre d'essai et celui de référence ; $\theta(t_i)$ [$^{\circ}K$] la différence de température entre le calorimètre d'essai et la référence à un temps t_i ; α [$J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$] le coefficient de déperdition thermique totale du calorimètre et α_k [$J \cdot h^{-1} \cdot K^{-1}$] la valeur moyenne du coefficient de déperdition thermique du calorimètre sur la période Δt_k .

Le calcul de la capacité thermique totale du calorimètre se fait suivant l'Équation III.13.

$$C = 0.75(m_C + m_G + m_F) + 3.76m_E + 0.5m_B + \mu \quad \text{Équation III.13}$$

avec : m_C , m_G , m_F , m_E , m_B [g] respectivement les masses du ciment, des granulats, de FPO, de l'eau et de la boîte contenant l'échantillon et μ [$J \cdot C^{-1}$] la capacité thermique du calorimètre à vide.

Les coefficients 0,75 ; 3,76 et 0,5 [$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$] correspondent aux chaleurs massiques respectives des phases solides, de l'eau et de la boîte à mortier. Ils sont considérés, dans la norme NF EN 196-9 [NF EN 196-9, 2010] et la littérature, comme constants au cours de l'essai. Le calcul de la capacité thermique reste donc très approximatif, car les chaleurs massiques des constituants dépendent de la température. Mais en général, les études sur la chaleur d'hydratation sont des études comparatives relatives ; de ce fait l'approximation de la capacité thermique par une capacité thermique moyenne reste convenable. L'essai a été mené dans une chambre climatique régulée à $20 \pm 0,5$ $^{\circ}C$ pour l'ensemble des mortiers et des pâtes.



Figure III.19 : Photographie de trois calorimètres utilisés pour la calorimétrie semi-adiabatique dans une étuve.

III.5.3.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à monter en température un échantillon en suivant, en continu, les variations de sa masse. La rampe de température utilisée est de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les variations de masse sont généralement dues à la déshydroxylation des hydrates et à la décarbonatation de la calcite. En couplant cette technique à la calorimétrie différentielle (DSC), il est possible de mesurer l'énergie absorbée ou libérée par le matériau au cours de sa décomposition.

Le suivi de cette variation de masse permet de quantifier, l'eau ayant réagi (eau chimiquement liée), pour former les hydrates, ainsi que le CO_2 . De même, le suivi de l'énergie permet de déduire les enthalpies des différentes réactions de décomposition.

La difficulté de l'analyse thermogravimétrique réside dans la détermination des intervalles de température de déshydroxylation d'un type d'hydrate. À titre d'exemple, de nombreux auteurs ont défini des plages de température pour la Portlandite, elles sont sur l'histogramme de la Figure III.20.

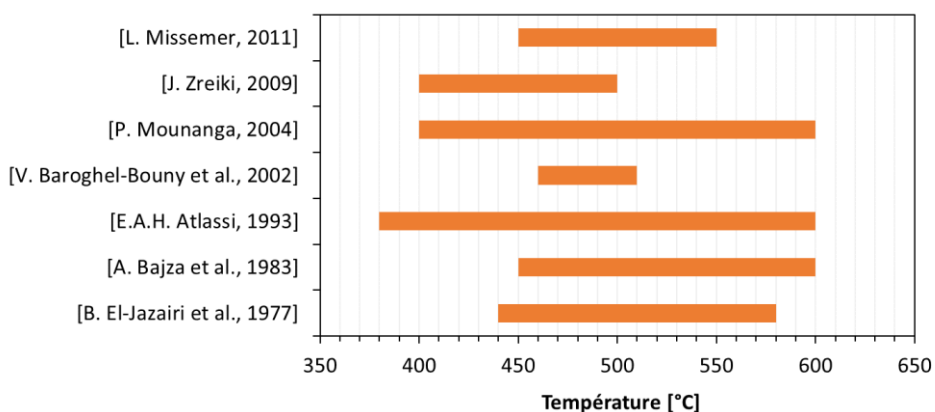


Figure III.20 : Répartition des plages de température selon différents auteurs.

Il n'y a donc aucun consensus sur la plage de température de déshydroxylation de la Portlandite. A cette plage de température s'ajoutent les différentes méthodes de calcul de perte de masse. Il en existe deux dans la littérature :

- Méthode de la « tangente »

Entre 400 et 600 °C, il existe un changement de pente de la courbe ATG (Figure III.21) qui est principalement dû à la décomposition de la Portlandite. Même si la perte d'eau liée à la décomposition des C-S-H se produit en grande partie entre 50 et 250 °C (Figure III.8), une perte d'eau des C-S-H se produit également dans la plage de températures de la Portlandite et même au-delà, due à sa structure. Il y a donc une décomposition en partie simultanée de la Portlandite et des C-S-H. La méthode de la tangente prend en compte la contribution des C-S-H dans le calcul de la perte d'eau due à la Portlandite.

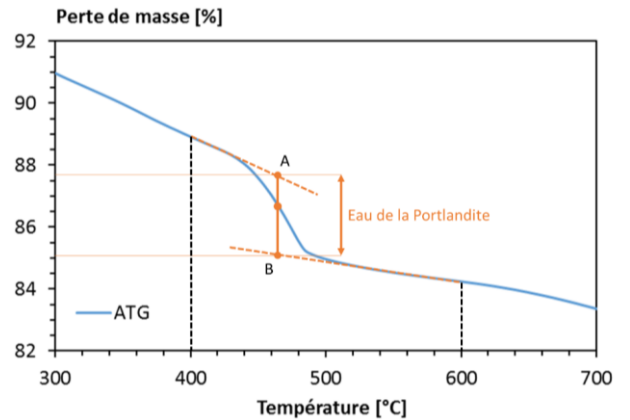


Figure III.21 : Détermination de la quantité de Portlandite par la méthode de la tangente.

Le début et la fin de la perte d'eau due à la décomposition de la Portlandite ont été marqués sur la courbe ATG (dans l'exemple de la Figure III.21 à 400 °C et 600 °C). Des tangentes (en pointillé orange) ont été tirées de chaque point le long de la courbe ATG (en bleu). Une ligne verticale a ensuite été établie sur le point d'inflexion de la courbe ATG. Cette ligne verticale vient couper les deux tangentes en deux points A et B. La différence de masse entre ces deux points A et B correspond à la perte d'eau due à la déshydroxylation de la Portlandite.

- Méthode de la « dérivée »

Une autre méthode consiste à calculer la quantité d'eau de la Portlandite en utilisant la courbe de la dérivée première (DTG) de l'ATG. La courbe DTG permet d'identifier plus de paramètres, tels que les points d'inflexion ou les plateaux, qui ne sont pas identifiables facilement sur les courbes ATG.

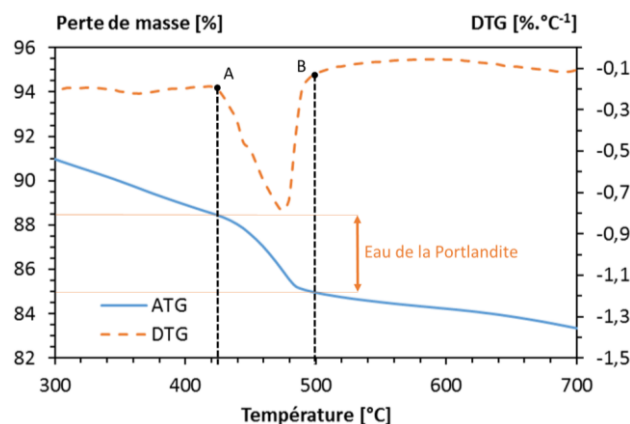


Figure III.22 : Détermination de la quantité de Portlandite par la méthode de la dérivée.

Le principe de cette méthode (Figure III.22) consiste à tracer la courbe de la dérivée (en orange), à trouver le début et la fin du pic de la

dérivée, respectivement le point A et le point B, et à mesurer la perte de masse correspondante.

Kocaba [Kocaba, 2009] a comparé les deux méthodes sur une pâte composée de ciment et de laitier de haut-fourneau (*Figure III.23*) [Kocaba, 2009] : les résultats issus des méthodes de la tangente et de la dérivée diffèrent de plus de 2 %. Les résultats de la méthode de la tangente semblent être assez reproductibles en vue de l'écart-type. En outre, le procédé de la tangente est plus réaliste, car il prend en compte les C-S-H alors que la méthode de la dérivée ne prend pas en compte la perte d'eau des C-S-H qui est présente dans la même gamme de température que la Portlandite.

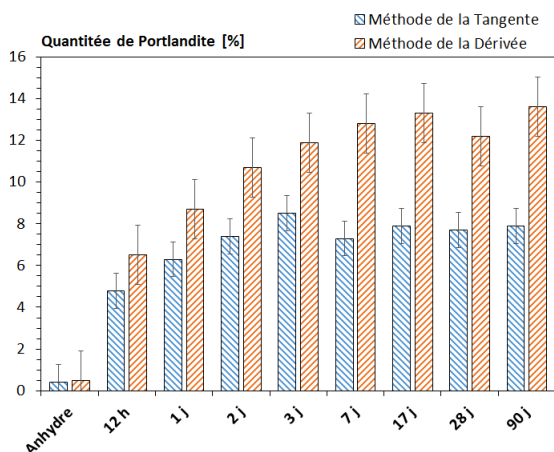


Figure III.23 : Teneurs en Portlandite obtenues par ATG sur une pâte composée de ciment et de laitier de haut-fourneau, par la méthode de la tangente et de la dérivée [Kocaba, 2009].

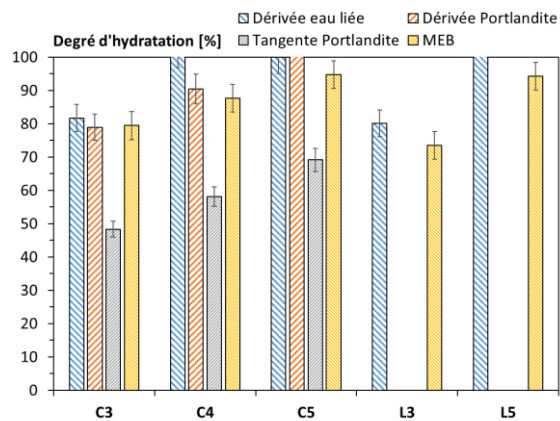


Figure III.24 : Degrés d'hydratation de pâtes de ciment déterminés avec différentes méthodes : « Dérivée eau liée » : calcul avec l'eau liée (Équation II.13) déterminée par ATG ; « Dérivée Portlandite » et « Tangente Portlandite » : calcul avec la teneur en Portlandite (Équation II.10) déterminée par ATG ; « MEB » : résultats d'analyse d'images [Namouniara, 2015].

Namouniara en 2015 [Namouniara, 2015] a également comparé les deux méthodes afin de déterminer les degrés d'hydratation de ses matériaux (*Figure III.24*). Il a remarqué que la méthode de la tangente donnait des résultats largement inférieurs à ceux de la dérivée. Cependant la méthode de la dérivée a donné des valeurs de degré d'hydratation supérieures à 1.

Pour effectuer les essais ATG, un instrument NETZSCH STA 449 F1 Jupiter, associé à un four de type Silicon carbide pouvant monter jusqu'à 1550 °C dans une ambiance inerte d'azote, a été utilisé. Pour l'étude des courbes ATG nous avons préconisé l'utilisation de la méthode de la tangente qui est déjà disponible dans le logiciel ATG (Proteus Analysis) et qui peut être automatisée en vue des nombreuses courbes ATG obtenues.

La quantité de Portlandite dans les pâtes de ciment ainsi que dans les mortiers est calculée par l'Équation II.11.

III.5.3.3. Quantification des C-S-H par absorption d'eau

Lors de l'essai ATG à 90 jours sur le mortier M100 (*Tableau III.4*), aucune quantité de Portlandite créée n'a été observée alors qu'une résistance à la compression est obtenue. Les C-S-H étant à l'origine de la résistance mécanique des matériaux cimentaires, il est intéressant de pouvoir les quantifier. Cependant, comme évoqué dans la partie bibliographique, les C-S-H sont des hydrates non stœchiométriques. Leurs structures sous forme de feuillets leur permettent de maintenir de l'eau dite physiquement liée entre les feuillets. Cette quantité d'eau physiquement liée peut varier et ne permet pas de quantifier les C-S-H par ATG.

Olson et al. [Olson et al., 2001], sur le principe de l'absorption d'eau, ont proposé un protocole afin d'avoir une estimation de la quantité des C-S-H dans un matériau cimentaire. En connaissant la quantité d'eau absorbée par un volume de C-S-H pour une humidité relative donnée à une température donnée, il est possible par essais d'absorption de déminer la quantité de C-S-H dans un matériau, d'après l'Équation III.14.

$$[\text{CSH}] = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{0,260 \cdot m_{\text{pâte}}} \quad \text{Équation III.14}$$

avec : $m_{\text{H}_2\text{O}}$ [g] la masse d'eau absorbée par l'échantillon dans une ambiance de 20 % HR et à 20 °C ; $m_{\text{pâte}}$ [g] la masse de pâte sèche et 0,260 [g.cm⁻³] la quantité d'eau absorbée pour 1 cm³ de C-S-H à 20 % HR à 20 °C d'après les auteurs [Olson et al., 2001].

L'hydratation du matériau cimentaire après sa réduction en poudre est stoppée en immergeant la poudre dans de l'isopropanol pendant 4 jours. La poudre est ensuite séchée dans un flacon en verre à 105 °C pendant 48 heures, puis mise dans une enceinte à 20 % HR et à 20 °C jusqu'à stabilisation de la masse [Olson et al., 2001].

III.5.3.4. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'un matériau par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur un spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison chimique entre deux atomes. Si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut être

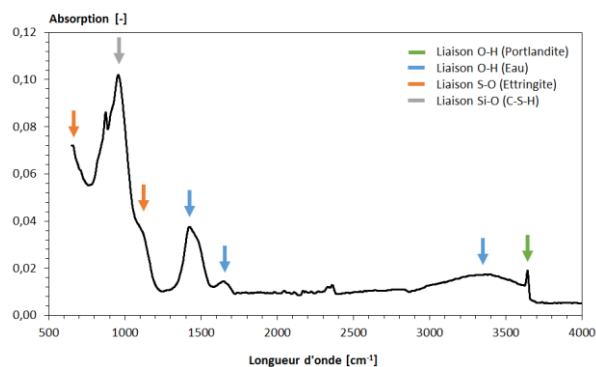


Figure III.25 : Spectre IRTF d'une pâte de ciment avec identification des bandes d'absorption d'après [Farcas et al., 2001].

considérée comme un traceur de celui-ci. Cependant, les interprétations s'appuient essentiellement sur des bibliothèques de spectres. Or pour les espèces minérales il y a très peu de spectres de référence. Actuellement, l'utilisation des rayons X ou bien de l'analyse thermique est beaucoup plus répandue. Pourtant, des études [Midgley, 1964][Fierens et al., 1974] ont abordé l'analyse des ciments et de leurs composés par spectrométrie infrarouge, mais la qualité des spectres obtenus à cette époque a limité leur intérêt et leur développement. Or, depuis, de nombreux progrès techniques, notamment l'utilisation de la transformée de Fourier dans la conception du détecteur, ont permis de pallier de nombreux défauts.

FARCAS et al. [Farcas et al., 2001] ont répertorié les bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants des ciments hydratés (*Figure III.25*)(*Tableau III.7*). L'intensité de la bande étant directement liée à la concentration de l'espèce chimique.

Tableau III.7 : Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques des composants des ciments hydratés [Farcas et al., 2001].

Constituants	Bandes IRTF [cm^{-1}]	Liaisons interatomiques	Formes des bandes	Constituants
Portlandite	3640	ν O-H	Fine	Ca(OH)_2
	3415	ν O-H	Large	
	1638	ν O-H	Moyenne	Eau
	1477	ν O-H	Moyenne	
Ettringite	1100	δ S-O	Moyenne	Sulfates
	610	δ S-O		
C-S-H synthétique	970	ν Si-O	Moyenne	Silicates

D'après le *Tableau III.7*, il semble possible d'utiliser la bande fine présente à 3640 cm^{-1} afin de quantifier la Portlandite dans l'échantillon.

De ce fait, nous avons réalisé une étude sur des poudres à différentes teneurs en Ca(OH)_2 afin de définir une relation reliant l'intensité du pic du spectre IRTF à la quantité de Portlandite. Une chaux calcique aérienne éteinte (type CL90 d'après la norme NF EN 459-1), notée « CL », a été utilisée pour la confection de mélanges de poudres. Les différents mélanges ont été réalisés en substituant à la chaux calcique un filler de quartz, noté « FQ », afin de diminuer la concentration de Ca(OH)_2 . La chaux aérienne possède un dosage en Ca(OH)_2 de $0,8469 \text{ kg.kg}_{\text{échantillon}}^{-1}$ alors que le filler de quartz en est dépourvu. Les courbes ATG des deux poudres CL et FQ sont données dans la *Figure III.26*.

48 poudres ont alors été confectionnées avec des taux de substitution massique de CL par FQ allant de 0 à 100 %. Chaque mélange a été produit en utilisant un micro broyeur de type Pulverisette afin de garantir une homogénéisation parfaite. Les poudres sont notées F_i où i est le pourcentage de Portlandite dans l'échantillon, arrondi à l'unité. On obtient donc pour F0 et F85 respectivement des teneurs en Ca(OH)_2 de 0 et

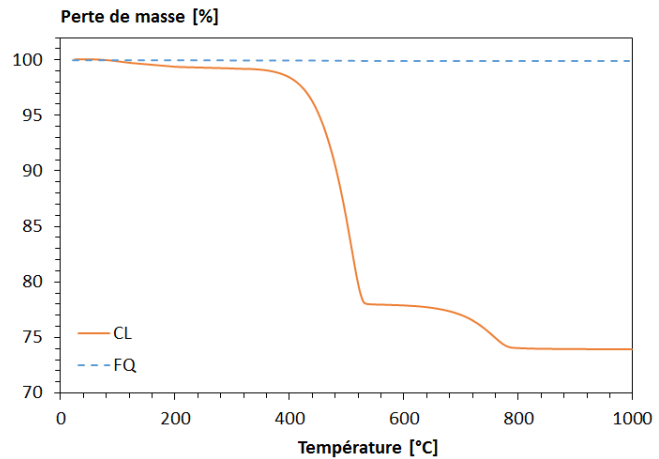


Figure III.26 : Courbe ATG de la chaux calcique aérienne CL et du filler de quartz FQ.

0,8469 $\text{kg.kg}_{\text{échantillon}}^{-1}$. Chaque poudre, après sa confection, a été conservée dans un flacon en plastique hermétique. 40 poudres, sur les 48, ont des teneurs comprises entre 0 et 0,2 $\text{kg.kg}_{\text{échantillon}}^{-1}$ et seulement 8 ont des teneurs supérieures à 0,2 $\text{kg.kg}_{\text{échantillon}}^{-1}$, étant donné que la quantité de Portlandite dépasse rarement les 0,2 $\text{kg.kg}_{\text{échantillon}}^{-1}$ dans les matériaux cimentaires.

Afin de définir une relation pour quantifier la Portlandite via IRTF, l'aire du pic de longueur d'onde 3640 cm^{-1} , propre à la Portlandite, a été calculée à l'aide du logiciel de l'appareil. Le calage des bornes d'intégration IRTF a été réalisé en se basant sur les résultats ATG des 48 poudres à différentes teneurs en Ca(OH)_2 afin d'obtenir un coefficient de corrélation maximal (étape fastidieuse de l'étude). À titre d'exemple, 5 spectres IRTF de poudres sont présentés sur la Figure III.27.

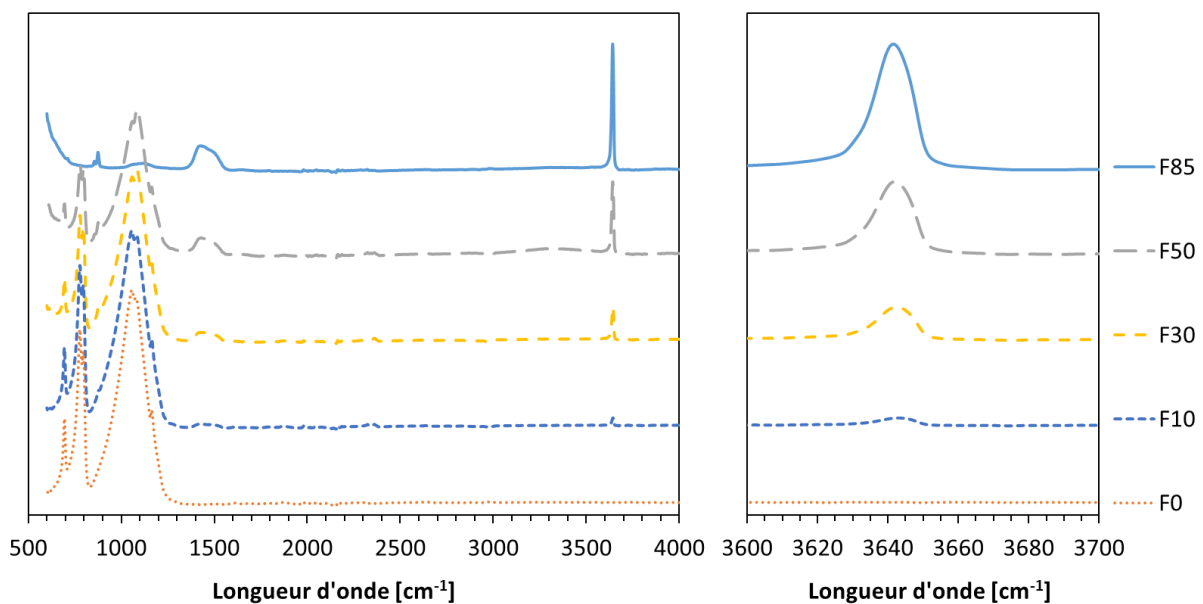


Figure III.27 : Spectres IRTF de 5 poudres (à gauche) et zoom sur le pic de longueur d'onde 3640 cm^{-1} des 5 spectres IRTF (à droite).

L'aire du pic entre 3625 et 3655 cm^{-1} déterminée comme sur la *Figure III.28*, à l'aide du logiciel de l'appareil, a permis d'obtenir, grâce aux valeurs issues de l'ATG, un coefficient de corrélation R^2 de 0,9998 (*Figure III.29*).

Sur la *Figure III.29* à droite sont représentés les écarts entre ATG et IRTF concernant la concentration en Portlandite sur l'intervalle [0;0,2]. La moyenne d'écart entre les valeurs ATG et les valeurs IRTF est inférieure à $2,4 \times 10^{-3} \text{ kg.kg}_{\text{échantillon}}^{-1}$.

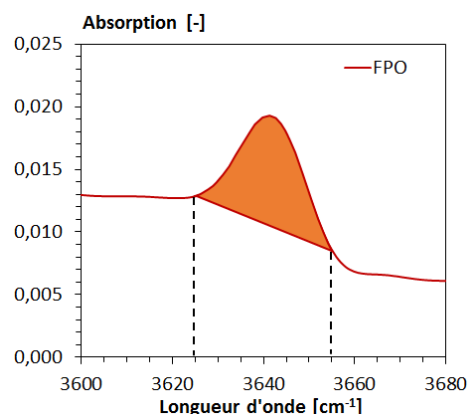


Figure III.28 : Méthode de calcul de l'aire du pic entre 3625 et 3655 cm^{-1} du spectre IRTF de FPO

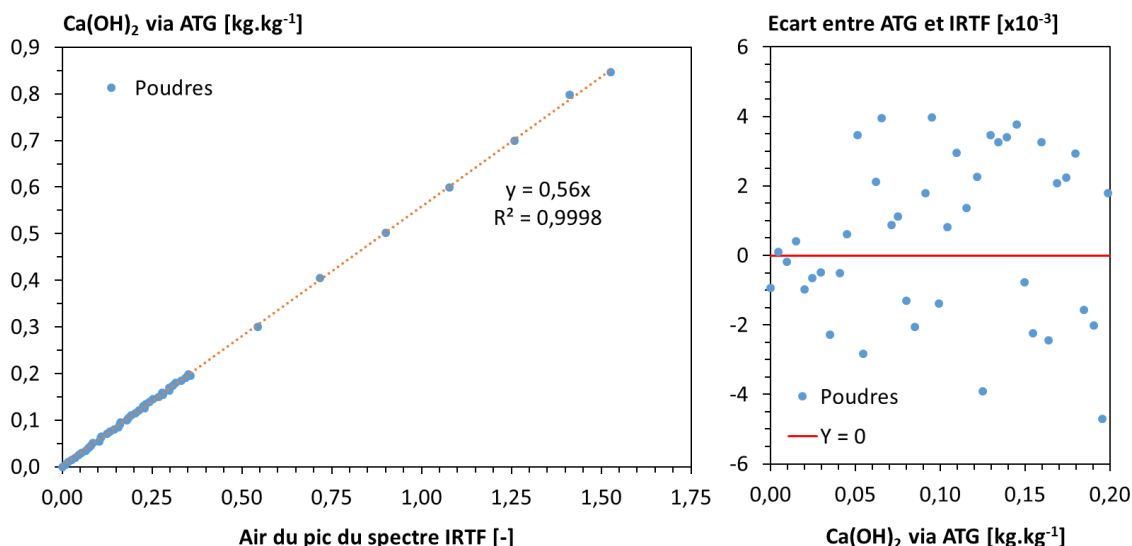


Figure III.29 : Relation entre la valeur de l'intégrale d'IRTF et la proportion de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ via ATG (à gauche) et l'écart sur la concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entre ATG et IRTF par rapport à l'ATG (à droite).

Les résultats obtenus dans cette étude, pour ce qui est de la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, semblent montrer qu'il est possible de quantifier la Portlandite en utilisant l'IRTF, et cela uniquement par intégration entre 3625 et 3655 cm^{-1} du spectre.

À partir des 48 points de la *Figure III.29*, une relation linéaire (*Équation III.15*) entre la proportion de Portlandite et la valeur de l'intégrale de l'IRTF entre les deux bornes précédemment citées a été déterminée.

$$\beta(t) = 0,56 \cdot \varphi(t) \quad \text{Équation III.15}$$

avec : β [kg.kg^{-1}] la concentration en Portlandite dans l'échantillon ; $\varphi(t)$ [cm^{-1}] l'air du pic du spectre IRTF entre 3625 et 3655 cm^{-1} par la méthode de la *Figure III.28* et 0,56 étant un coefficient déterminé d'après la *Figure III.29*.

Lors de chaque essai ATG, un essai IRTF a été fait afin de constituer une grande base de données pour valider l'Équation III.15.

III.5.4. Microstructure

Les microstructures des mortiers et des pâtes ont été analysées à 28 et 90 jours par porosimétrie accessible à l'eau, par la détermination des isothermes de sorption et de désorption et par la mesure du coefficient de diffusion hydrique. Ces essais ainsi que les protocoles sont détaillés dans les paragraphes suivants.

III.5.4.1. Porosimétrie à l'eau

La porosité à l'eau des matériaux cimentaires a une influence primordiale sur les propriétés du matériau, notamment sur les propriétés de transfert, et plus particulièrement la porosité capillaire interconnectée.

La porosité a été mesurée sur des échantillons 4x4x4 cm en suivant la norme NF P18-459 [NF P18-459, 2010] comme suit :

- Sécher l'échantillon à 105 ± 5 °C jusqu'à masse constante. Puis le conserver dans un dessiccateur à 20 ± 2 °C durant 3 heures avant pesée. La masse ainsi déterminée est la masse sèche M_{sec1} .
- Placer l'échantillon dans l'appareillage à vide et maintenir le vide au moins 4 heures puis introduire progressivement l'eau de façon à ce qu'après 15 minutes, l'échantillon soit recouvert d'environ 2 mm d'eau. Maintenir la pression réduite pendant 44 ± 1 heures.
- Placer l'échantillon dans l'eau afin de faire une pesée hydrostatique et déterminer ainsi la masse M_{eau} .
- Extraire l'échantillon de l'eau et l'essuyer rapidement afin d'éliminer l'eau superficielle pour mesurer la masse M_{air} .
- Sécher l'échantillon à 105 ± 5 °C jusqu'à obtenir une masse constante. Puis le laisser refroidir dans un dessiccateur à 20 ± 2 °C durant 3 heures avant pesée. La masse ainsi déterminée est la masse sèche M_{sec2} .

Il est important de ne pas avoir de variation entre M_{sec1} et M_{sec2} . Une variation entre ces deux masses révélerait une réhydratation du matériau. Un autre fluide, tel que l'éthanol, devra alors être utilisé. La masse volumique est définie par l'Équation III.16 et la porosité par l'Équation III.17.

$$\rho_d = \frac{M_{\text{sec2}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} * \rho_{\text{eau}} \quad \text{Équation III.16}$$

$$\varepsilon = \frac{M_{\text{air}} - M_{\text{sec2}}}{M_{\text{air}} - M_{\text{eau}}} * 100 \quad \text{Équation III.17}$$

avec : M_{sec2} , M_{air} et M_{eau} [kg] respectivement la masse sèche, la masse saturée, la masse hydrostatique de l'échantillon et ρ_{eau} [kg.m^{-3}] la masse volumique de l'eau.

La méthode de détermination de la porosité accessible à l'eau est une méthode globale qui ne permet pas de différencier les familles de pores. Pour remédier à cela, des isothermes de sorption et de désorption ont été réalisées.

III.5.4.2. Isothermes de sorption et de désorption

Les mesures des isothermes de sorption et de désorption ont été menées à une température de 20 ± 1 °C, sur des échantillons de pâtes de ciment âgés de 28 et 90 jours, découpés en fragments de 5 ± 1 mm d'épaisseur. Un prétraitement spécifique pour la sorption et un autre pour la désorption ont été utilisés :

- Prétraitement pour la sorption :
 - Mise en place des fragments dans une étuve à une température de 40 ± 1 °C et une humidité relative de 10 ± 2 % HR afin de les sécher (*Figure III.30*) ;
 - Pesées régulières jusqu'à stabilisation de leur masse (perte relative $< 0,05$ % durant 24 heures) ;
 - Mise en condition pour la mesure des isothermes de sorption à 20 ± 1 °C dans des dessiccateurs contenant des solutions salines (*Tableau III.9*).
- Prétraitement pour la désorption :
 - Mise en place des fragments dans l'eau sous vide pendant 2 jours afin de les saturer ;
 - Mise en condition pour la mesure des isothermes de désorption à 20 ± 1 °C dans des dessiccateurs contenant des solutions salines (*Tableau III.8*).

8 humidités relatives ambiantes différentes (*Tableau III.8*) ont été utilisées pour déterminer les isothermes des 8 formulations de pâtes (*Tableau III.5*). Donc au total 256 (2 échéances x 2 (sorption + désorption) x 8 HR x 8 formulations) coupelles ont été pesées chaque jour durant plusieurs mois afin d'aboutir aux isothermes à 28 et 90 jours des 8 pâtes.



Figure III.30 : Prétraitement des fragments de pâtes (72 coupelles) dans une étuve à 40 ± 1 °C et HR 10 ± 2 % pour l'essai de sorption (le bac de gel de silice a été utilisé au début du prétraitement afin d'absorber l'eau et d'atteindre ainsi rapidement l'HR voulue).

Le degré de saturation en eau liquide est calculé par l'Équation III.18.

$$S_l(\text{HR}) = \frac{m_{\text{équilibre HR}} - m_{\text{sec}}}{m_{\text{saturé}} - m_{\text{sec}}} * 100 \quad \text{Équation III.18}$$

avec : $m_{\text{équilibre HR}}$ [kg] la masse de l'échantillon de pâte de ciment à l'équilibre avec l'humidité relative ; m_{sec} [kg] la masse de l'échantillon sec après étuvage à 105 °C et $m_{\text{saturé}}$ [kg] la masse de l'échantillon de pâte de ciment saturé en eau.

Tableau III.8 : Humidités relatives utilisées pour les isothermes de sorption et désorption de la vapeur d'eau à 20 ± 1 °C.

Solution saline saturée ou gel	Valeur de l'humidité relative à 20 ± 1 °C [%]
Gel de silice	3
Chlorure de lithium	12
Chlorure de magnésium	33
Nitrate de magnésium	55
Nitrate d'ammonium	65
Chlorure de sodium	76
Chlorure de potassium	86
Eau	100

III.5.4.3. Coefficient de diffusion hydrique

Le coefficient de perméabilité à la vapeur d'eau a été déterminé par la méthode de la coupelle en utilisant la norme EN ISO 12572 [EN ISO 12572, 2001]. Elle consiste à créer un gradient de pression de vapeur entre les deux surfaces de l'échantillon, ce gradient est assuré par deux humidités relatives différentes (85 ± 3 % à l'intérieur de la coupelle et 0 ± 3 % à l'extérieur) à température de 20 ± 1 °C.

L'humidité à l'intérieur de la coupelle a été maintenue constante par une solution saline saturée de chlorure de potassium et l'ambiance extérieure par un gel de silice (régulièrement changé), le tout dans une étuve climatisée maintenue à 20 ± 1 °C (Figure III.31).

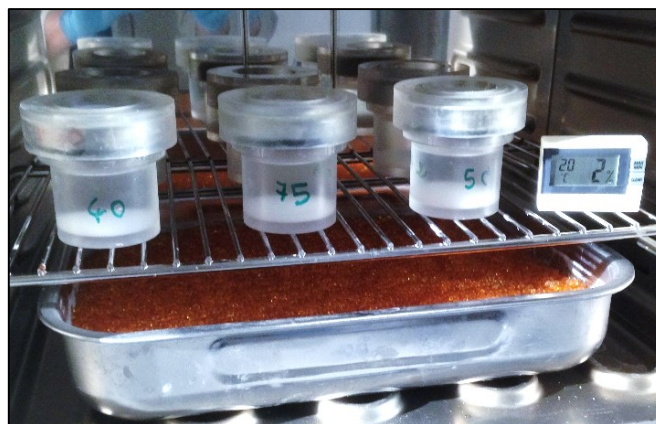


Figure III.31 : Photographie des coupelles utilisées pour l'essai de diffusion hydrique contenant une solution saline saturée de chlorure de potassium et au bas de l'étuve, un bac de gel de silice ayant pour but de maintenir une humidité relative ambiante inférieure à 3 %.

III.5.5. Résistance à la compression

La résistance à la compression des mortiers a été mesurée selon la norme NF EN 196-1 [NF EN 196-1, 2006]. Les essais ont été effectués à 1, 2, 3, 7, 28 et 90 jours sur des éprouvettes 4x4x16 cm conservées sous l'eau à 20 ± 2 °C.

III.5.6. Carbonatation accélérée

Un essai de carbonatation accélérée a été mené sur les éprouvettes de mortiers (Figure III.32). La concentration du CO₂ dans l'enceinte a été de 10 ± 1 % en volume. L'humidité relative dans l'enceinte a été maintenue à 65 ± 5 % par un diffuseur d'humidité. Bien que la concentration en CO₂ ainsi que l'HR dans l'enceinte ne respectent pas les normes actuelles de carbonatation [XP P18-458, 2008] [NF EN 14630, 2007], les résultats peuvent être utilisés de façon comparative.

Des disques de mortier de 80 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur ont été prélevés par sciage à l'âge de 90 jours. Avant de sécher les disques dans une étuve ventilée à 45 ± 3 °C pendant 14 jours, leurs sections ont été recouvertes d'aluminium adhésif afin d'assurer une diffusion radiale du CO₂. Pour chaque formulation de

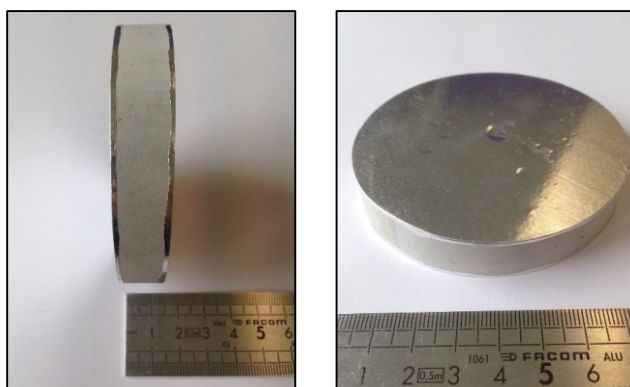


Figure III.32 : Photographie des échantillons de mortier pour la carbonatation accélérée.

mortier, 1 disque a été sorti de la cellule, fendu sous presse puis pulvérisé de phénolphtaléine à différentes échéances allant jusqu'à 228 jours.

III.6. Synthèse du programme expérimental

Une synthèse sur les différents protocoles mis en place pour chaque matériau cimentaire est donnée dans cette partie à titre récapitulatif.

- Protocoles concernant le ciment et la fine recyclée.

Tableau III.9 : Protocoles concernant le ciment et la fine recyclée.

Essais	Échantillon préparé	Conservation	Échantillon testé
Granulométrie Laser			Poudre ≈ 10 g
Surface spécifique Blaine			Poudre ≈ 10 g
Masse volumique			Poudre ≈ 10 g
ATG *	Poudre Pastille	Sac étanche à 20 ± 5 °C	Poudre ≈ 100 mg
BET			Poudre ≈ 5 g
DRX	Poudre ≈ 100 mg		
IRTF *	Poudre ≈ 100 mg		
Quantification des C-S-H par absorption de vapeur d'eau			Poudre ≈ 10 g
MEB	Poudre Lamelle de pâte Pastille		Poudre ≈ 1 g
Compacité	Poudre		Poudre ≈ 1 kg

*Une fois par mois



Figure III.33 : Photographies et détails de certains essais réalisés sur FPO et le ciment CEM I 52,5 N.

- Protocoles concernant les mortiers

Tableau III.10 : Protocoles concernant les mortiers..

Essais	Échantillon préparé	Conservation	Échantillon testé
Résistance à la compression			3 prismes **
Porosimétrie à l'eau	Prismes de mortier 4x4x16 cm	Dans l'eau à 20 ± 2 °C	3 cubes ** ≈ 4 cm
ATG *			Poudre ≈ 100 mg
Calorimétrie semi-adiabatique	Cylindres de mortier 9x14 cm	Endogène	1 cylindre **
Carbonatation accélérée	Cylindres de mortier 80x15 mm	Endogène	1 cylindre **

* Traitement par cryosublimation

** Pour chaque échéance

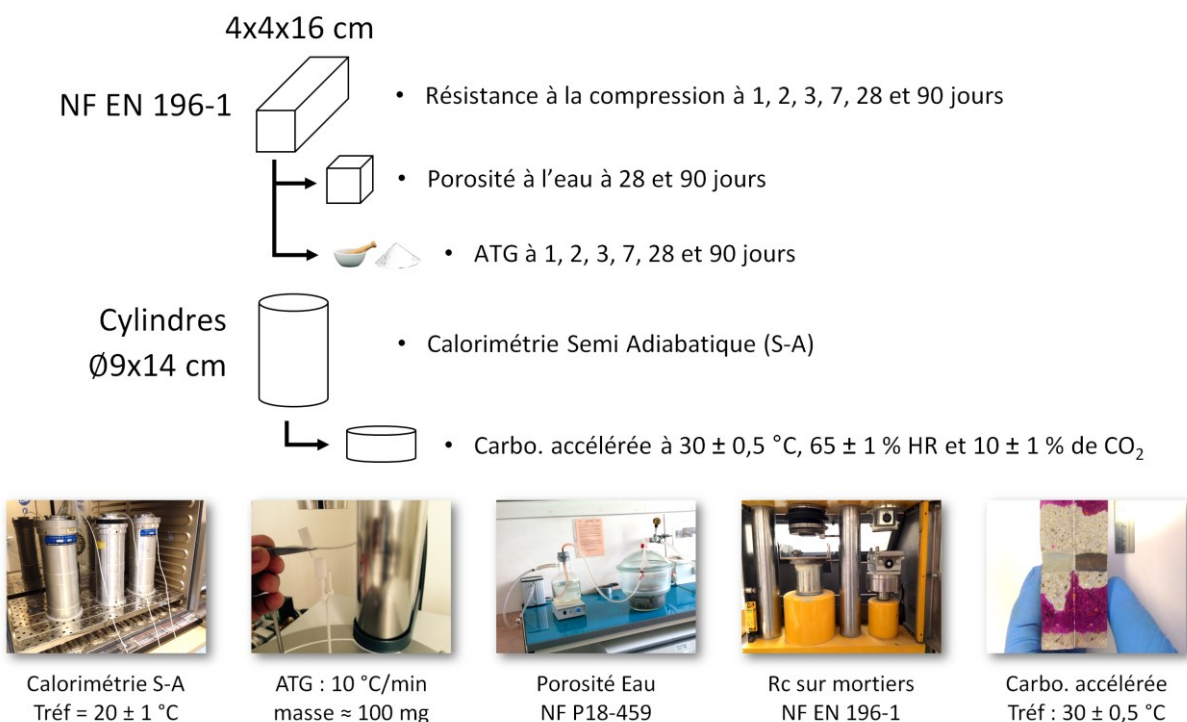


Figure III.34 : Photographies et détails des essais réalisés sur les mortiers.

- Protocoles concernant les pâtes de ciment équivalentes

Tableau III.11 : Protocoles concernant les pâtes de ciment équivalentes.

Essais	Échantillon préparé	Conservation	Échantillon testé
Calorimétrie semi-adiabatique	Cylindres de pâte 9x14 cm	Endogène	1 cylindre
Porosimétrie à l'eau		Dans l'eau à 20 ± 2 °C Endogène	3 cubes ** ≈ 4 cm
Isotherme de sorption	Cylindres de pâte 33x70 mm en rotation pendant 6h	28 ou 90 jours en condition endogène puis dans une étuve à 40 °C et HR 10 % jusqu'à stabilisation de la masse	Fragments ≈ 5 mm et ≈ 5 g
Isotherme de désorption		28 ou 90 jours en condition endogène puis dans l'eau sous vide pendant 2 jours	Fragments ≈ 5 mm et ≈ 5 g
IRTF *		Diverses ambiances (HR et T°) à diverses échéances	Poudre ** ≈ 50 mg
ATG *			Poudre ** ≈ 100 mg

* *Traitement par cryosublimation*

** *Pour chaque échéance*

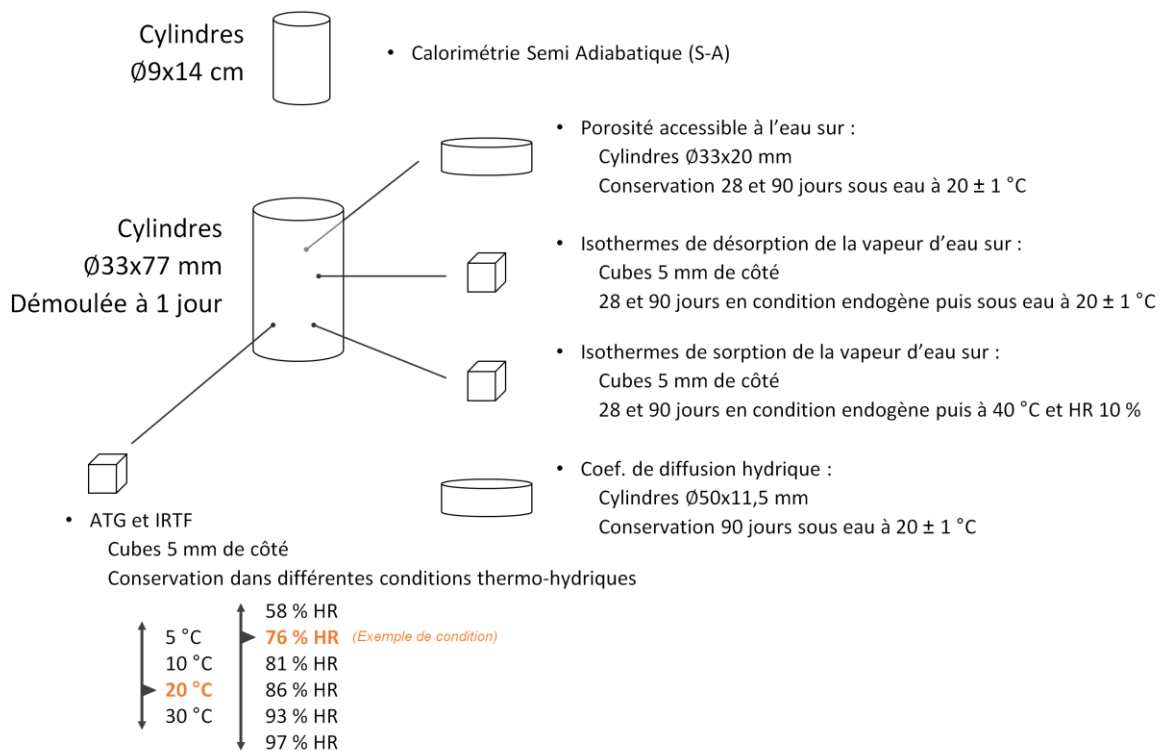
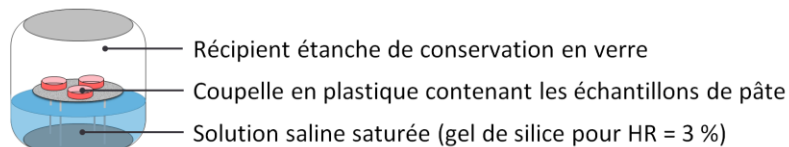
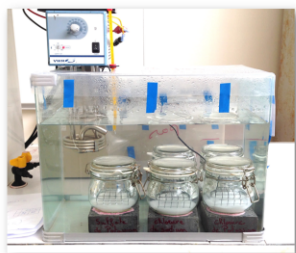


Figure III.35 : Schéma des essais réalisés sur les pâtes de ciment.

Solutions salines ou gel de silice pour maintenir HR constante
 Bains thermostatés pour maintenir T° constante : 5, 10, 20 et 30 °C



- Mesure d'isothermes de désorption à 20 ± 1 °C
- Suivi de l'évolution de la teneur en Portlandite (ex : % HR à 20 °C)
- Mesure du coefficient de diffusion hydrique à 20 ± 1 °C
- Mesure de la teneur en C-S-H (20 °C)

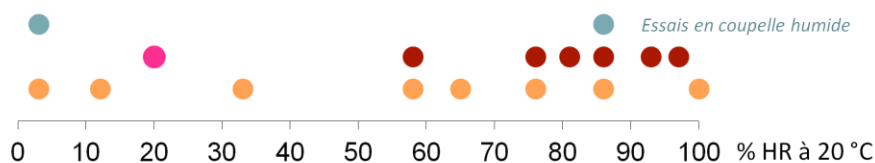


Figure III.36 : Détail sur le maintien des conditions thermo-hydrrique.

III.7. Conclusion

Des mortiers et des pâtes de ciment équivalentes, avec des substitutions du ciment par une fine issue du recyclage d'une pâte de ciment durcie créée en laboratoire, ont été réalisés.

La fine issue du broyage d'une pâte de ciment durcie ($E/C = 0,3$) a été caractérisée et ses propriétés ont été comparées aux propriétés du ciment CEM I 52,5 N. Une teneur en phase anhydre de 24 % a été identifiée. Cependant, cette phase anhydre ne possède pas les mêmes proportions de C_3S , C_2S , C_4AF , C_3A et gypse qu'un clinker de ciment Portland. Cela va engendrer des modifications dans le processus l'hydratation.

Les compositions de mortiers et pâtes de ciment ont donc été caractérisées via un suivi de leur hydratation et de leur microstructure puis comparées à une référence composée uniquement de ciment CEM I 52,5 N.

De plus, une nouvelle méthode de quantification de la Portlandite a été mise en place dans ce chapitre à partir de résultats d'IRTF (§ III.5.3.4 p.79). Cette méthode, plus rapide que la quantification par ATG de la Portlandite, a permis un gain de temps considérable au vu du nombre d'échantillons testés.

Chapitre IV. Résultats et analyses

IV.1. Introduction

Dans ce deuxième chapitre de l'étude expérimentale sont introduits et analysés les différents résultats des essais menés sur les mortiers et sur les pâtes de ciment équivalentes. Ce chapitre s'intéresse, dans un premier temps, à l'influence des hydrates et du clinker anhydre de FPO sur les propriétés de ces deux types de matériaux cimentaires et, dans un deuxième temps, à l'influence de la température (T°) et de l'humidité relative (HR) ambiantes sur l'hydratation des pâtes de ciment.

IV.2. Rôle des hydrates et du clinker anhydre de FPO

Dans le chapitre III (§ III.2.2.3 p.61), les différentes phases présentes dans FPO, et plus particulièrement la teneur en phase anhydre, ont été mises en évidence. Les paragraphes suivants permettent de définir le rôle des phases d'hydrates et anhydres de FPO sur : l'état frais, les cinétiques d'hydratation, l'évolution de la microstructure, les propriétés mécaniques et les cinétiques de carbonatation accélérée.

IV.2.1. Influence de FPO sur l'état frais des mortiers

La consistance des différents mortiers de cette étude (Tableau III.4) a été déterminée par l'affaissement au mini-cône (§ III.5.1 p.74).

La Figure IV.1 donne les résultats d'affaissement au mini-cône en fonction de la composition des mortiers. D'après ces résultats, les affaissements, des différentes compositions, juste après malaxage (§ III.4 p.70), sont quasiment identiques et de l'ordre de $5,3 \pm 0,4$ cm, cela sans recourir à un adjuvant. Cela s'explique notamment par la faible différence de granularité entre FPO et le ciment (Figure III.5). En effet, lorsqu'une quantité donnée d'addition minérale

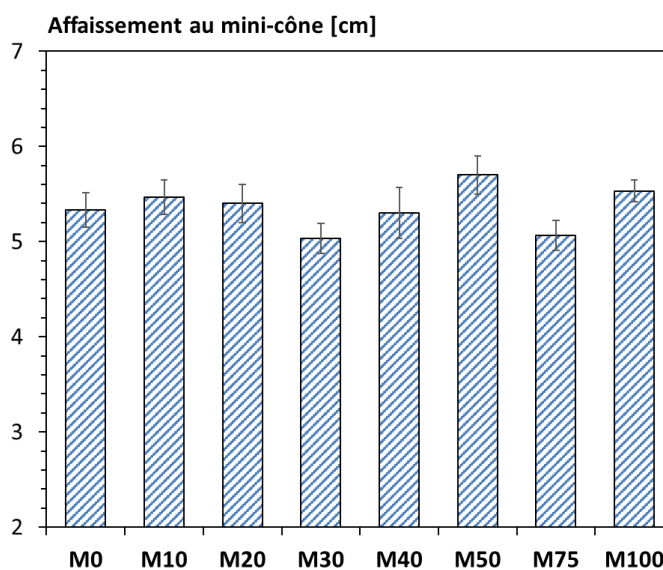


Figure IV.1 : Affaissements des huit mortiers.

vient remplacer un même volume de ciment dans un mortier, la structure granulaire du mélange se trouve modifiée. Dans notre cas, la surface des grains par unité de volume est sensiblement la même pour le ciment et FPO. La substitution d'un volume de ciment par le même volume de FPO ne modifie alors pas significativement la surface à mouiller. Il n'y a donc pas de modification significative de la consistance. Afin de valider ce résultat, la compacité du ciment CEM I 52,5 N et de FPO a été calculée d'après l'essai de « demande en eau » (§ III.5.2 p.74). Le *Tableau IV.1* présente les résultats moyens issus de 3 essais de compacité. Le faible écart de compacité entre le ciment CEM I 52,5 N et FPO confirme le résultat précédent sur la consistance. Les paramètres des différents mortiers et pâtes de ciment ne devraient donc pas être influencés par la granularité de FPO. Seule l'hydratation du ciment CEM I 52,5 N et de FPO influencerait sur les paramètres telle que la microstructure.

Tableau IV.1 : Compacité de FPO et du ciment CEM I 52,5 N.

	CEM I 52,5 N	FPO
Compacité [-]	$0,578 \pm 4,0 \times 10^{-4}$	$0,576 \pm 7,1 \times 10^{-4}$

IV.2.2. Cinétiques d'hydratation

Afin de mesurer l'influence de FPO sur l'hydratation du clinker dans les mortiers, deux méthodes de mesures ont été menées : (1) la chaleur d'hydratation sur mortiers ; (2) la quantité de Portlandite créée dans les mortiers et les pâtes de ciment.

IV.2.2.1. Chaleur d'hydratation des mortiers

Le dégagement de chaleur des mortiers a été mesuré à partir d'essais de calorimétrie semi-adiabatique (§ III.5.3.1 p.74). La *Figure IV.2* donne les courbes de température au cœur des mortiers en fonction du temps, pour une température de référence (initiale) de 20 ± 1 °C. Une température élevée est signe d'une forte réaction d'hydratation, se traduisant par une importante quantité d'hydrates formés. D'après ces courbes, il n'y a pas de changement dans la cinétique d'hydratation du clinker (pente de montée en température identique) pour les mortiers avec une substitution par FPO du ciment allant de 0 jusqu'à 50 % et ce pendant les 10 premières heures. Au-delà de ces 50 %, la vitesse de montée en température diminue quand le taux de substitution augmente. L'hydratation semble alors être contrôlée par un processus de diffusion. En effet, une forte teneur initiale en phases hydratées réduit les échanges ioniques, ce qui se caractérise par une diminution de la vitesse de montée en température [Darquennes, 2009]. Les phases anhydres de FPO, souvent partiellement ou totalement enrobées par les phases hydratées, sont donc moins faciles à hydrater que les phases du clinker du ciment. Ce résultat contredit l'analyse de Nelfia [Oksri-Nelfia, 2015], qui constate l'accélération du processus d'hydratation en présence des fines recyclées et l'attribue au ciment anhydre encore présent dans les fines. Dans le

cas de ses travaux, c'est probablement le filler calcaire issu du broyage des granulats calcaires (présent à plus de 76 % dans la fine issue d'un béton et plus de 40 % dans la fine issue de granulats recyclés) qui est à l'origine des observations réalisées. En effet, le filler calcaire est connu comme étant un accélérateur de l'hydratation du ciment en créant des sites de nucléation propices au développement des hydrates [Bonavetti et al., 2003][Kadri et al., 2009].

Le mortier M100 présente la plus faible température (23,2 °C), donc la plus faible réaction d'hydratation, car il contient très peu de clinker ; ce dernier n'étant présent que dans la phase anhydre résiduelle. La *Figure IV.4* donne les températures maximales atteintes par les mortiers lors de l'essai de calorimétrie en fonction de la quantité de clinker total (clinker du ciment CEM I 52,5 N + clinker de FPO) et le temps pour atteindre cette température maximale. On remarque que les températures maximales atteintes augmentent linéairement avec la teneur totale en clinker. Néanmoins, l'ordonnée à l'origine de cette fonction linéaire (16,4 °C) ne correspond pas à la valeur physique qui devrait être la température de référence (initiale) de 20 °C. Les hydrates présents initialement dans les mortiers, dus à la présence de FPO, viennent donc modifier l'activité du clinker de FPO. De son côté, le temps pour atteindre la température maximale suivant une tendance parabolique (*Figure IV.4*). Moins il y a de ciment à hydrater, plus le temps pour atteindre la température maximale diminue. Le temps plus long observé pour M100 pourrait correspondre à la durée de diffusion de l'eau à travers les hydrates avant d'atteindre la phase anhydre de FPO. On observe un temps minimum pour le mortier M30. L'eau arrive donc à hydrater la phase anhydre de FPO, mais avec un temps pour atteindre la température maximale plus long que pour le clinker du ciment.

La *Figure IV.3* donne l'évolution de la chaleur d'hydratation par gramme de liant en fonction du temps d'après l'Équation III.12 pour les huit mortiers. Les résultats montrent que FPO ne modifie pas l'allure de l'hydratation. Dans le *Tableau III.4*, les quantités finales de chaleur d'hydratation sont données. En rapportant la chaleur d'hydratation finale de M100 à celle de M0, une phase réactive de 23 % est mise en évidence. Le ciment anhydre présent dans FPO à hauteur de 24 % (§ III.2.2.3 p.61) réagit donc, d'après les résultats de calorimétrie, presque intégralement avec l'eau (à 1 % près).

Tableau IV.2 : Quantité de chaleur mesurée en fin d'essais de calorimétrie semi-adiabatique.

	M0	M10	M20	M30	M40	M50	M75	M100
$Q_{\text{final}} [\text{J.g}^{-1}]$	179,13	163,69	161,20	144,07	127,71	114,55	78,63	41,70

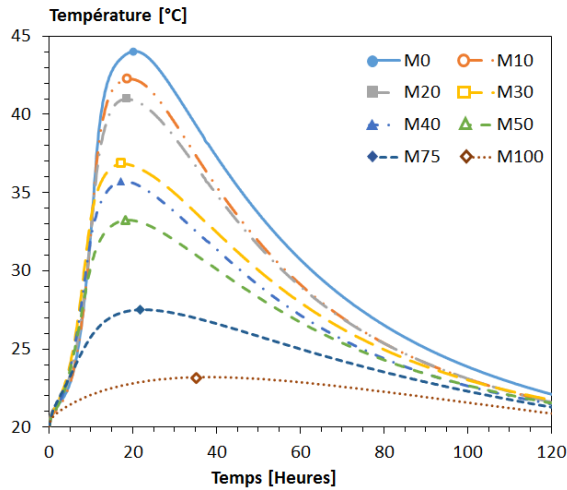


Figure IV.2 : Courbes de température des mortiers en fonction du temps obtenues à partir de calorimétries semi-adiabatiques réalisées à une température initiale de 20 ± 1 °C ; les températures maximales sont représentées par les points sur les courbes.

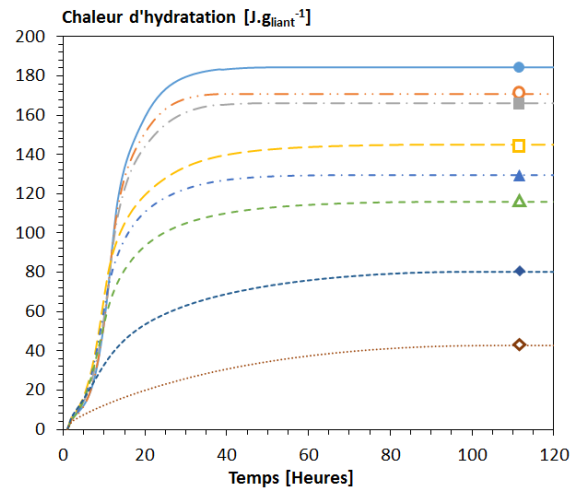


Figure IV.3 : Courbes de chaleur d'hydratation des mortiers par gramme de liant en fonction du temps obtenues à partir de calorimétries semi-adiabatiques réalisées à une température initiale de 20 ± 1 °C.

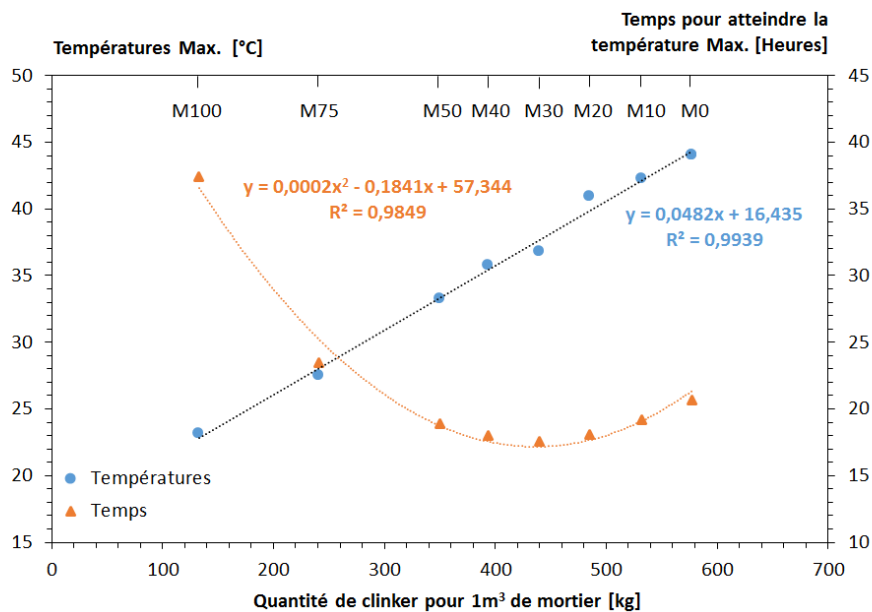


Figure IV.4 : Températures maximales atteintes par les mortiers en fonction de la quantité de clinker et le temps pour atteindre ces températures maximales en fonction de la quantité de clinker.

IV.2.2.2. Quantité de Portlandite par ATG

Les résultats des suivis de la quantité de Portlandite produite dans les mortiers (Figure IV.5) et les pâtes équivalentes (Figure IV.6), en fonction de la durée de cure dans l'eau à 20 ± 1 °C, sont obtenus à partir d'essais ATG réalisés sur des poudres de masse variant entre 100 et 200 mg (§ III.5.3.2 p.76). Les poudres ont été prélevées à différents âges (1, 2, 3, 7, 28 et 90 jours) sur des éprouvettes de mortier 4X4X16 cm ainsi que sur des cylindres de pâte de 3 cm de diamètre et 6 cm de hauteur (§ III.4 p.70). La quantité de Portlandite produite est calculée en soustrayant à la quantité totale mesurée les

quantités initiales de Portlandite présentes dans le ciment Portland (*Tableau III.3*) et dans FPO, elles-mêmes mesurées par ATG (*Tableau III.3*).

D'après les *Figure IV.5* et *Figure IV.6*, la quantité de Portlandite formée est d'autant plus importante que la teneur en FPO est faible. En effet, plus le taux de substitution du ciment par FPO est élevé, moins le matériau (mortier ou pâte) contient de clinker, ce qui réduit l'hydratation et diminue par conséquent la formation de Portlandite. Toutefois, pour des substitution allant de 0 à 75 %, la quantité de Portlandite mesurée correspond aux valeurs de la littérature [Younsi et al., 2013] obtenues sur des matériaux aux ciments composés formulés selon les prescriptions de la norme NF EN 206-1 [NF EN 206-1, 2004]. Par ailleurs, en rapportant la quantité de Portlandite dans les mortiers à la quantité de Portlandite dans les pâtes équivalentes, la valeur du volume de pâte dans les mortiers ($V_p = 0,46 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$) est retrouvée. Ce constat est prévisible dans la mesure où le sable des mortiers est inerte et ne contribue donc pas à l'hydratation. Il est alors possible de déduire la teneur en hydrates des mortiers à partir d'essais sur leurs pâtes équivalentes.

Pour les substitutions du ciment par FPO allant de 0 à 75 %, les quantités de Portlandite produites semblent en accord avec les courbes de calorimétrie (*Figure IV.3*). Cependant, M100 ne présente aucune quantité de Portlandite produite au cours de son hydratation malgré un dégagement de chaleur de 41,7 Joule par gramme de liant donc par gramme de FPO (*Tableau IV.2*). La teneur en Portlandite mesurée sur M100 est la teneur initialement présente dans FPO. Cela ne signifie pas nécessairement que le clinker présent dans FPO ne produit pas de Portlandite. En effet, lorsque FPO est mélangé avec de l'eau, la Portlandite initiale peut être dissoute par lixiviation [Adenot, 1992][Carde, 1996] [Baroghel-Bouny et al., 2004]. Mais, grâce à son hydratation, la phase anhydre de FPO pourrait produire une nouvelle Portlandite qui compenserait celle dissoute. Une simulation numérique à l'aide de CEMHYD3D est présentée dans le *Chapitre V* (p.117) pour essayer de confirmer cette hypothèse.

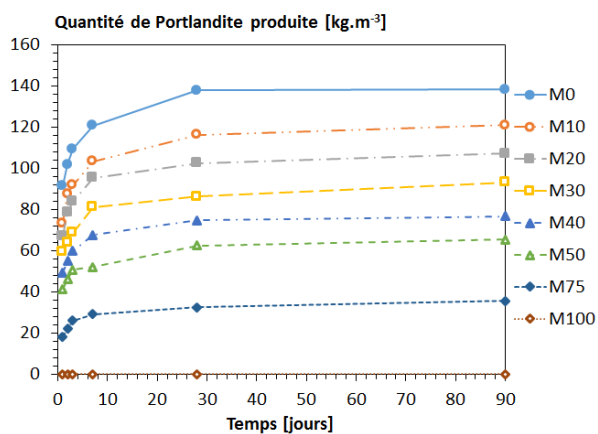


Figure IV.5 : Quantité de Portlandite produite dans les mortiers en fonction de la durée de cure sous eau à $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

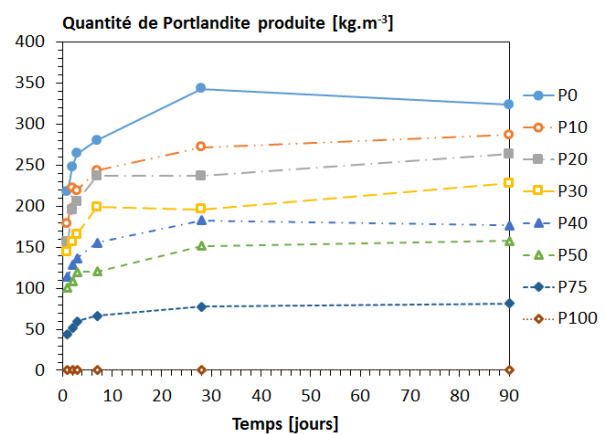


Figure IV.6 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment équivalentes en fonction de la durée de cure sous eau à $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV.2.2.3. Quantité de Portlandite par IRTF

La quantité de Portlandite présente dans les mortiers et pâtes a également été calculée à partir des spectres IRTF d'après la méthode proposée dans le *Chapitre III* (§ III.5.3.4 p.79). Ce paragraphe a pour objectif de valider cette nouvelle méthode de quantification de la Portlandite présente dans les mortiers et dans les pâtes de ciment.

Les points présents sur la *Figure IV.9* permettent de comparer les valeurs des teneurs en Portlandite obtenues sur mortiers et sur pâtes de ciment par les méthodes ATG (*Équation II.11*) et IRTF (*Équation III.15*) pour 115 échantillons testés à l'IRTF et à l'ATG (ciment CEM I 52,5 N, FPO, mortiers et pâtes de ciment). les *Figure IV.7* et *Figure IV.8* reprennent ces valeurs, respectivement pour les mortiers et les pâtes équivalentes. Des coefficients de corrélation R^2 très satisfaisants de 0,979 et 0,985, respectivement pour les mortiers et les pâtes, ont été trouvés. Le coefficient de corrélation plus faible des mortiers peut être expliqué par un volume élémentaire représentatif (VER) trop petit dû à la quantité importante de sable dans l'échantillon. Ce problème de VER au niveau des mortiers a déjà été relevé dans la littérature [Baroghel-Bouny, 1994][Bur, 2012].

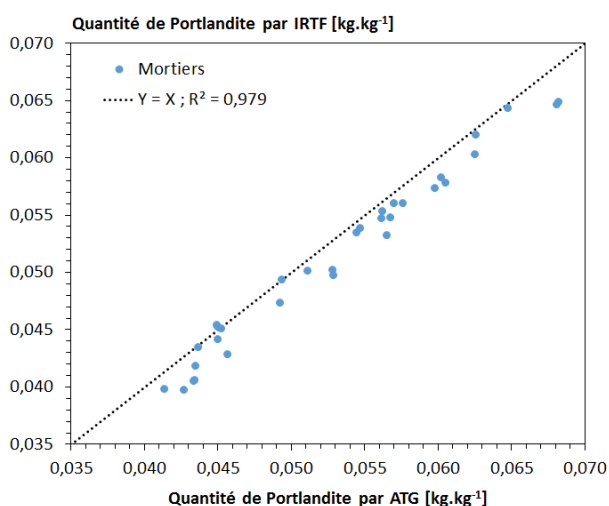


Figure IV.7 : Quantité de Portlandite calculée par IRTF dans les mortiers en fonction de la quantité de Portlandite calculée par ATG.

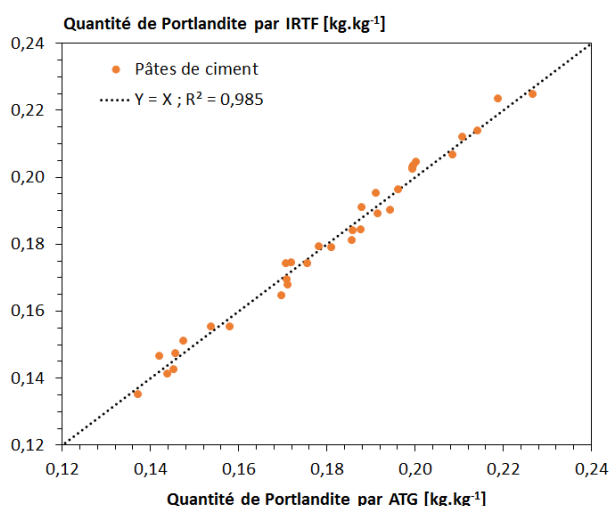


Figure IV.8 : Quantité de Portlandite calculée par IRTF dans les pâtes de ciment équivalentes en fonction de la quantité de Portlandite calculée par ATG.

Les principales conclusions quant à l'utilisation de l'IRTF pour quantifier la Portlandite sont :

- l'analyse IRTF sur un échantillon broyé a permis de détecter la présence de la Portlandite via un pic sur le spectre ;
- les mesures IRTF ont montré que la quantification de la Portlandite est possible en utilisant une simple intégration sur une plage de longueur d'onde donnée (§ III.5.3.4) ;
- un coefficient de corrélation R^2 de 0,9989 a été obtenu entre les quantités de Portlandite calculées par ATG et IRTF sur un ensemble de 115 échantillons ;

- une meilleure corrélation constatée pour les pâtes de ciment par rapport aux mortiers ;
- la quantification par IRTF semble sous-estimer la teneur en Portlandite dans les mortiers du fait d'une quantité importante de sable qui vient masquer le signal.

Les résultats obtenus dans cette étude semblent montrer qu'il est possible de quantifier la Portlandite en utilisant l'IRTF uniquement par intégration entre 3625 et 3655 cm^{-1} du spectre (Équation III.15) (§ III.5.3.4 p.79). Le Tableau IV.3 donne les avantages et inconvénients de l'ATG et de l'IRTF pour la quantification de la Portlandite.

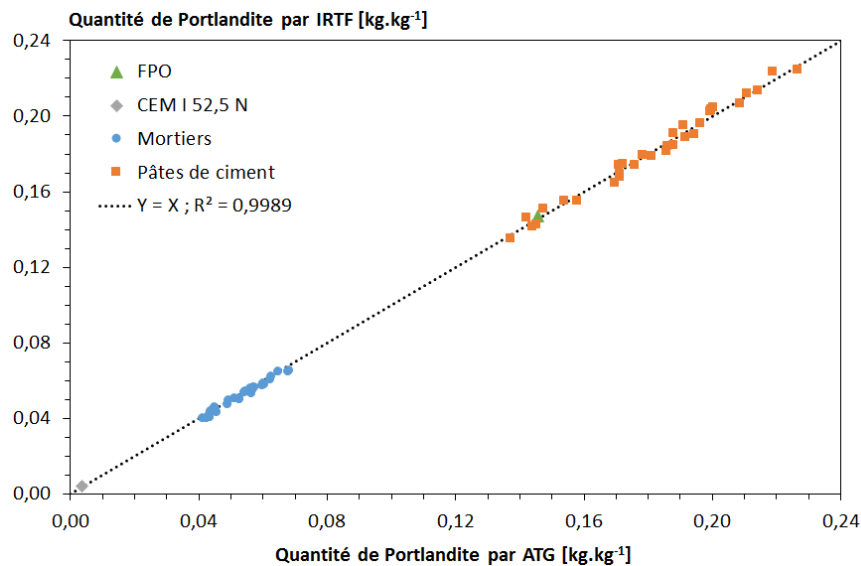


Figure IV.9 : Quantité de Portlandite calculée par l'IRTF en fonction de la quantité de Portlandite calculée par ATG sur un ensemble de 115 échantillons (FPO, CEM I 52,5 N, Mortiers et pâtes de ciment).

Tableau IV.3 : Inconvénients et avantages de l'ATG et de l'IRTF pour la quantification de la Portlandite.

	ATG (§ III.5.3.2 p.76)	IRTF (§ III.5.3.4 p.79)
Inconvénients	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de l'essai (plusieurs heures) • Essai destructif • Prix du creuset • Choix d'une plage de température • Méthode de calcul : Dérivée ou tangente 	<ul style="list-style-type: none"> • Volume de l'échantillon • Etalonnage de l'appareil
Avantages	<ul style="list-style-type: none"> • Très courant dans la littérature • Précision de la mesure (< 0,1 μg) 	<ul style="list-style-type: none"> • Rapidité de l'essai (quelques minutes) • Essai non destructif

IV.2.3. Evolution de la microstructure des mortiers et des pâtes équivalentes

Les microstructures des mortiers et des pâtes équivalentes ont été analysées par des essais de porosité accessible à l'eau et par la détermination des isothermes de sorption et de désorption de la vapeur

d'eau. Les résultats de ces essais sont présentés dans les paragraphes suivants.

IV.2.3.1. Porosité accessible à l'eau

Les porosités accessibles à l'eau des mortiers (*Figure IV.10*) et pâtes équivalentes (*Figure IV.11*) ont été mesurées respectivement sur des échantillons cubiques 4X4X4 cm et des cylindres de 3 cm de diamètre et 2 cm de hauteur, après 28 et 90 jours de conservation dans l'eau à 20 ± 1 °C (§ III.5.4.1 p.83).

Les résultats des *Figure IV.10* et *Figure IV.11* montrent que la porosité totale augmente linéairement avec le taux de substitution du ciment par FPO. Cela corrobore les résultats précédents (§ IV.2.2 p.92). En effet, plus la teneur en FPO dans le matériau cimentaire est importante, moins il contient de clinker, ce qui réduit la quantité de produits d'hydratation et conduit ainsi à une forte porosité. Les valeurs de porosité mesurées ici sont du même ordre de grandeur que les résultats de la littérature [Hamami, 2009]. On remarque par ailleurs que la porosité mesurée à 90 jours est plus faible qu'à 28 jours, ce qui s'explique par la réaction d'hydratation qui a continué de colmater la porosité avec des hydrates supplémentaires. La porosité n'évolue plus une fois que le matériau a atteint son degré d'hydratation ultime (en conservation sous eau, donc en absence de séchage et de carbonatation). Enfin, en comparant les résultats sur mortiers aux résultats sur pâtes, et en procédant de la même manière que pour les résultats d'ATG, le rapport de la porosité des mortiers à la porosité des pâtes équivalentes donne la valeur du volume de pâte dans les mortiers. Cela est encore une fois prévisible car la porosité du sable ainsi que le volume des auréoles de transition (ou ITZ) [Garboczi et al., 1996] sont trop faibles pour affecter la porosité totale du mortier. Il est donc possible de déduire la porosité totale des mortiers à partir de mesures sur pâtes équivalentes.

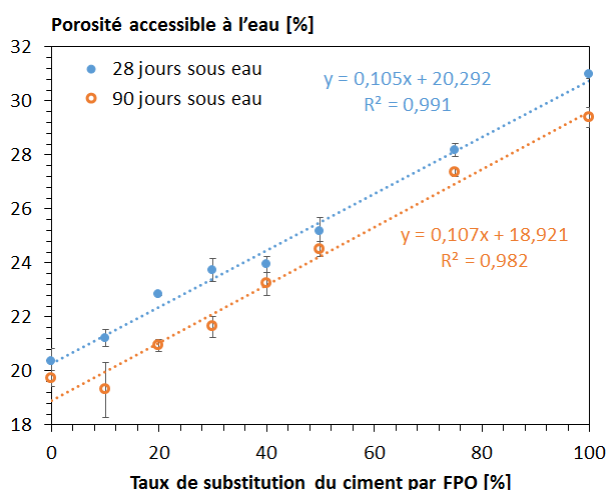


Figure IV.10 : Porosité accessible à l'eau mesurée à 28 et 90 jours sur des échantillons de mortier conservés dans l'eau à 20 ± 1 °C

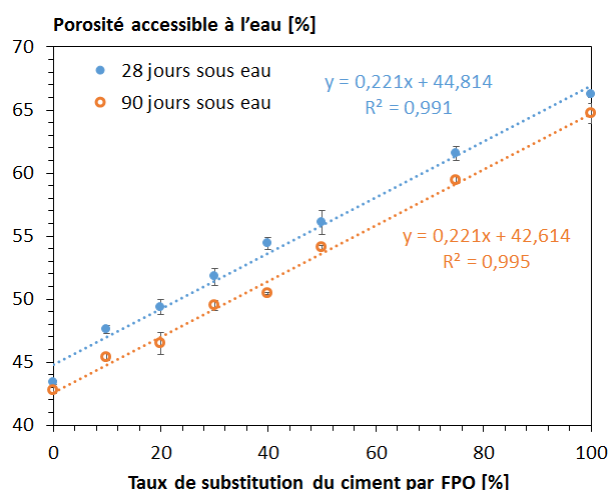


Figure IV.11 : Porosités accessible à l'eau mesurée à 28 et 90 jours sur des échantillons de pâte équivalente conservés dans l'eau à 20 ± 1 °C

IV.2.3.2. Isothermes de sorption et de désorption de la vapeur d'eau

L'analyse des courbes de sorption et de désorption permet la détermination, non seulement des caractéristiques hydriques (telle que le degré de saturation en eau à une HR donnée), mais aussi des caractéristiques texturales (telle que la porosité).

Afin de prendre en compte la cinétique du processus de désorption et de sorption, des échéances importantes (plusieurs mois) ont été nécessaires pour obtenir les points d'équilibre. Les isothermes de désorption et de sorption de vapeur d'eau obtenues expérimentalement au cours des essais décrits dans le *Chapitre III* (§ III.5.4.2 p.84) sont données pour chacune des formulations de pâte de ciment dans la *Figure IV.12*. Elles ont été mesurées à 20 ± 1 °C sur des cubes de 5 mm de côté conservés 28 et 90 jours sous l'eau à 20 ± 1 °C (§ III.5.4.2 p.84). À la fin de l'essai, l'échantillon de pâte est considéré sec lorsqu'il est en équilibre hygrométrique à 3 % HR et à une température de 20 ± 1 °C.

Pour certaines pâtes, les valeurs expérimentales ne concordent pas pour l'HR de 100 %. Ceci est dû à l'utilisation de plusieurs échantillons pour la réalisation des courbes. En effet, un échantillon différent a été utilisé pour chaque HR afin de réduire le temps de manipulation. Les écarts mesurés pour l'HR de 100 % sont identiques à 28 et 90 jours, ce qui confirme la validité des mesures et leur représentativité vis-à-vis du matériau. Entre 28 et 90 jours, plus la teneur en FPO est grande, plus les courbes de sorption et de désorption se rapprochent. Les courbes de sorption sont quant à elles quasi-identiques entre 28 et 90 jours. Théoriquement, pour 100 % d'humidité relative en désorption, le matériau, initialement saturé, devrait voir son degré de saturation maintenu à 1. De nombreux auteurs [Namouniara, 2015][Hamami, 2009][Baroghel-Bouny, 1994] ont tendance à utiliser ce point théorique (100 % HR ; $S_r = 1$) dans leurs courbes de désorptions ou simplement en utilisant la teneur en eau liquide en fonction de l'humidité relative au lieu du degré de saturation [Issaadi et al., 2015] [Rougelot et al., 2009][Aït-Mokhtar et al., 2013]. Pour l'ensemble de nos mesures, nous obtenons pour 100 % HR un degré de saturation inférieur à 1. L'HR qui règne au-dessus d'un volume d'eau dans un volume clos ne semble donc pas être de 100 % au vu des degrés de saturation expérimentaux à 100 % HR.

Au cours des essais, un phénomène d'hystérésis est observé (courbes de désorption et de sorption différentes *Figure IV.12*). Cette hystérésis est observée pour l'ensemble des formulations. Ce résultat est cohérent avec les courbes de pâtes de ciment déjà publiées dans la littérature [Baroghel-Bouny, 1994].

Pour les pâtes de ciment, à une humidité relative donnée, la structure porale la plus grossière est celle de la pâte dont le degré de saturation est le plus faible [Baroghel-Bouny, 1994]. P0 présente donc la distribution porale la plus fine tandis que P100 présente la plus grossière (*Figure IV.12*). Selon les

isothermes que nous obtenons, la finesse de la microstructure des pâtes est d'autant plus importante que la teneur en FPO est faible.

À la lumière de ces résultats, il est possible de conclure que plus la teneur en FPO dans la pâte est importante, moins la pâte produit d'hydrates (§ IV.2.2.2 p.94), ce qui augmente sa porosité totale (§ IV.2.3.1 p.98), engendre une microstructure plus grossière et augmente ainsi le coefficient de diffusion hydrique (§ IV.2.3.3 p.104). Cela a été vérifié par un suivi des masses de cubes de 5 mm de côté, lors de la mesure des isothermes (un exemple de courbes de perte de masse à 20 ± 1 °C et 3 % HR est montrée sur la *Figure IV.13*), qui a montré que plus la teneur en FPO augmente, plus la pâte sèche vite (échanges hydriques accentués).

D'après la classification de Brunauer [Brunauer et al., 1940], les isothermes présentées dans la *Figure IV.12* sont du type IV (convexité des courbes dans la zone des faibles HR et présence d'une boucle d'hystérésis). À partir des isothermes de désorption d'eau de type IV, il est possible d'accéder à la distribution des volumes de méso pores en fonction du rayon poreux par la méthode B.J.H [Barrett et al., 1951].

Le calcul est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption en admettant que :

- celle-ci représente l'équilibre de condensation capillaire et que le rayon du ménisque est donné par l'équation de Kelvin-Laplace ;
- les pores sont cylindriques ;
- les parois des pores sont tapissées d'une couche multimoléculaire d'eau dont l'épaisseur dépend de la pression relative d'équilibre.

L'équation de B.J.H. (*Équation IV.1*) donne le volume poreux (V_p) dû aux pores de rayon moyen (r_p) libérés de leur eau (entre les deux HR considérées) :

$$V_{p,n} = \left(\frac{r_{p,n}}{r_{k,n} - t_n} \right)^2 \left[\Delta V_n - \Delta t_n \cdot \sum_{i=1}^{n-1} \Delta A_{p,i} \left(1 - \frac{t_n}{r_{p,n}} \right) \right] \quad \text{Équation IV.1}$$

avec : ΔV_n [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] le volume de liquide désorbé dans la $n^{\text{ième}}$ étape de désorption ; t_n [nm] l'épaisseur de la couche multimoléculaire adsorbée ; Δt_n [nm] la différence entre deux HR de l'épaisseur de la couche multimoléculaire ; r_k [nm] le rayon de Kelvin (donné en fonction de HR par Kelvin-Laplace) ; r_p [nm] rayon poreux moyen ; ΔA_p [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$] la surface interne des pores supposés cylindriques et V_p [$\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$] le volume poreux cumulatif.

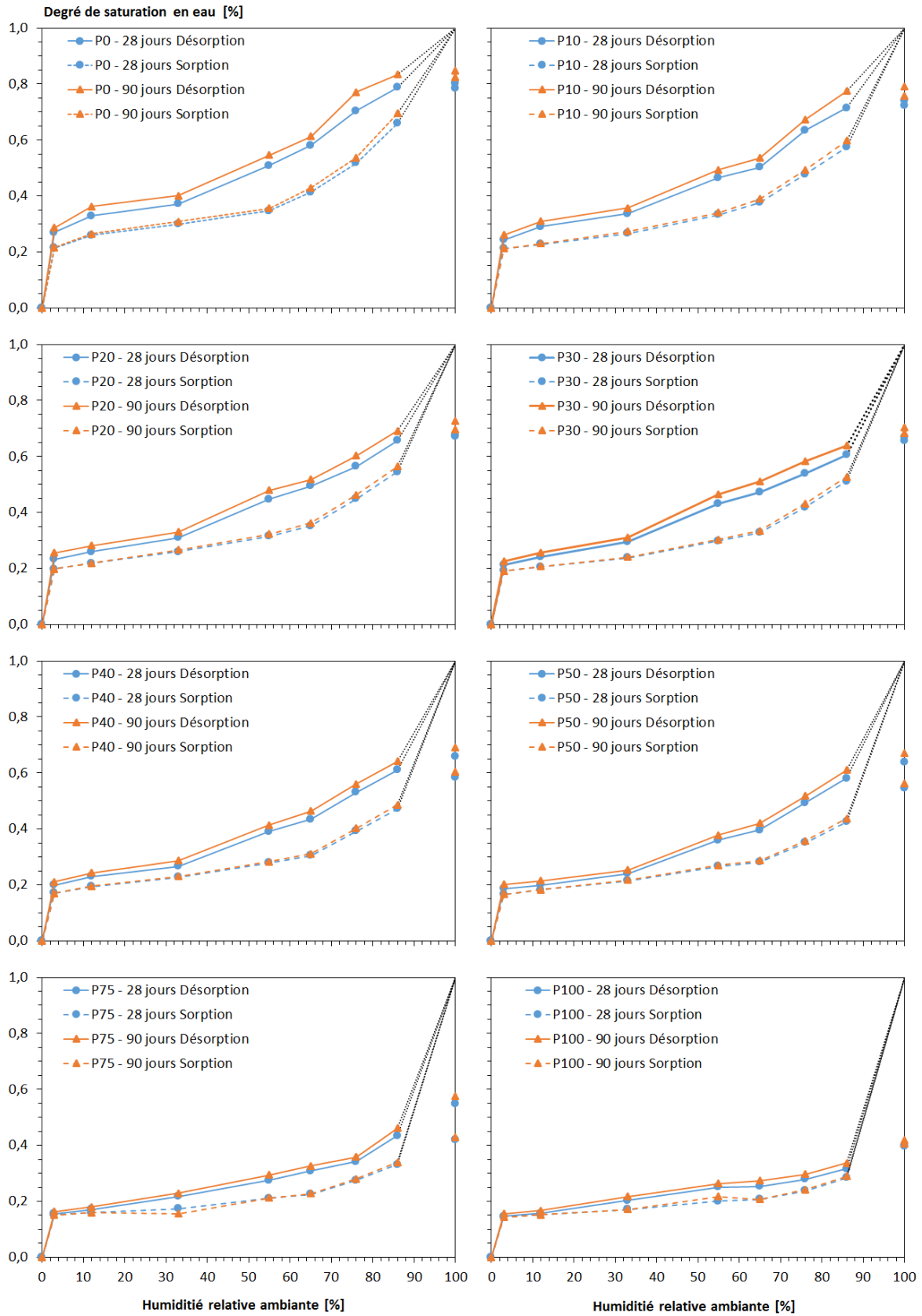


Figure IV.12 : Isothermes de sorption et de désorption des pâtes de ciment mesurées à 28 et 90 jours (degré de saturation en eau liquide en fonction de l'humidité relative).

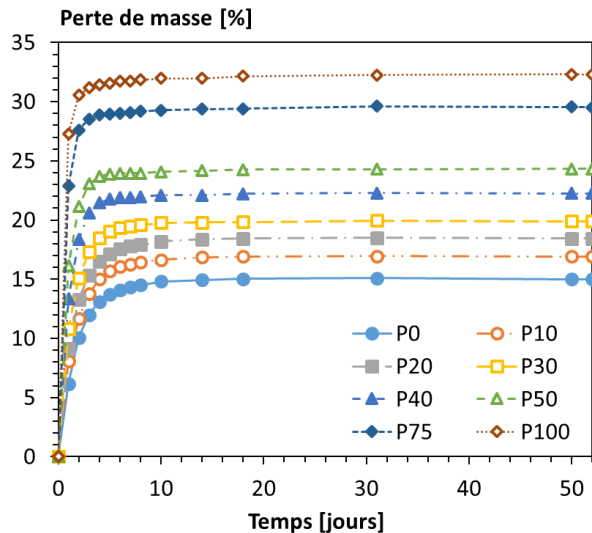


Figure IV.13 : Perte de masse des échantillons de pâte en fonction de la durée de séchage à une humidité relative ambiante de 3 %.

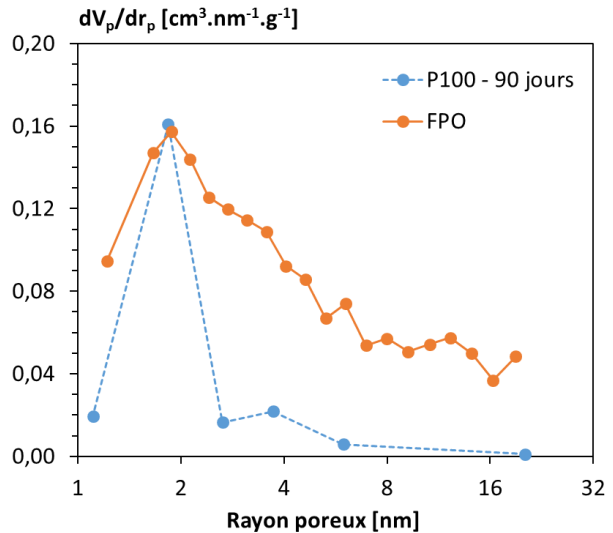


Figure IV.14 : Distribution volumique des pores déterminée par la méthode B.J.H., à partir des isothermes expérimentales de désorption de vapeur d'eau pour P100 à 90 jours et par la méthode BET pour FPO.

La Figure IV.15 donne les volumes des pores en fonction du rayon poreux pour les huit pâtes de ciment. Le volume de pores inférieurs à 2 nm ($< 20 \text{ \AA}$) augmente au cours du temps a fortiori de 28 à 90 jours pour les formulations à faible teneur en FPO. Alors que la porosité évolue entre 28 et 90 jours pour P0, la porosité pour les formulations avec une quantité importante de FPO semble stabilisée. Un pic est visible pour des rayons poreux compris entre 1,5 et 2 nm pour toutes les formulations. Ce mode poreux déterminé à partir de mesures de désorption, que citent de nombreux auteurs [Wittmann, 1976][Baroghel-Bouny, 1994][Uchikawa, 1988], correspond à la porosité interne aux d'hydrates et à la porosité située entre les feuillets de C-S-H.

Le volume total des pores compris entre 1 et 16 nm devient plus petit quand le taux de clinker diminue alors que la porosité totale augmente. De ce fait, des volumes de pores plus grossiers sont forcément présents dans les formulations contenant FPO.

Par ailleurs, notons qu'il y a disparition d'une famille de pores (vers 4 nm) au profit d'une seule famille de pores plus fin et cela plus la teneur en FPO augmente. Cette famille de pores, vers 4 nm, peut être due à l'hydratation du clinker du ciment qui vient créer de nouveaux C-S-H. Cependant ces nouveaux C-S-H ont une porosité interne plus élevée que celle de FPO due à une plus grande quantité d'eau dans le mortier ($E/C = 0,45$) que dans FPO ($E/C = 0,3$) [Bary et al., 2006][Plassais, 2004].

Sur la Figure IV.14, présente la distribution porale de FPO issue d'essai BET et celle de P100 issue de l'isotherme de désorption. Cette figure met en avant que la fine porosité, de 1 à 16 nm, de P100 provient de FPO présente à 100 %

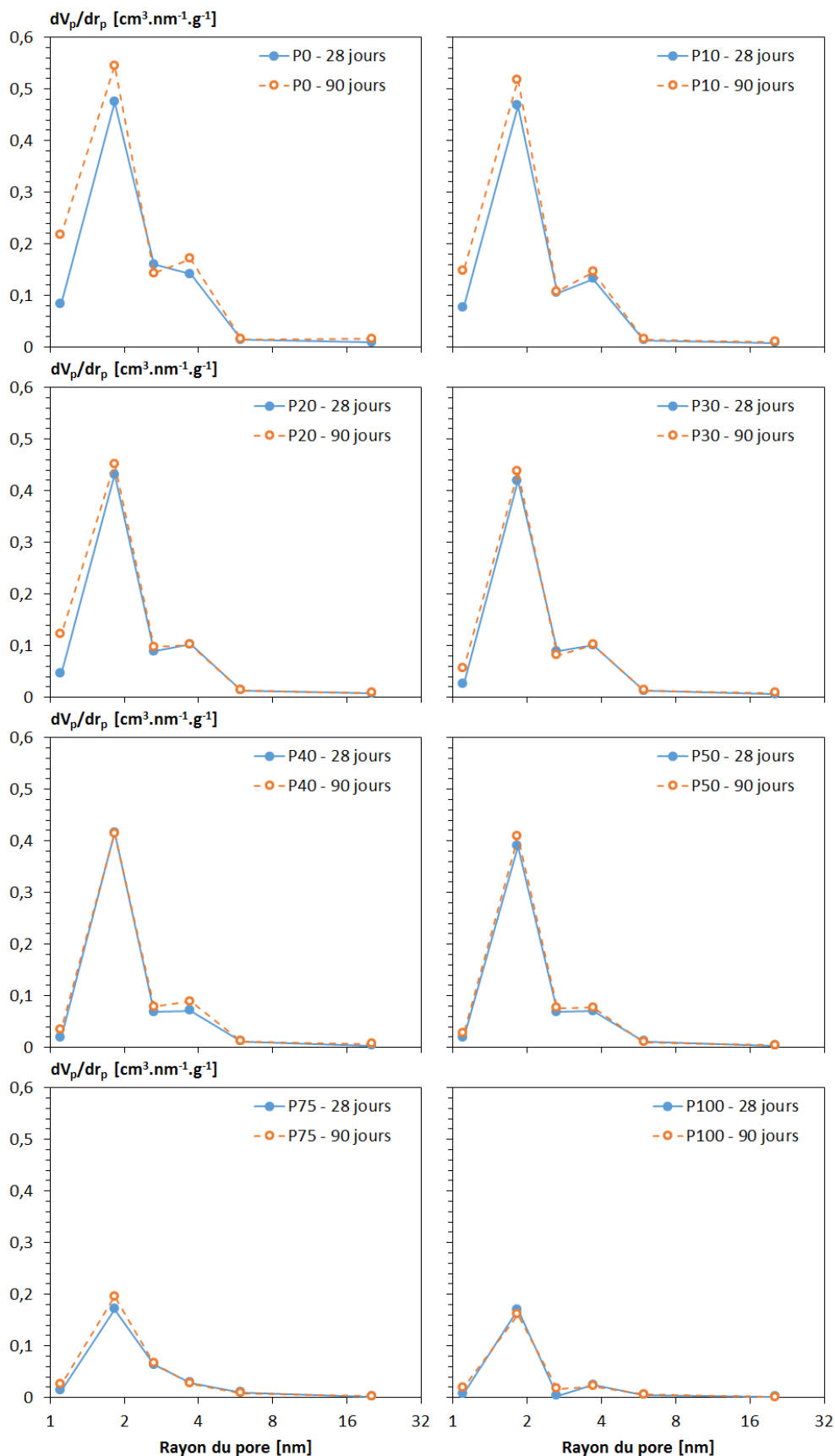


Figure IV.15 : Distributions volumiques de tailles de pores déterminées par la méthode B.J.H., à partir des isothermes expérimentales de désorption de vapeur d'eau.

IV.2.3.3. Coefficient de diffusion hydrique des pâtes de ciment

Le coefficient de diffusion hydrique a été déterminé par la méthode de la coupelle à température de 20 ± 1 °C afin de valider qu’une microstructure plus grossière augmente le coefficient de diffusion hydrique (§ III.5.4.3 p.85). Les masses d'eau ayant traversé les échantillons de pâtes de ciment sont représentées sur la *Figure IV.16*. Seules six formulations de pâtes sont représentées. La formulation P10 n’a pas pu être testée. Pour la formulation de la pâte P100, la faible résistance de ce matériau (cf. *résistance du mortier § IV.2.4 104*) n’a pas permis la confection d’un échantillon pour cet essai. Dans le *Tableau IV.4* sont données les valeurs du coefficient de diffusion hydrique des pâtes de ciment. Les valeurs du coefficient de diffusion semblent être en accord avec les résultats issus des isothermes. En effet plus la quantité de FPO augmente plus le matériau voit son coefficient de diffusion augmenter.

Tableau IV.4 : Coefficients de diffusion hydrique pour les différentes formulations de pâte de ciment.

	P0	P10	P20	P30	P40	P50	P75	P100
$D \times 10^{-10} [m^2.s^{-1}]$	3,03	-	3,18	4,18	5,37	5,47	10,88	-

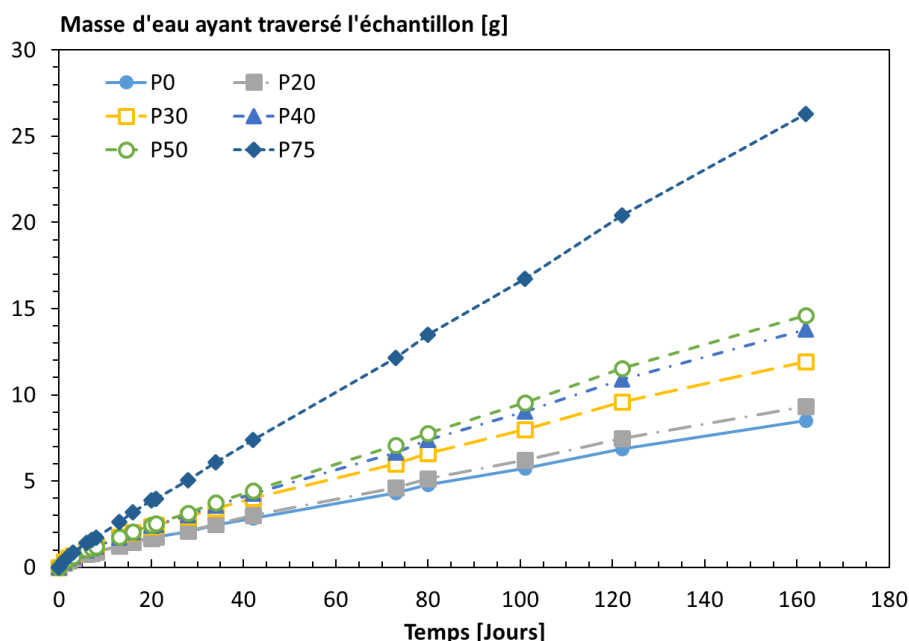


Figure IV.16 : Variation de la masse de la coupelle en fonction du temps.

IV.2.4. Propriétés mécaniques des mortiers

Le suivi de l’évolution de la résistance à la compression des mortiers en fonction de l’âge (*Figure IV.17*) a été réalisé sur des éprouvettes prismatiques 4X4X16 cm conservées dans l’eau à 20 ± 1 °C. Les résultats obtenus montrent que la résistance à la compression est d’autant plus importante que la teneur en fine FPO est faible. En effet, plus le mortier contient de FPO, moins il a de clinker, ce qui réduit l’hydratation (§ IV.2.2.2 p.94), augmente la porosité (§ IV.2.3.1 p.98) et décroît par conséquent

la résistance mécanique. La *Figure IV.18* montre d'ailleurs clairement que la résistance à la compression diminue avec l'augmentation de la porosité totale.

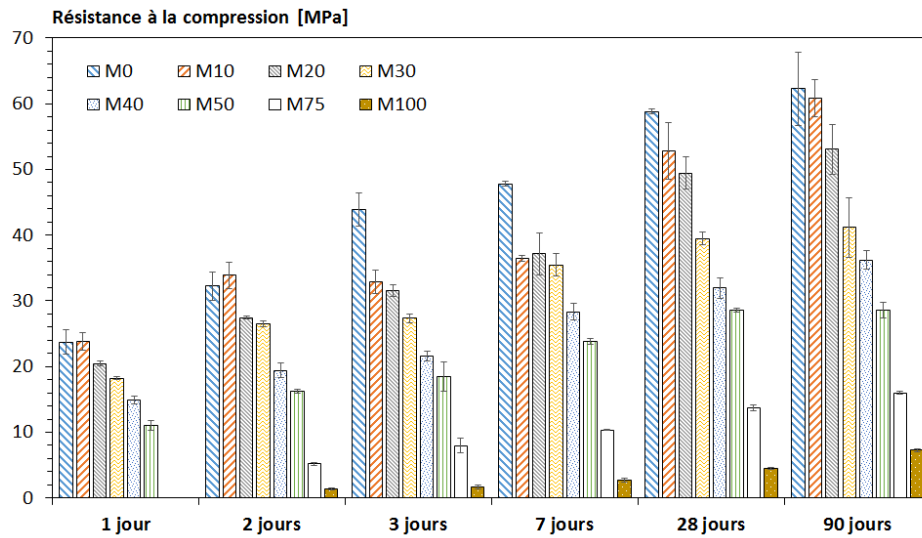


Figure IV.17 : Résistance à la compression des mortiers en fonction de l'âge.

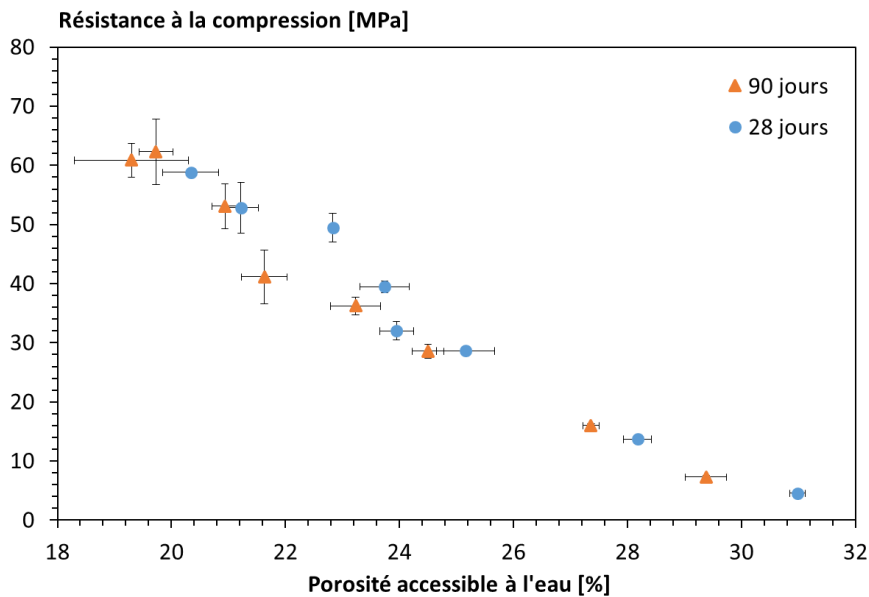


Figure IV.18 : Résistance à la compression des mortiers en fonction de la porosité accessible à l'eau à 28 et 90 jours.

En appliquant l'Équation IV.2 on constate que l'impact de FPO sur la résistance à la compression est à peu près proportionnel à la quantité de clinker présent dans le mortier (Clinker du ciment + Clinker de FPO)(Figure IV.19).

$$R_{c_j}(M_i) = (x_i/x_0) \cdot R_{c_j}(M_0) \quad \text{Équation IV.2}$$

avec : i [%] le taux de substitution du ciment par FPO ; j [jours] durée de cure sous l'eau en jours ; x_i [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] la quantité de clinker du mortier « M_i » ; x_0 [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] la quantité de clinker du mortier « M_0 » ;

$R_{c_j}(Mi)$ [MPa] la résistance à la compression du mortier « Mi » après « j » jours sous l'eau et
 $R_{c_j}(M0)$ [MPa] la résistance à la compression du mortier « M0 » après « j » jours sous l'eau.

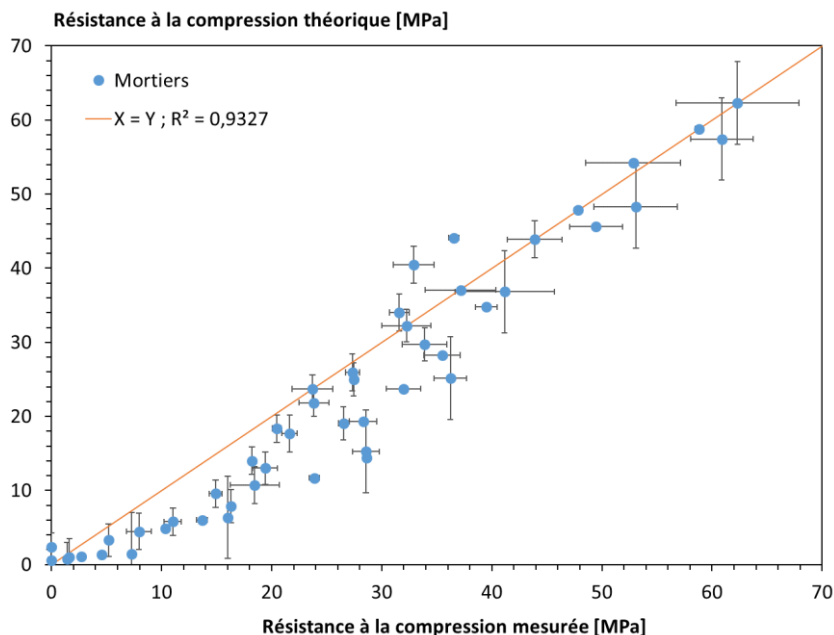


Figure IV.19 : Résistance théorique à la compression des mortiers (Équation IV.2) en fonction de la résistance mesurée.

FPO apporte une quantité de clinker, par sa phase anhydre, qui est disponible lors de l'hydratation. La résistance mécanique à la compression de M100 à 90 jours permet de mettre en avant cette phase anhydre disponible et d'affirmer la création de nouveaux hydrates dans ce mortier. Cependant dans M100, une résistance mécanique à la compression ainsi qu'une montée en température lors des essais de calorimétrie existent (§ IV.2.2.1 p.92) alors que la quantité de Portlandite n'évolue pas (§ IV.2.2.2 p.94). Une réponse à cette question serait que la Portlandite initialement présente dans FPO se dissout lors de l'hydratation de la phase anhydre résiduelle. Pour vérifier qu'une hydratation de la phase anhydre de FPO a bien lieu, une analyse de la teneur en C-S-H dans les pâtes de ciment a été faite (§ IV.2.5 p.106) en sachant que les C-S-H sont moins sensibles à la dissolution que la Portlandite.

IV.2.5. Quantité de C-S-H des pâtes de ciment

La quantité de C-S-H a été mesurée par essai d'absorption de vapeur d'eau sur des poudres de pâtes de ciment âgées de 90 jours (§ III.5.3.3 p.79). Cette quantification permet de comprendre si FPO produit réellement des C-S-H en contact de l'eau, ce qui expliquerait les propriétés mécaniques du mortier M100.

Les résultats de la Figure IV.20 présentent, pour les différentes pâtes de ciment et pour FPO, la quantité de C-S-H apportés par FPO et la quantité de C-S-H produits lors de l'hydratation. Quelle que soit la formulation de pâtes de ciment, la quantité de C-S-H dans le matériau est supérieure à celle

initialement apportée par FPO. La phase anhydre de FPO produit donc de nouveaux C-S-H qui confèrent au mortier M100 une résistance mécanique à la compression. La *Figure IV.21* présente la résistance à la compression des mortiers à 90 jours en fonction de la teneur en C-S-H produits à 90 jours dans les pâtes de ciment équivalentes. Cette figure met en évidence une relation linéaire entre la résistance à la compression du mortier et la teneur en C-S-H dans les pâtes de ciment équivalentes. Notons également que la quantité de C-S-H dans P0 est supérieure à celle observée dans FPO. Cette information est prévisible, car le rapport E/C de FPO, de 0,3, est moins élevé que celui de P0 qui est de 0,45, ce qui entraîne pour P0 une plus grande hydratation, donc une plus grande teneur en hydrates.

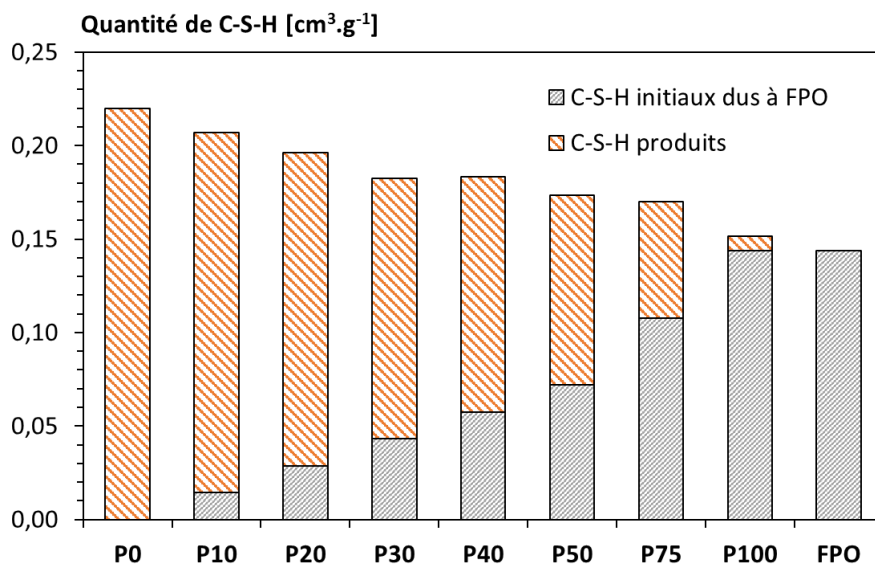


Figure IV.20 : Quantités de C-S-H dans les pâtes de ciment conservées 90 jours sous eau à 20 ± 1 °C et dans FPO.

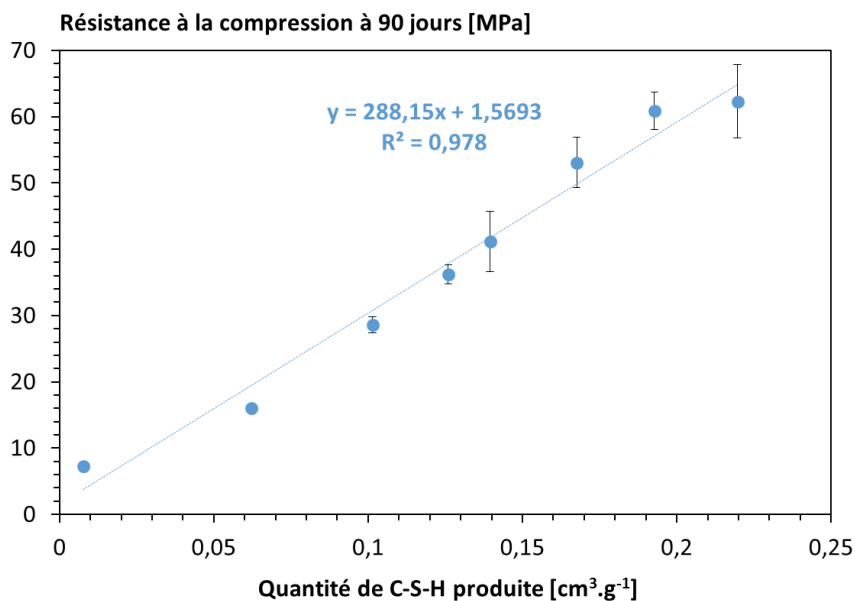


Figure IV.21 : Résistance à la compression à 90 jours des mortiers en fonction de la teneur en C-S-H produits à 90 jours dans les pâtes de ciment équivalente.

IV.2.6. Cinétique de carbonatation accélérée des mortiers

La durabilité des mortiers étudiés a été caractérisée par des tests de carbonatation accélérée effectués à l'âge de 190 jours. Les résultats obtenus sont issus d'essais réalisés sur des disques de mortier 80x15 mm (§ III.5.6 p.86). La Figure IV.22 montre la profondeur de carbonatation des différents mortiers en fonction de la durée dans l'enceinte de carbonatation accélérée.

D'après la Figure IV.22, la résistance à la carbonatation augmente avec la teneur en clinker total. En effet, l'augmentation de la teneur en clinker augmente l'hydratation qui augmente la quantité de produits carbonatables (en particulier la Portlandite (§ IV.2.2.2 p.94)) et réduit par ailleurs le coefficient de diffusion du CO₂ en réduisant la porosité (§ IV.2.3.1 p.98) [Atiş, 2003][Younsi, 2011].

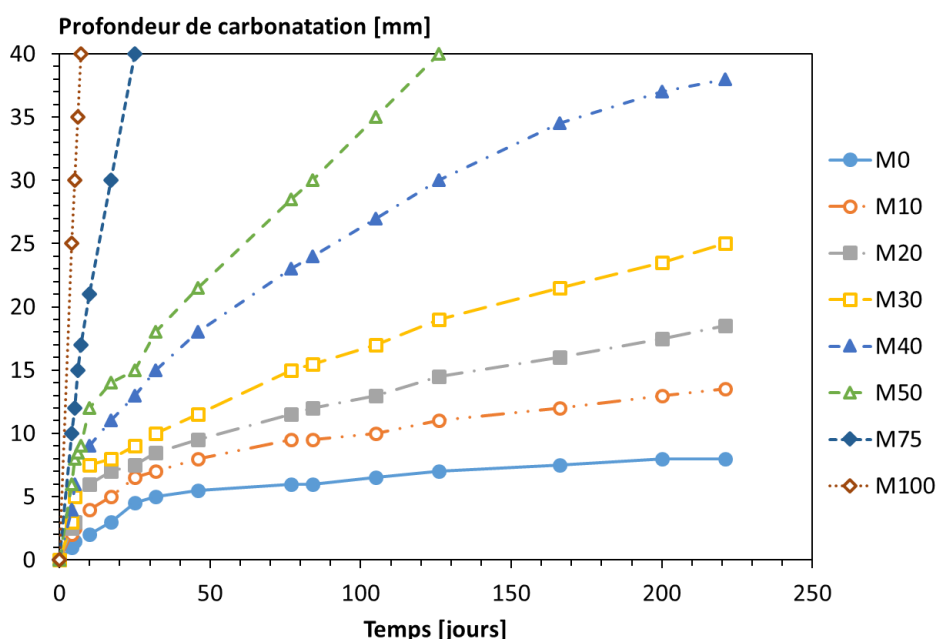


Figure IV.22 : Profondeur moyenne de carbonatation des mortiers en fonction de la durée d'exposition au CO₂.

IV.3. Synthèse sur le rôle des hydrates et du clinker anhydre

Plusieurs essais ont été réalisés sur des mortiers et pâtes de ciment afin de comprendre le rôle des hydrates et de la phase anhydre de FPO. Les principales conclusions sont :

- la Portlandite initialement présente dans FPO semble se dissoudre ;
- le clinker anhydre présent dans FPO a un temps d'hydratation plus lent que le clinker du ciment ;
- la phase anhydre de FPO produit à long terme des C-S-H qui contribuent à la résistance à la compression ;
- la phase anhydre de FPO s'hydrate complètement d'après les résultats de calorimétrie avec un E/C de 0,45.

IV.4. Influence de T° et HR ambiantes sur l'hydratation des pâtes de ciment

Dans le *Chapitre II* (§ II.5 p.37) ont été présentés les différents paramètres influençant l'hydratation des matériaux cimentaires. Le paragraphe suivant s'intéresse maintenant à l'effet du couplage thermo-hydrique sur les cinétiques d'hydratation de différentes pâtes de ciment (qui possèdent des paramètres intrinsèques différents (§ IV.2 p.91)).

IV.4.1. Cinétiques d'hydratation

Les cinétiques d'hydratation ont été suivies par la mesure de la quantité de Portlandite. Celle-ci est mesurée à l'aide d'essais ATG à différentes échéances sur les huit pâtes de ciment (§ III.5.3.2 p.76). Différentes conditions de cure après 1 jour en conditions endogènes (dont 6 heures en rotation) ont été appliquées sur de petits morceaux de pâte (§ III.4 p.70). Au total, 6 humidités relatives ont été couplées à 4 températures afin d'obtenir 24 conditions thermo-hydriques de conservation différentes (*Tableau III.6*). À noter que lors des mesures, surtout à court terme, les échantillons ne sont pas forcément en équilibre hydrique avec l'ambiance. En effet, un temps est nécessaire pour atteindre l'équilibre comme le montre la *Figure IV.13*.

IV.4.1.1. Influence de la température de conservation

La *Figure IV.23* présente les quantités de Portlandite produites lors de l'hydratation des pâtes de ciment après 1 jour de cure dans l'eau en fonction du temps pour les 6 HR étudiées.

Les résultats (*Figure IV.23*) montrent que, pour les fortes humidités relatives ambiantes (HR > 86 %), l'augmentation de la température accentue la formation de Portlandite. En revanche, pour des HR inférieures à 86 %, l'augmentation de la température compense très peu le ralentissement de l'hydratation dû à la perte d'eau par séchage, notamment dans le cas des pâtes contenant FPO (pâtes à fort coefficient de diffusion hydrique (§ IV.2.3.3 p.104)). Ce résultat est prévisible dans la mesure où la présence d'eau dans le matériau cimentaire est plus indispensable aux réactions d'hydratation que l'élévation de la température ambiante. Il faut donc suffisamment d'humidité dans l'air ambiant pour que la température puisse influencer (positivement) sur l'hydratation. Par ailleurs, des températures faibles (proches de 5 °C) ralentissent considérablement l'hydratation et cela quelle que soit l'humidité relative ambiante ou les paramètres intrinsèques. P100 ne présente cependant pas de variation de teneur en Portlandite au cours du temps et cela quelle que soit la condition thermo-hydrique de conservation (résultat aussi remarqué lors de la conservation sous eau (§ IV.2.2.2 p.94)). De plus, quelle que soit la température ou l'HR, la teneur en Portlandite ne semble plus évoluer après 32 jours.

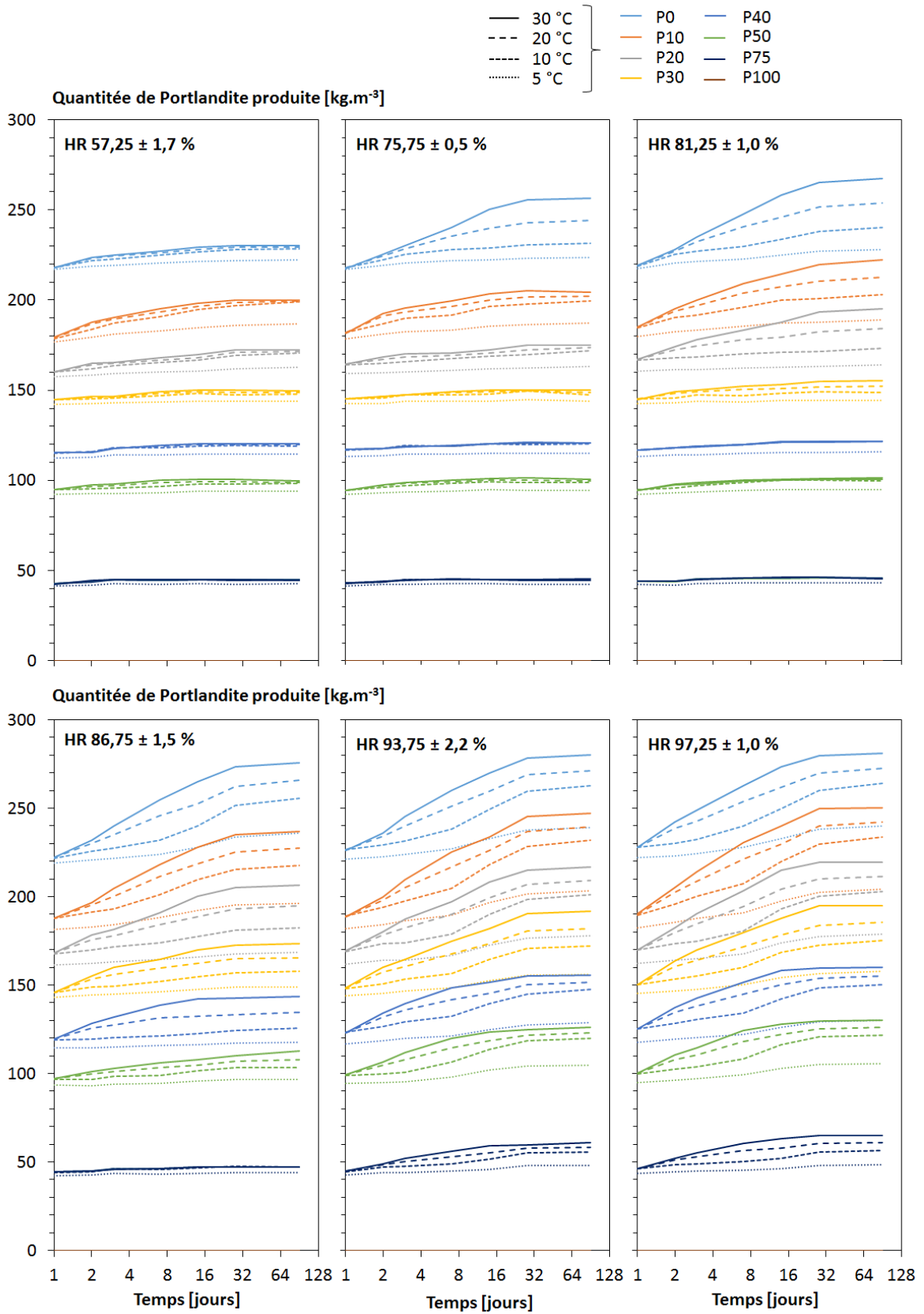


Figure IV.23 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment en fonction du temps pour différentes températures et différentes humidités relatives.

IV.4.1.2. Influence de l'humidité relative ambiante

La *Figure IV.24* présente les quantités de Portlandite produites à 90 jours lors de l'hydratation des pâtes de ciment en fonction de l'humidité relative ambiante. Deux graphiques ont été réalisés dans la *Figure IV.24* pour plus de clarté.

Les résultats (*Figure IV.24*) montrent que, quelle que soit la température de conservation, la quantité de Portlandite produite diminue avec la diminution de HR ambiante. Par ailleurs, le seuil de HR conduisant au ralentissement (voire à l'arrêt) de l'hydratation augmente avec la teneur en FPO. En effet, l'hydratation de P0 est considérablement ralentie par des HR inférieures à 58 %, tandis que pour P75, l'arrêt de l'hydratation commence dès HR = 86 %. Cela pourrait être expliqué par le fait que P0 a un coefficient de diffusion hydrique (§ IV.2.3.3 p.104) plus faible (de par sa faible porosité et la finesse de sa microstructure), ce qui réduit les échanges hydriques (séchage) avec l'ambiance de conservation, comme cela a été mentionné précédemment. Donc, pour que l'hydratation de P0 s'arrête, il faut que HR ambiante soit suffisamment faible pour sécher le matériau et évacuer l'eau nécessaire aux réactions d'hydratation. En revanche, P75 possède un fort coefficient de diffusion hydrique, ce qui lui permet de sécher même à fortes HR. Il n'est donc pas possible de désigner un seuil de HR « consensuel » (donné dans la littérature par certain auteur tels que Powers et al. [Powers et al., 1946], Nilson [Nilsson, 1980] ou encore Bentz [Bentz, 1997]) qui arrêterait l'hydratation des matériaux cimentaires, car il dépend de paramètres intrinsèques au matériau comme sa porosité et sa distribution porale.

La *Figure IV.25* met en avant les différences pour une hydratation des pâtes sous eau et une hydratation à 97 % HR, les deux à une température de 20 ± 1 °C. En conservation sous eau, les matériaux ne sèchent pas et l'eau extérieure reste disponible pour l'hydratation par absorption capillaire. On constate qu'au cours du temps, la différence entre les deux modes d'hydratation augmente. Cela est dû à un assèchement progressif des pores du matériau. A 97 % HR, l'eau sous forme gazeuse ne parvient plus à se condenser dans les pores les plus grossier ce qui vient ralentir progressivement l'hydratation.

La *Figure IV.26* donne la variation de la quantité de Portlandite produite par rapport à 55 % HR en fonction de l'humidité relative ambiante pour 20 °C à 90 jours. Cette figure met en évidence les HR qu'il faut atteindre afin d'accroître l'hydratation des pâtes. Une hydratation de la pâte de ciment P0 avec des HR entre 55 et 76 % HR seraient nécessaires pour afin de déterminer plus précisément le seuil d'HR qui ralentit son hydratation.

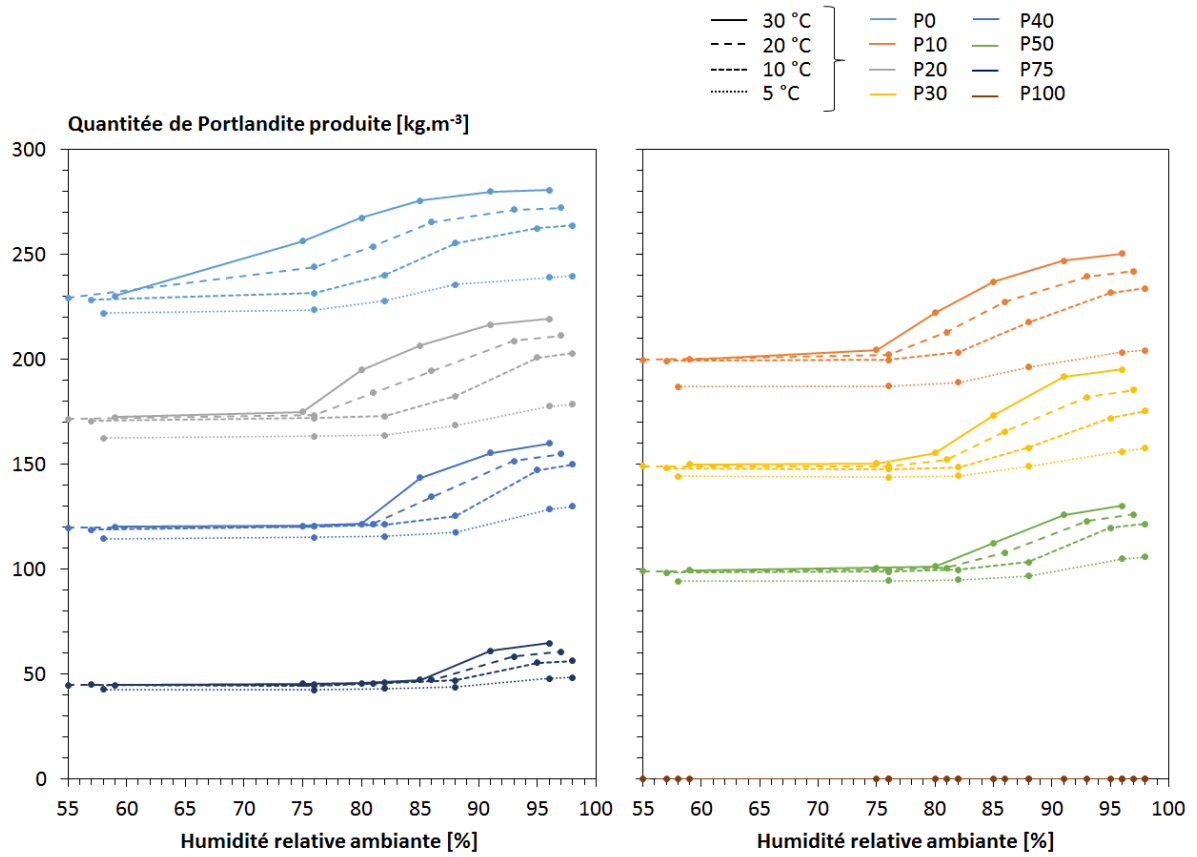


Figure IV.24 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment à 90 jours en fonction de l'humidité relative pour différentes températures de conservation.

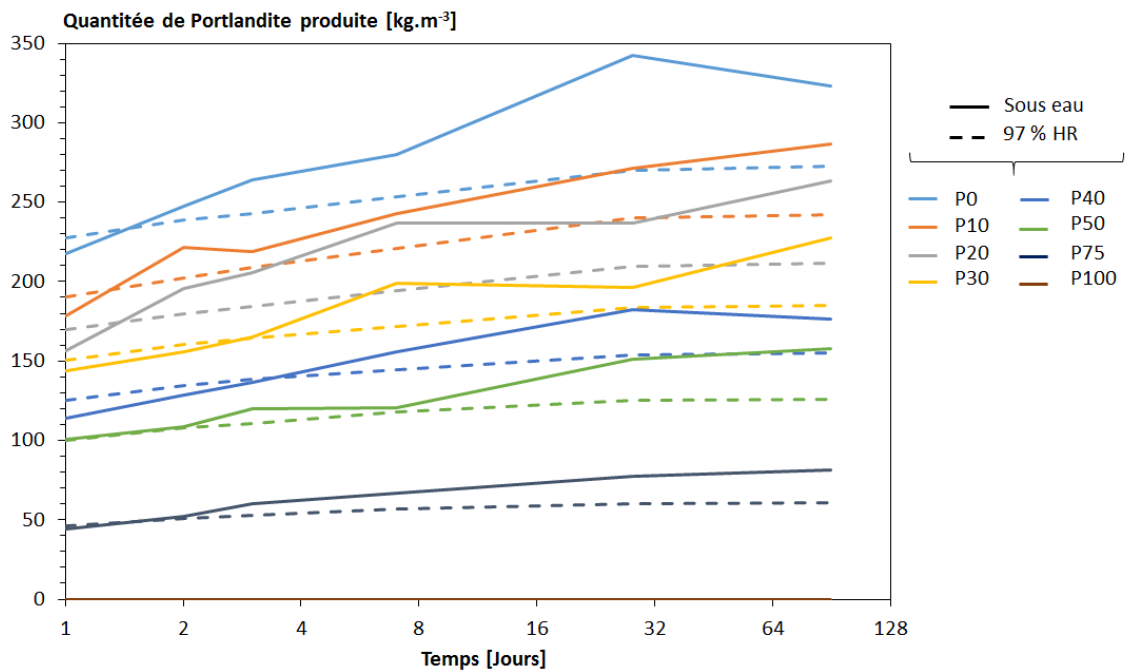


Figure IV.25 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment en fonction du temps pour différentes cures : sous eau et à 97 % HR après 1 jour sous eau.

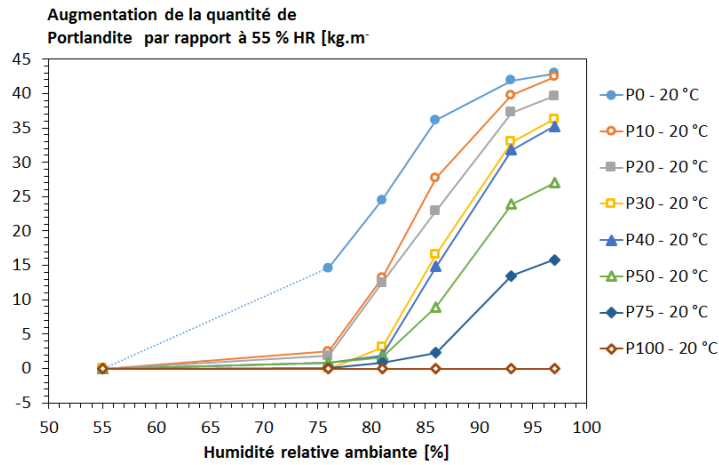


Figure IV.26 : Différence à 90 jours entre la quantité de Portlandite produite lors de l’hydratation à différente HR et lors d’une hydratation à 55 % HR.

IV.4.1.3. Influence de la composition des pâtes de ciment

D’après les courbes obtenues (Figure IV.27), quelles que soient la température et l’humidité relative de conservation, la quantité de Portlandite formée est d’autant plus importante que la teneur en FPO est faible. En effet, plus le taux de substitution du ciment par FPO est élevé, moins la pâte contient de clinker, ce qui décroît l’hydratation et diminue par conséquent la formation de Portlandite.

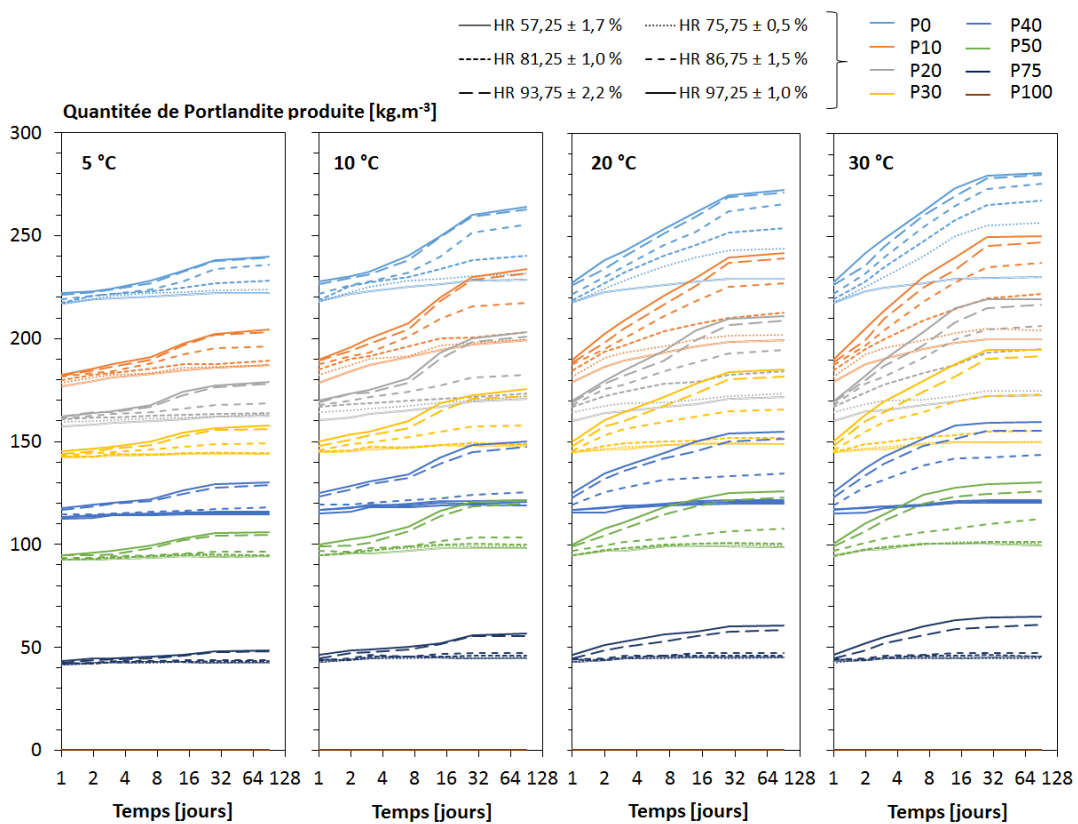


Figure IV.27 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment en fonction du temps, de la température et de l’hygrométrie de conservation.

IV.4.2. Synthèse sur l'influence de T° et HR sur l'hydratation

L'influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation a été suivie sur des pâtes de ciment conservées au préalable 1 jour en conditions endogènes. Les principales conclusions sont :

- l'augmentation de la température accentue la formation de Portlandite pour certaines HR ;
- l'augmentation de la température compense très peu le ralentissement de l'hydratation dû à la perte d'eau par séchage pour des HR inférieures à 86 %, notamment dans le cas des pâtes contenant FPO ;
- la quantité de Portlandite produite diminue avec HR ambiante ;
- la quantité de Portlandite formée est d'autant plus importante que la teneur en FPO est faible.
- le seuil de HR conduisant au ralentissement (voire à l'arrêt) de l'hydratation augmente avec la teneur en FPO (*Figure IV.28*) ;

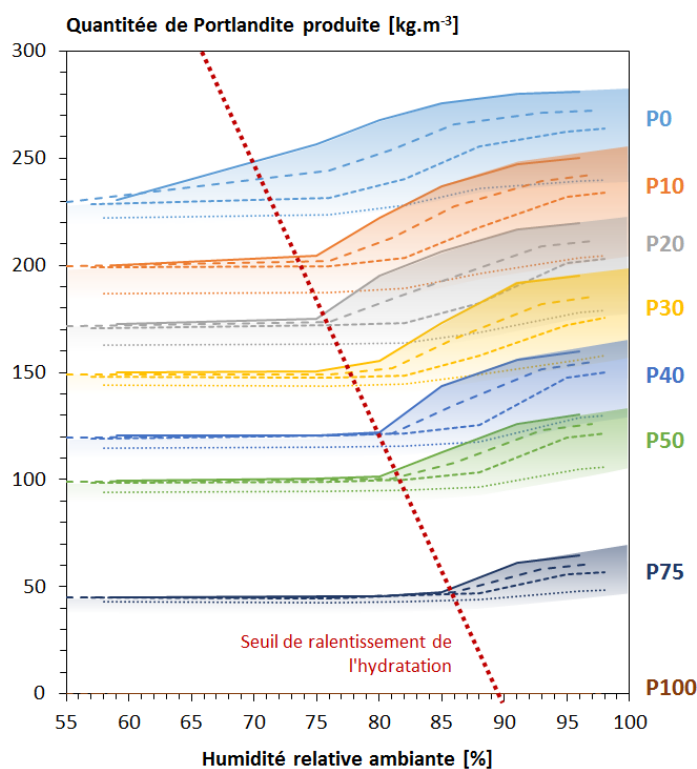


Figure IV.28 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment à 90 jours en fonction de l'humidité relative pour différentes températures et mise en avant du seuil de ralentissement de l'hydratation.

IV.5. Conclusion

Lors de l'étude expérimentale menée dans ces travaux de thèse, des mortiers et des pâtes de ciment avec des taux de substitution du ciment par FPO ont été formulés. Ces matériaux cimentaires ont ensuite été caractérisés puis comparés entre eux.

À l'issue de cette étude, il est possible d'affirmer que le ciment anhydre présent dans FPO peut être hydraté lors de son utilisation dans un nouveau matériau cimentaire. Par ailleurs, un ralentissement de l'hydratation a été observé lors de l'utilisation de FPO seule, donc sans ciment.

Au niveau de l'hydratation de FPO, il semble que la Portlandite initialement présente se dissout au contact de l'eau tandis que la phase anhydre en produit. Pour affiner la compréhension de ce phénomène, un travail numérique a été réalisé sur CEMHYD3D afin d'étudier l'évolution de la teneur en Portlandite initiale et de la teneur en Portlandite produite. Ce travail numérique fait l'objet du *Chapitre V (p.117)*.

Plusieurs conditions thermo-hydriques de conservation ont été utilisées après 1 jour de cure sous eau sur les pâtes de ciment. Les résultats des suivis d'hydratation couplés aux résultats des isothermes ont montré que l'effet des conditions thermo-hydriques de conservation sur les cinétiques d'hydratation des différentes pâtes de ciment dépend de leurs propriétés intrinsèques. Pour une même humidité relative ambiante, les matériaux cimentaires n'ont pas systématiquement la même teneur en eau (et degré de saturation en eau liquide). Cela explique l'absence de consensus dans la littérature sur la valeur de l'humidité relative ambiante conduisant à l'arrêt de l'hydratation.

Chapitre V. *Modélisation numérique de l'influence des conditions thermo-hydriques ambiantes sur l'hydratation*

V.1. Introduction

Comme décrit dans le chapitre II, le modèle CEMHYD3D sous sa version 3 est utilisé dans cette étude numérique (modèle disponible sur le site internet de NIST).

Dans un premier temps, le principe du code de calcul sera détaillé et les adaptations faites pour le besoin de l'étude seront présentées.

Dans un deuxième temps, les différents résultats des simulations menées sur des structures de pâtes de ciment sont introduits et analysés. La pertinence de la simulation sera évaluée en comparant les résultats numériques aux résultats expérimentaux puis nous analyserons la dissolution de la Portlandite de FPO en contact avec de l'eau et l'influence de la température (T°) et de l'humidité relative (HR) ambiantes sur l'hydratation numérique des structures de pâtes de ciment.

V.2. Principe du code de calcul

Le code de calcul CEMHYD3D permet de simuler le développement de l'hydratation et de la microstructure d'un arrangement tridimensionnel de particules. Une microstructure à trois dimensions se compose de micro cubes de $1 \mu\text{m}^3$, appelés voxels, chacun représentant une phase : solide (C_3S , C_2S , C-S-H, etc.), liquide (porosité saturée, etc.) ou bien un vide (Figure V.1).

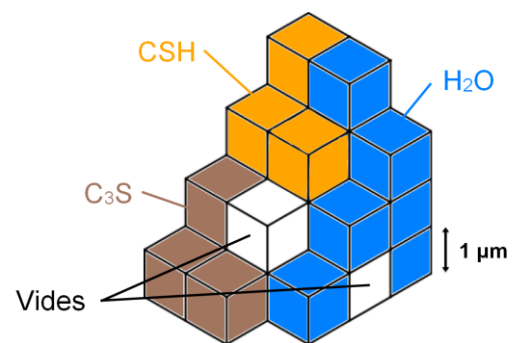


Figure V.1 : Représentation d'un ensemble de voxels.

Trois étapes sont nécessaires pour l'obtention d'une microstructure de pâte de ciment hydratée, chacune utilisant un ou plusieurs programmes (Figure V.5) :

- (1) La première étape du code de calcul crée une matrice en trois dimensions à partir de la distribution granulaire du ciment et du rapport E/L volumique. Cette étape permet de placer aléatoirement, dans un volume cubique fini, des particules monophasiques de clinker sphériques (Figure V.2). D'autres particules monophasiques peuvent être rajoutées lors de cette étape (gypse, filler, cendres volantes, granulats, etc.) ;

- (2) La deuxième étape répartit aléatoirement les différentes phases dans les particules monophasiques afin de les rendre multiphasiques (*Figure V.3*). Les particules de clinker, par exemple, sont fractionnées en silicates et aluminates, puis les silicates sont séparés en C_3S et C_2S et les aluminates en C_3A et C_4AF ;

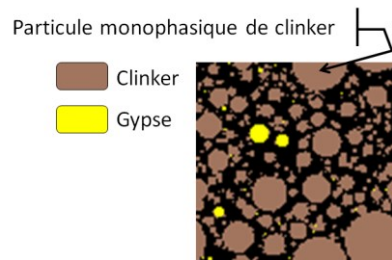


Figure V.2 : Répartition des particules monophasiques de clinker et de gypse.

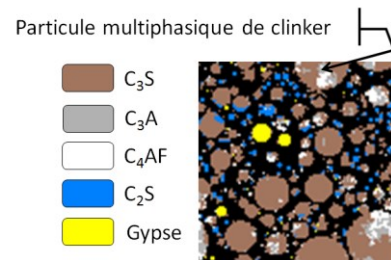


Figure V.3 : Constitution des particules multiphasiques de clinker.

- (3) La dernière étape simule le processus l'hydratation et génère une microstructure finale hydratée. Une fois que la microstructure 3D initiale est générée (Étape 2), l'hydratation est exécutée sous forme de cycle de dissolution, diffusion et précipitation (*Figure V.4*). Dans la phase de dissolution, les voxels constituant les composés solubles en contact avec les voxels d'eau se dissolvent et entrent en solution comme une ou plusieurs espèces diffusantes. Ce processus introduit de nouvelles phases de produits d'hydratation (C-S-H, Portlandite, Ettringite, etc.). Ces espèces suivent alors des chemins aléatoires dans l'espace interstitiel jusqu'à ce qu'une précipitation commence (*Figure V.4*), ensuite, un autre cycle est exécuté. L'hydratation s'arrête si l'ensemble des phases anhydre est hydraté (Degré d'hydratation égal à 1) ou après un certain nombre de cycles défini par l'utilisateur.

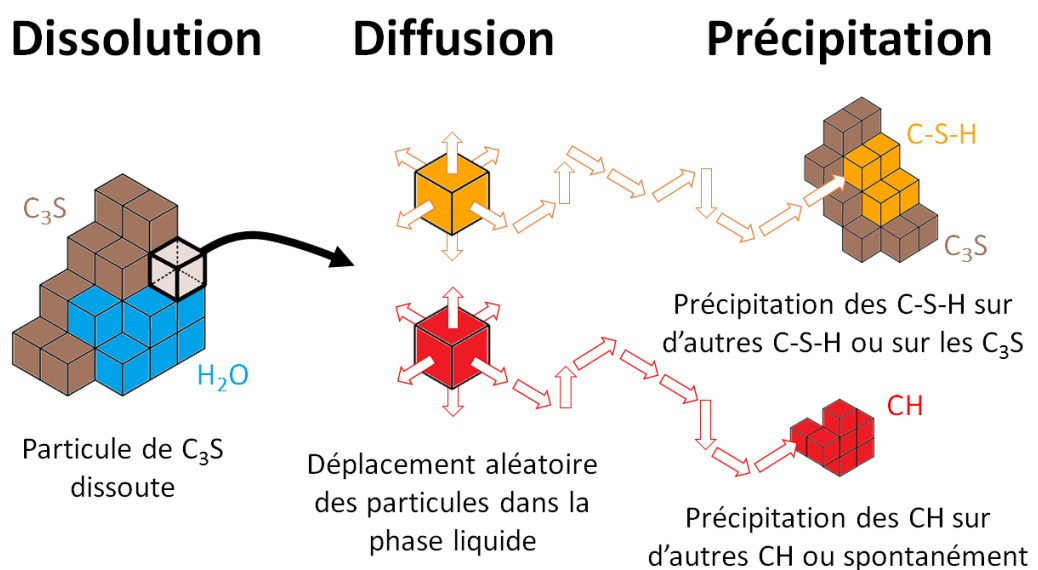


Figure V.4 : Illustration de la dissolution, de la diffusion et de la précipitation sur CEMHYD3D.

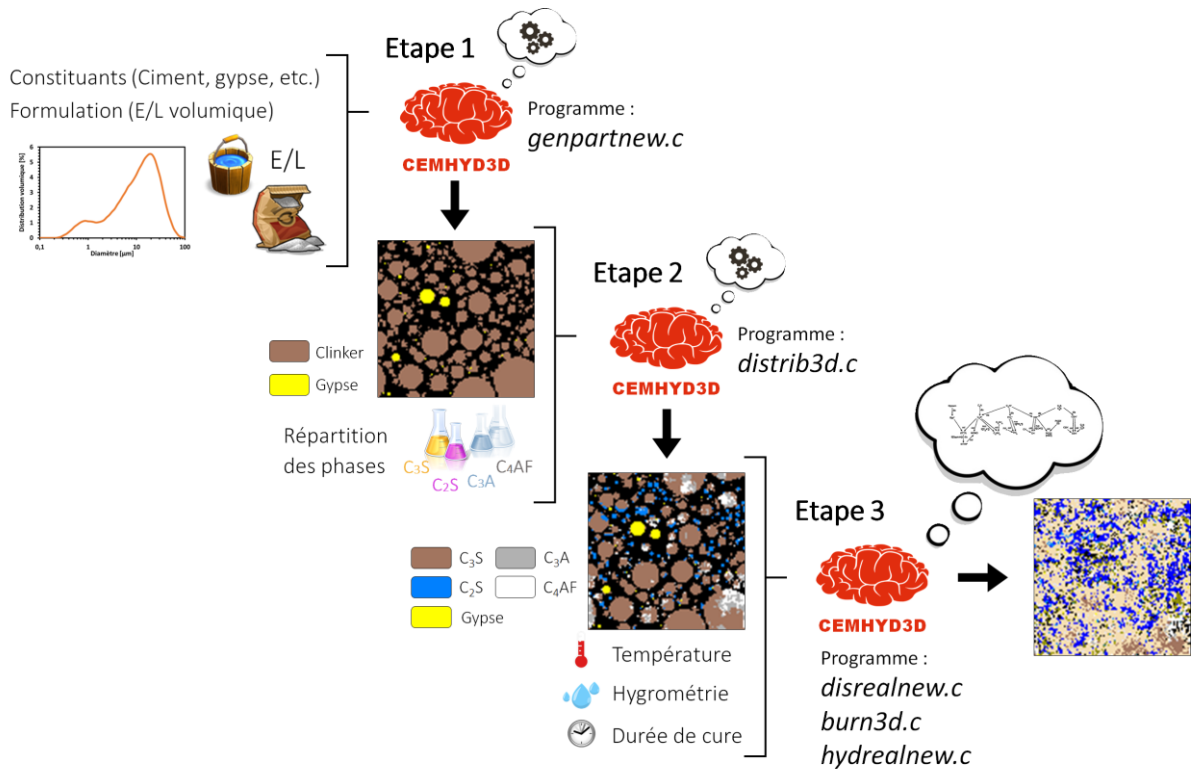


Figure V.5 : Les 3 étapes de génération de la microstructure sur CEMHYD3D.

V.3. Adaptation des paramètres du code de calcul aux besoins de l'étude

Le code de calcul CEMHYD3D version 3 prend en compte, à l'étape 3 (Figure V.5), la température et deux modes hydriques : scellé (endogène) ou saturé (sous eau).

Dans un premier temps, dans ce paragraphe, des détails sur les paramètres pris en compte par le modèle sont donnés (§ V.3.1 p.119). Puis dans un deuxième temps, la modification du code de calcul réalisée afin d'adapter le code de calcul à d'autres modes hydriques (§ V.3.2 p.123) est présentée.

V.3.1. Paramètres du code de calcul

V.3.1.1. Gestion des phases

Chaque voxel représente une phase qui est définie par un identifiant numérique. Au cours des cycles, les phases vont réagir et les voxels vont alors prendre l'identifiant numérique de la nouvelle phase.

V.3.1.2. Gestion du temps

Dans le code de calcul, un cycle est converti en temps à l'aide de plusieurs paramètres. Une première équation de type Arrhenius, est utilisée pour calculer le coefficient de vitesse K (Équation V.1). Ce paramètre dépend de la température du système (§ V.3.1.3 p.120) et de l'énergie d'activation. Cette dernière valeur est définie dans le code de calcul par l'utilisateur.

Le nombre de cycles de calcul (**cycle**) est lié au temps d'hydratation (**time**) en heures selon l'Équation V.2. Les intervalles de temps entre deux cycles sont définis par l'Équation V.3.

$$k = e^{\frac{E}{8,314} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T^{\circ} + 273,15} \right)} \quad \text{Équation V.1}$$

$$time = cycle^2 * beta / k \quad \text{Équation V.2}$$

$$\Delta time = (2 * cycle - 1) * beta / k_{cycle} \quad \text{Équation V.3}$$

avec : E [kJ.mol⁻¹] l'énergie d'activation du ciment ; T° [°C] la température du système ; beta [h.cycle⁻²] le facteur de conversion des cycles en temps à 25 °C ; k_{cycle} [-] le coefficient de vitesse pour le cycle et Δtime [h] l'intervalle de temps entre deux cycles.

Pour déterminer le facteur de conversion des cycles en temps, un calage de la simulation à partir de la mesure expérimentale du dégagement de chaleur semi-adiabatique a été fait. Un coefficient **beta** de **0,00036 h.cycle⁻²** a donné la meilleure corrélation pour une énergie d'activation de **40 KJ.mol⁻¹** (voir Figure V.6).

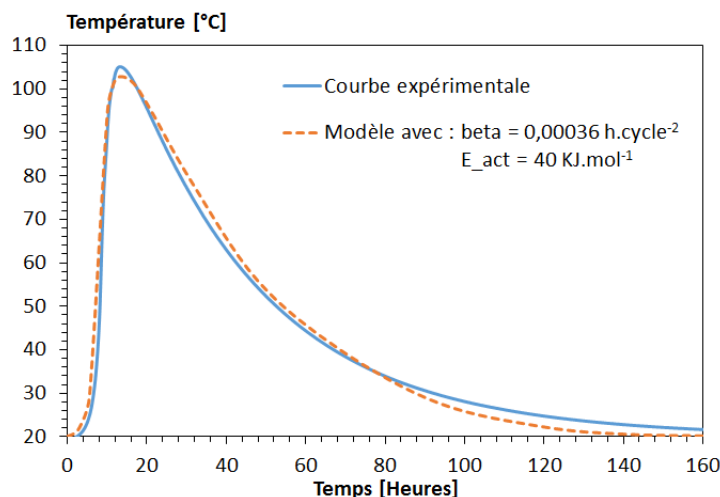


Figure V.6 : Courbe de température de PO en fonction du temps obtenue à partir de calorimétries semi-adiabatiques réalisées à une température initiale de 20 ± 1 °C et la courbe de température donnée par le modèle.

V.3.1.3. Gestion de la température

Pour définir l'évolution de la température au cours de la prise, le code de calcul a besoin de trois informations : la température initiale du mélange T₀ [°C], la température ambiante T_a [°C] et le coefficient de transfert thermique U [J.g⁻¹.°C⁻¹.s⁻¹]. Ce dernier n'est pas nécessaire si la condition de cure isotherme est choisie (coefficient de transfert thermique défini automatiquement à 0 si cure isotherme).

La température globale du système (du mélange) T , initialement égale à T_0 , va évoluer au cours de l'hydratation. La variation au cours des cycles de cette température va dépendre du type d'hydratation choisi. Le code de calcul prend en compte 3 types de cures thermiques : (0) isothermique, (1) adiabatique, ou (2) température programmée. Dans ce dernier cas, l'historique de température pour la simulation est lu dans un fichier (L'évolution des températures issue d'un essai de calorimétrie peut par exemple être utilisée).

Chaque dissolution, diffusion et réaction (§ V.2 p.117) va engendrer une modification de la capacité calorifique du mélange qui influe directement sur la température de celui-ci. Le code de calcul a besoin du volume molaire des constituants ainsi que des chaleurs de réactions pour effectuer ce calcul (plus de détails sont donnés dans [Fukuhara et al., 1981]). En condition isotherme la température n'évolue pas au cours des cycles (du temps) dans le mélange. Toutes les valeurs pour les capacités calorifiques sont considérées comme nulles et la température du mélange T reste égale à T_0 au cours des cycles. En condition adiabatique, après chaque cycle, la quantité d'énergie due aux réactions chimiques est calculée pour chaque phase créée. Après le calcul de la quantité d'énergie, une mise à jour de la température globale du mélange T est réalisée. Notons que si le coefficient de transfert thermique U a été défini comme non nul, alors la température de cure T est diminuée du fait des pertes de chaleur du système. Par le biais de ce coefficient de transfert thermique, il est donc possible de simuler une cure semi-adiabatique.

Après avoir redéfini la température du mélange T en fonction de la condition choisie, un nouveau cycle de dissolution, diffusion et de réaction est lancé. En synthèse, la *Figure V.7* montre clairement l'enchaînement du code de calcul pour gérer la température.

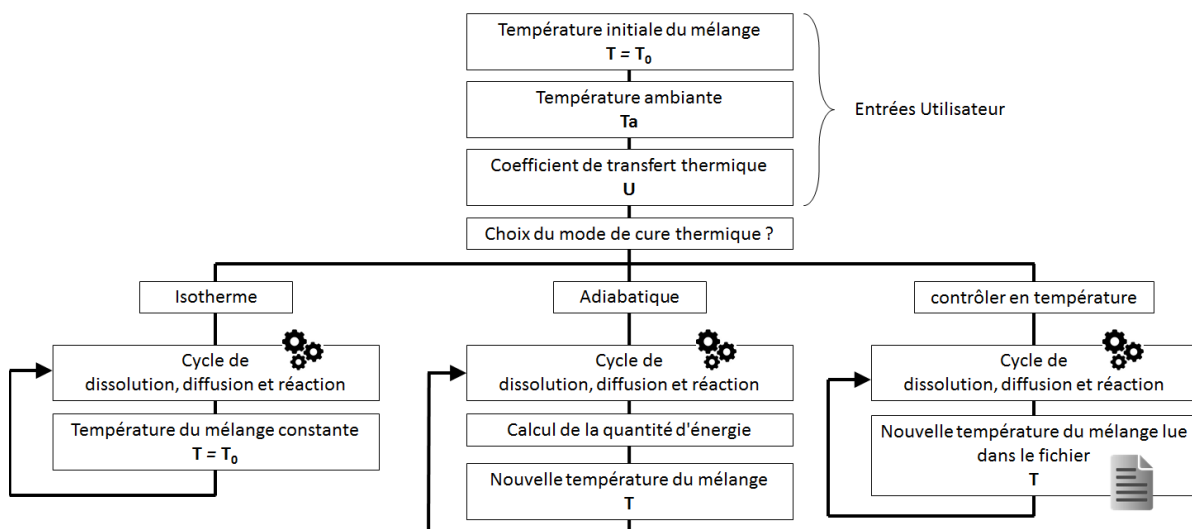


Figure V.7 : Schéma représentant la démarche du code de calcul pour gérer la température de cure.

V.3.1.4. Gestion de la saturation

Pour gérer la condition hydrique du mélange, CEMHYD3D (version 3) a besoin d'une seule information : la condition de cure qui peut soit être une condition saturée donc sous eau ou une condition scellée donc endogène.

En condition scellée, aucun apport d'eau n'est fait. De ce fait, dès qu'un voxel est défini comme vide du fait de l'auto-dessiccation, le code de calcul ne le transforme pas en voxel saturé en eau à la fin d'un cycle.

En condition saturée sous eau, une fonction dans le code de calcul vient resaturer la porosité ouverte.

Cette fonction fait appel à une matrice de microstructure. Cette matrice est définie par le programme **burn3d.c** qui va définir la percolation de la structure dans les 6 directions (Figure V.8). Le programme burn3d.c va parcourir une face de la structure et identifier la porosité (Etape 1). Puis pour chaque point de porosité identifié, le programme identifie les voxels voisins pour essayer d'avancer au cœur de la structure (Etape 2).

La Figure V.9 montre l'enchaînement dans le code de calcul pour gérer la saturation.

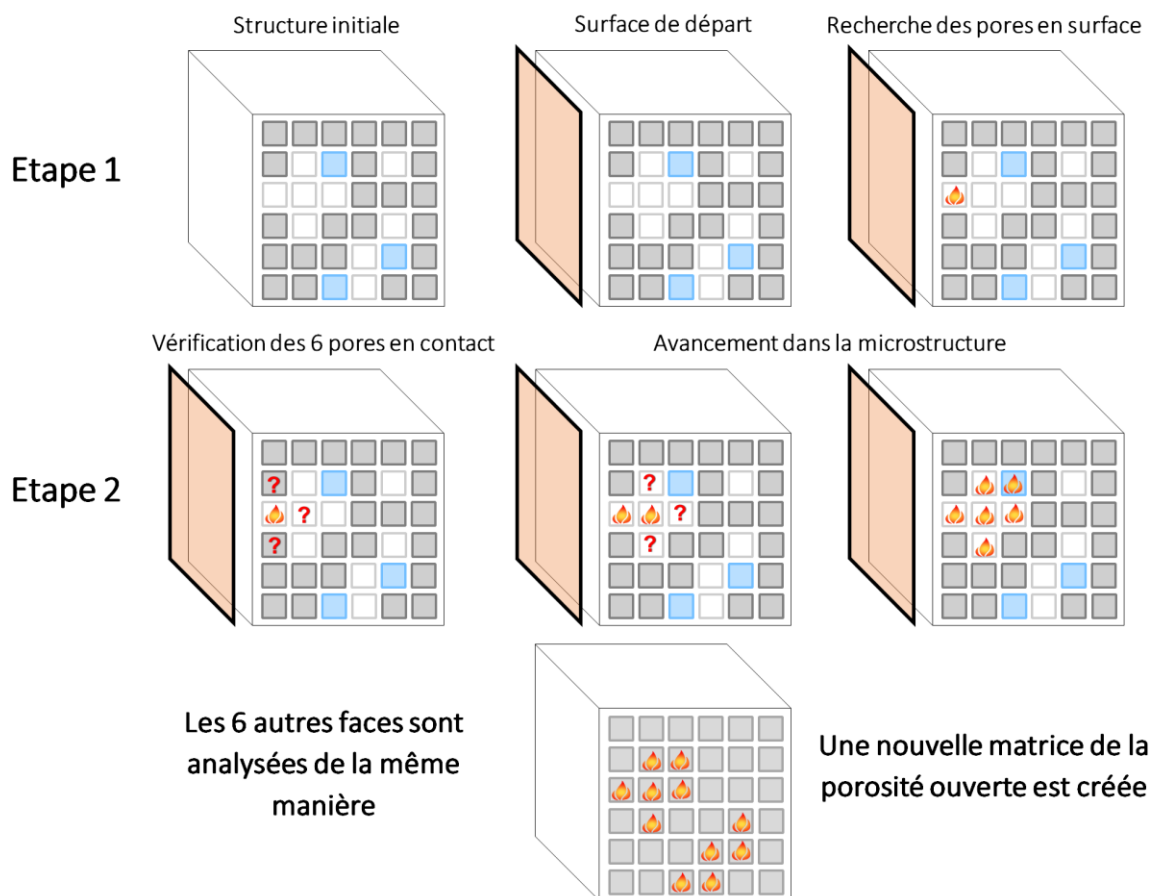


Figure V.8 : Schéma explicatif de la fonction burn3d.c.

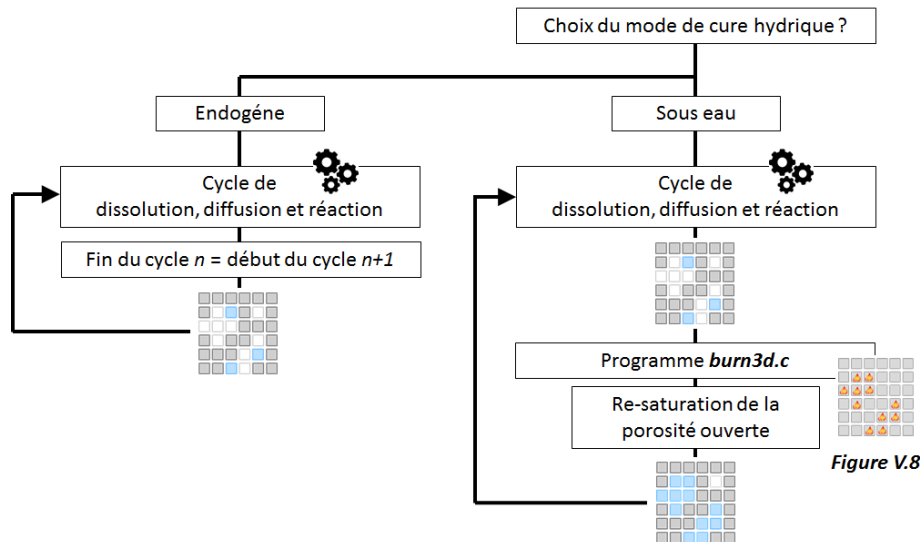


Figure V.9 : Schéma représentant la démarche du code de calcul pour gérer la saturation.

V.3.2. Paramètres réadaptés

Dans le code de calcul CEMHYD3D (version 3), seuls deux modes de cure hydrique sont disponibles. Afin de pouvoir suivre l'hydratation dans des conditions de cure différentes (autre qu'endogène ou sous eau), le code de calcul a été modifié.

Les isothermes lient, à l'équilibre hydrique, la saturation en eau liquide à l'humidité relative ambiante. Dans le *Chapitre IV* (p.91), la *Figure IV.13* montre que l'équilibre hydrique du matériau n'est pas instantané et que le temps d'équilibre varie d'un matériau à l'autre (temps de dessiccation). Après 1 jour en condition endogène (courbe orange *Figure V.10*), la pâte mise dans des conditions de cure thermo-hydrrique définie va subir une dessiccation (courbe bleue *Figure V.10*)(*Figure V.11*). Afin de mettre en avant le rôle du degré de saturation dans le ralentissement ou l'arrêt de l'hydratation du matériau, le degré de saturation en eau a été imposé au mélange après 1 jour en condition endogène ce qui crée une dessiccation brutale du mélange (courbe rouge *Figure V.10*).

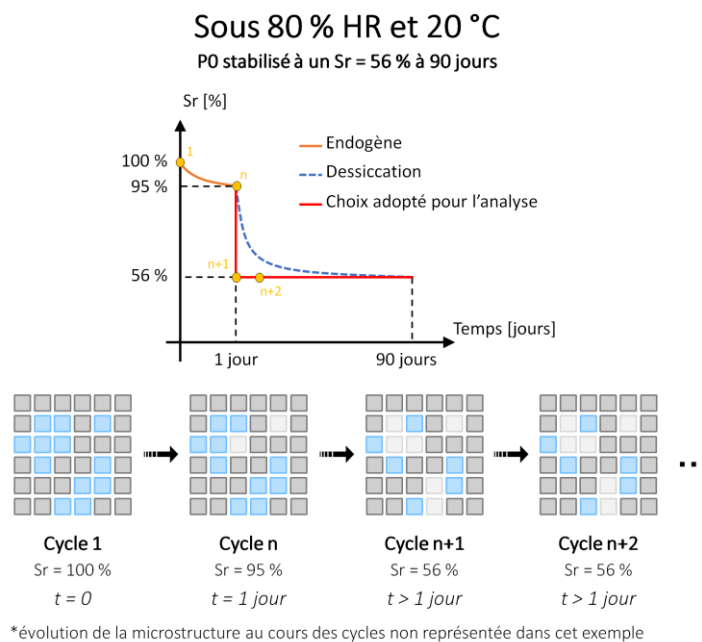


Figure V.10 : Exemple de gestion de la saturation en eau liquide du matériau en fonction du temps.

Le code de calcul a été modifié pour ajouter un nouveau mode de cure permettant de définir la saturation à un instant donné. La fonction de resaturation a également été modifiée afin lui faire prendre en compte le degré de resaturation souhaité.

Si le mode de cure choisi est sous eau, l'appel de la fonction se fait avec la valeur 100 comme paramètre d'entrée (elle correspond à 100 % de saturation de la porosité ouverte). Sinon, si le nouveau mode est choisi, l'appel de la fonction se fait avec le degré de saturation donné par l'utilisateur. La Figure V.12 montre les modifications (en orange) apportées au code de calcul pour gérer la saturation.

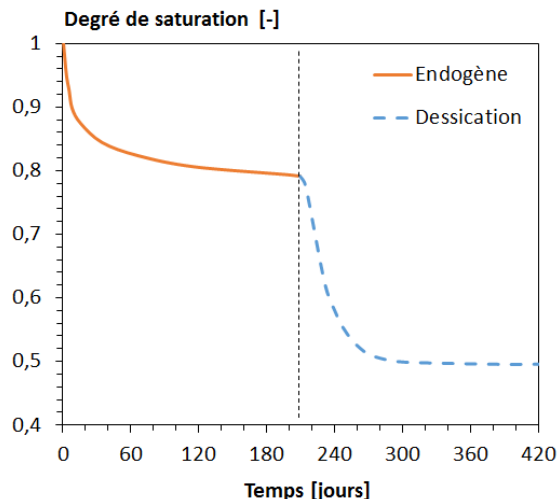


Figure V.11 : Courbe numérique de l'évolution du degré de saturation en condition endogène et en dessiccation pour une pâte de ciment [Haouas, 2007].

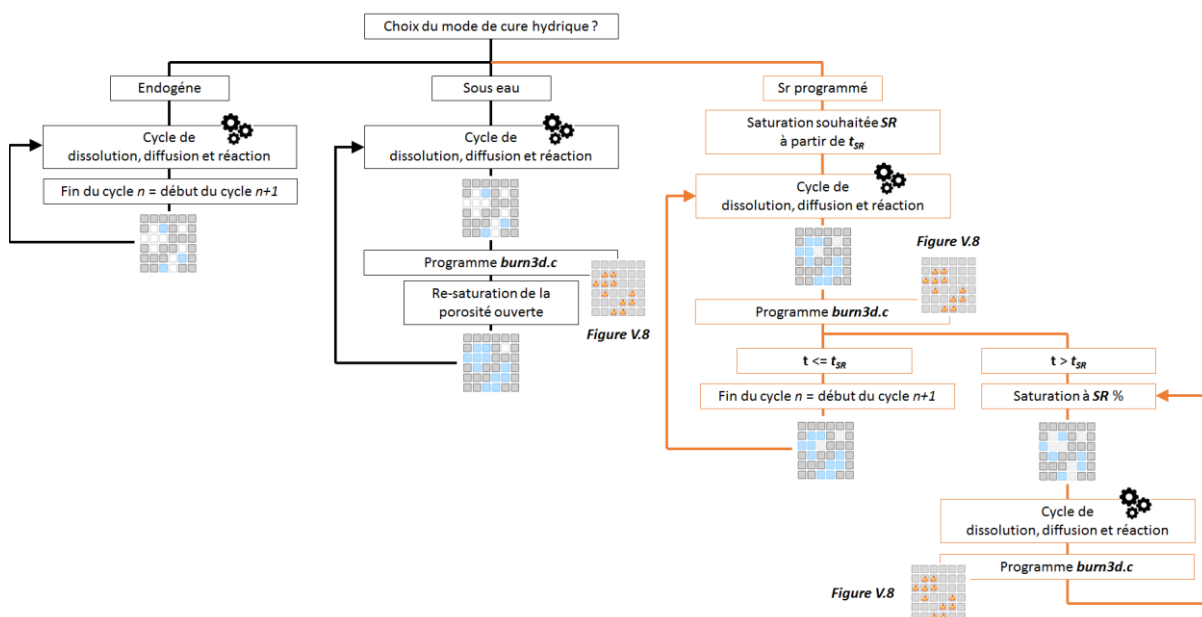


Figure V.12 : Schéma représentant la nouvelle démarche du code de calcul pour gérer la saturation.

V.4. Intégration de la fine recyclée

La fine recyclée (FPO) a été intégrée dans CEMHYD3D (version 3) à partir de données issues de la modélisation d'une pâte de ciment (PO_{num}). PO_{num} a un rapport E/C volumique de 0,93 correspondant à un E/C massique de 0,3 et les paramètres du ciment sont donnés dans le *Tableau III.1*. La démarche de création et de quantification des phases de la fine recyclée numérique (FPO_{num}) est présentée sur la *Figure V.13*.

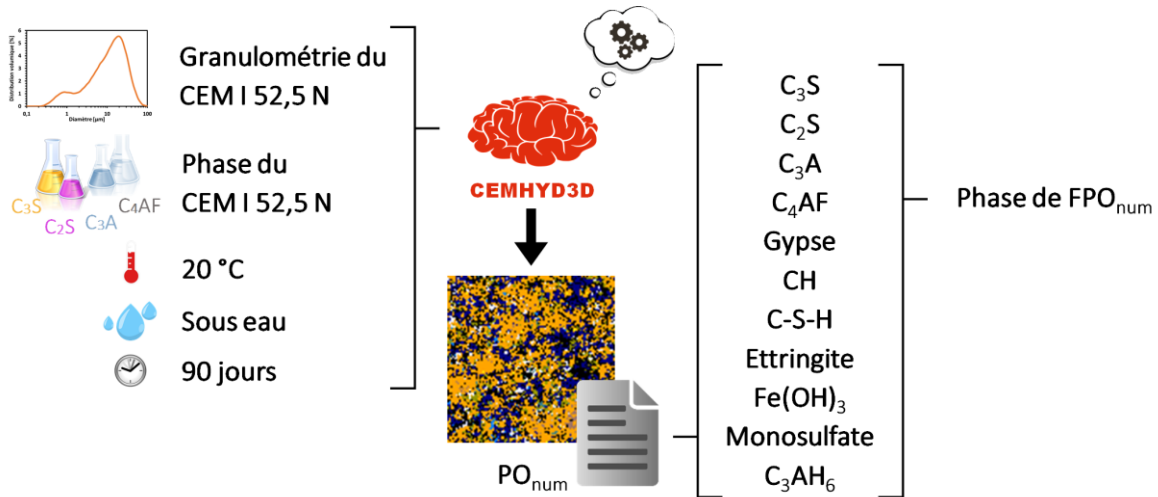


Figure V.13 : Démarche de la création et de la quantification des phases de FPO_{num} dans le code de calcul.

La structure initiale (avant hydratation) de PO_{num}, définie à l'aide de la granulométrie et des phases du ciment, est donnée sur la Figure V.14.a. Cette structure a été hydratée numériquement pendant 90 jours sous eau à 20 °C (Figure V.14.b) et comparée à une image MEB (Figure V.14.c). Les niveaux de gris de la Figure V.14.b sont définis par le code de calcul en fonction de la nature de la phase (noir pour la porosité et blanc pour les phase anhydres du clinker). Visuellement, il y a une bonne corrélation entre l'image MEB et la simulation par le code de calcul.

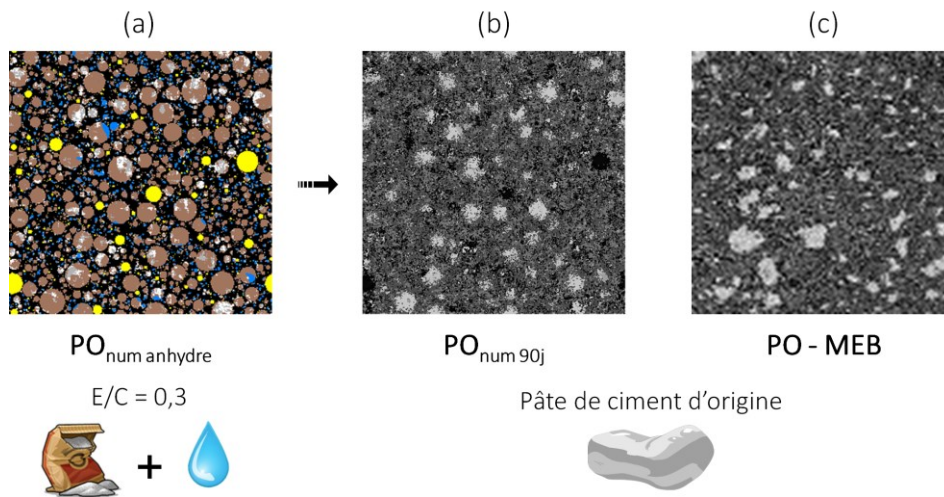


Figure V.14 : Schéma de la structure anhydre (a), de la structure hydratée (b) et d'une image MEB (c).

Les phases de PO_{num} anhydres et de PO après 90 jours d'hydratation sont présentées dans le Tableau V.1. Les phases principales (supérieur à 0,5 % volumique) ont été utilisées pour créer FPO_{num} (Figure V.13). La valeur totale de la phase anhydre issue de la simulation est en accord avec le résultat présenté dans le paragraphe III.2.2.3. La quantité de Portlandite issue de la simulation est, quant à elle, légèrement plus élevée que la valeur issue de l'ATG (Tableau III.3). La quantité de gypse est en accord avec les valeurs DRX présentées sur la Figure III.7.

Tableau V.1 : Répartition massique et volumique des principales phases de $PO_{anhydre}$ et PO_{90j} .

Phases	Volumique [%]			Massique [%]		
	$PO_{anhydre}$	PO_{90j}	ρ [$g.cm^{-3}$]	$PO_{anhydre}$	PO_{90j}	
C_3S	33,65	7,53	3,21	69,93	12,51	24,45 % phase anhydre
C_2S	4,97	2,70	3,28	10,51	4,58	
C_3A	3,95	1,43	3,03	7,77	2,24	
C_4AF	3,92	2,65	3,73	9,56	5,11	
Gypse	3,80	0,00	2,32	2,23	0,00	
CH	-	13,57	2,23	-	15,66	14,19 % par ATG
C-S-H	-	48,72	1,85	-	46,65	42 % par absorption d'eau
Ettringite	-	8,79	1,75	-	7,96	
$Fe(OH)_3$	-	0,68	2,2	-	0,77	
Monosulfate	-	2,02	1,99	-	2,08	
C_3AH_6	-	1,87	2,52	-	2,44	
Total	50,29	89,96		100	100	

Une comparaison du clinker anhydre présent dans FPO_{num} à celui du ciment est présentée dans le *Tableau V.2*. Une forte teneur en C_4AF , en accord avec les résultats DRX (*Figure III.7*), est visible dans la phase anhydre de clinker de FPO_{num} . Une plus faible teneur en C_3S est relevée. Les C_3S sont les principaux créateurs de Portlandite (*Équation II.1*). Cette faible valeur dans FPO_{num} est en accord avec les teneurs en Portlandite calculées dans les différentes pâtes de ciment de l'étude expérimentale (*Figure IV.6*). De plus, FPO_{num} ne possède plus le gypse qui permet de réguler la prise dans le ciment (*Équation II.3*, *Équation II.5* et *Équation II.6*).

Tableau V.2 : Composition du clinker du ciment_{num} et du clinker de FPO_{num} .

	Massique [%]	
	Clinker du ciment _{num}	Clinker de FPO_{num}
C_3S	69,93	51,17
C_2S	10,51	18,74
C_3A	7,77	9,17
C_4AF	9,56	20,92
Gypse	2,23	0,00

À partir des valeurs de la simulation du *Tableau V.1*, les particules de FPO_{num} ont été introduites dans le code de calcul sous formes multiphasiques. La même granularité que le ciment a été utilisée pour FPO_{num} (*Figure III.5*). Un exemple d'utilisation de FPO_{num} dans une pâte de ciment comportant 0 et 50 % de FPO_{num} est donné dans la *Figure V.15*.

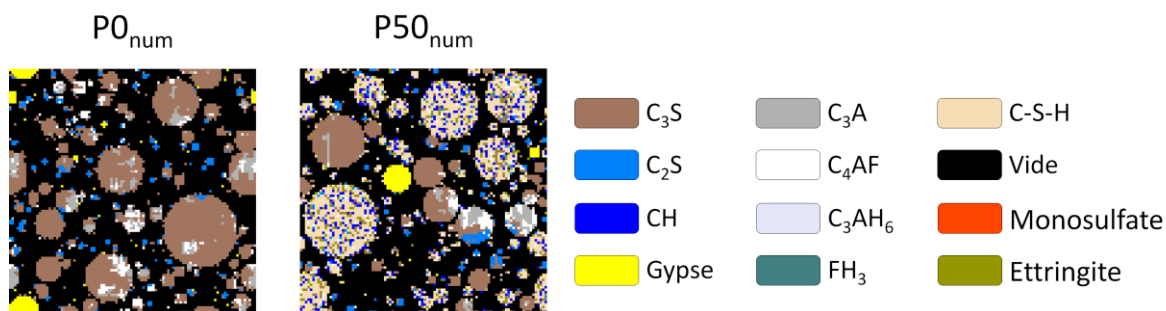


Figure V.15 : Exemple de structure anhydre avec 0 et 50 % de FPO_{num}.

V.5. Synthèse du programme numérique

Une synthèse des différentes simulations numériques réalisées est donnée dans le *Tableau V.3*.

Tableau V.3 : Protocole utilisé pour les hydratations numériques des pâtes P0_{num}, P30_{num}, P50_{num}, P75_{num} et P100_{num}.

Structures	Conditions de cure	Calcul	Intérêt
P0 _{num}	20 °C Sous eau (100 % Sr)	Teneur en CH Teneur en C-S-H Porosité totale	Comparaison des résultats expérimentaux aux simulations numériques <i>(Pertinence de la simulation)</i>
P30 _{num}			
P50 _{num}			
P75 _{num}			
P100 _{num}		Teneur en CH	Analyse de la dissolution de la Portlandite
P0 _{num}	20 °C % Sr ∈ [0 ; 100]	Teneur en CH	Mettre en avant l'HR qui ralentit ou arrête l'hydratation
P30 _{num}			
P50 _{num}			
P75 _{num}			
P0 _{num}	10 et 20 °C % Sr ∈ [0 ; 100]	Teneur en CH	Mettre en avant l'influence du couple T° et HR sur l'hydratation

V.6. Pertinence de la simulation numérique

La simulation numérique, a été validée par comparaison avec certains des résultats expérimentaux obtenus sur les pâtes de ciment (*Chapitre IV p.91*). Des détails sur les structures initiales (anhydres) des pâtes de ciment sont donnés dans un premier temps, puis trois grandeurs physiques seront comparées aux valeurs expérimentales.

V.6.1. Structures numériques des pâtes de ciment

Les données expérimentales sur le ciment CEM I 52,5 N et FPO (§ III.2.2.3 p.61) ont servi de bases pour construire les structures numériques initiales des pâtes de ciment. Ces structures de pâte de ciment

sont notées $P_{i_{num}}$ avec i le pourcentage de substitution de ciment en masse par FPO, $i = j \times 100$ (Équation III.9). Cinq structures numériques de pâte de ciment ont été réalisées (Figure V.16) avec des taux de substitution massiques du ciment CEM I 52,5 N par FPO allant de 0 à 100 % et un rapport eau sur liant constant de 0,45. Le Tableau V.4 donne la répartition par phases des 10^6 voxels de chaque structure numérique de pâte de ciment. Les structures numériques de pâtes de ciment correspondant aux pâtes P10, P20 et P40 n'ont pas été présentées dans la thèse car elles n'apportent aucune information supplémentaire dans l'étude numérique.

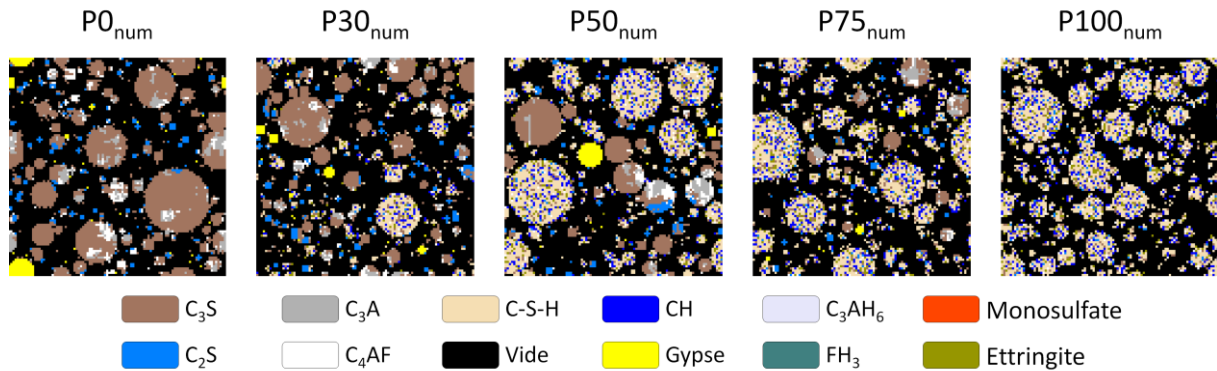


Figure V.16 : Cinq structures de pâte de ciment réalisées à l'aide du code de calcul CEMHYD3D.

Tableau V.4 : Compositions volumiques des structures de pâtes de ciment [voxels].

	$P0_{num}$	$P30_{num}$	$P50_{num}$	$P75_{num}$	$P100_{num}$
<i>Composition [voxels]</i>					
Vide	582756	574901	569849	563817	557522
Ciment	417244	288337	204139	100935	0
FPO	0	136762	226012	335248	442478
<i>Compositions minéralogiques [voxels]</i>					
C_3S	291779	218743	171028	112524	55354
C_2S	43852	36568	31806	25962	20265
C_3A	32420	25467	20925	15353	9912
C_4AF	39889	34554	31065	26780	22611
Gypse	9304	6430	4552	2251	0
Ettringite	0	10886	17991	26686	35221
Monosulfate	0	2845	4701	6973	9204
C_3AH_6	0	3337	5515	8180	10796
C-S-H	0	63799	105435	156393	206416
CH	0	21417	35393	52500	69292
FH_3	0	1053	1740	2581	3407

V.6.2. Comparaison des résultats expérimentaux aux simulations numériques

Deux grandeurs issues des résultats de l'hydratation numérique des structures de pâte de ciment (§ V.6.1127) ont été comparées aux résultats expérimentaux : la teneur en Portlandite et la porosité totale. Une analyse critique de ces résultats est fournie dans les paragraphes suivants. L'étude, portant principalement sur l'évolution de l'hydratation par le suivi de la teneur en Portlandite dans différents matériaux dont la structure poreuse est variable, rend la bonne concordance des valeurs expérimentales avec celles de la simulation (Portlandite et porosité) primordiale pour valider la pertinence du code de calcul.

Les évolutions au cours du temps de la teneur en Portlandite et de la porosité totale dans les structures numériques des pâtes de ciment sont données dans la Figure V.17. Les valeurs issues de l'étude expérimentale (§ IV.2.2.2 p.94 et § IV.2.3.1 p.98) sont également présentées sur ces deux graphiques (Figure V.17).

De légers écarts existent entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par les simulations numériques pour les évolutions de la teneur en Portlandite (Figure V.17 à gauche). Ces écarts restent cependant faibles et la cinétique expérimentale semble respectée. Dans le cas de la porosité (Figure V.17 à droite), des écarts considérables sont constatés. Ils proviennent vraisemblablement de la non-prise en compte par le code de calcul de la porosité des différents hydrates (Powers et al. [Powers et al., 1946] estiment la porosité des hydrates à environ 28 %). En effet dans le code de calcul, la porosité est calculée par le quotient du nombre de voxels ($1 \mu\text{m}^3$) vides et saturés en eau par le nombre total de voxels (10^6). De ce fait, seuls les pores supérieurs ou égaux au micromètre sont pris en compte (taille d'un voxel). Alors que, les pores capillaires, vus comme un résidu de l'espace entre les grains d'anhydres, ont une taille de 10 nm à 10 μm , les pores des hydrates ont quant à eux une taille inférieure à 10 nm [Tognevi, 2012]. Cette taille de pores ($< 1 \mu\text{m}$) n'est donc pas prise en compte par le code de calcul. En prenant en compte la porosité des hydrates dans la simulation (28 %), la porosité totale sera alors plus élevée que celle présente sur la Figure V.17 à droite. La Figure V.18 montre la porosité à 90 jours mesurée expérimentalement et la porosité issue de la simulation avec prise en compte de la porosité des hydrates (plus 28 % de ces derniers). La simulation numérique semble alors en accord avec les résultats expérimentaux.

Les grandeurs numériques et expérimentales comparées sont quasiment identiques ce qui signifie que les structures de pâte de ciment simulées peuvent être considérées représentatives de l'état réel des échantillons.

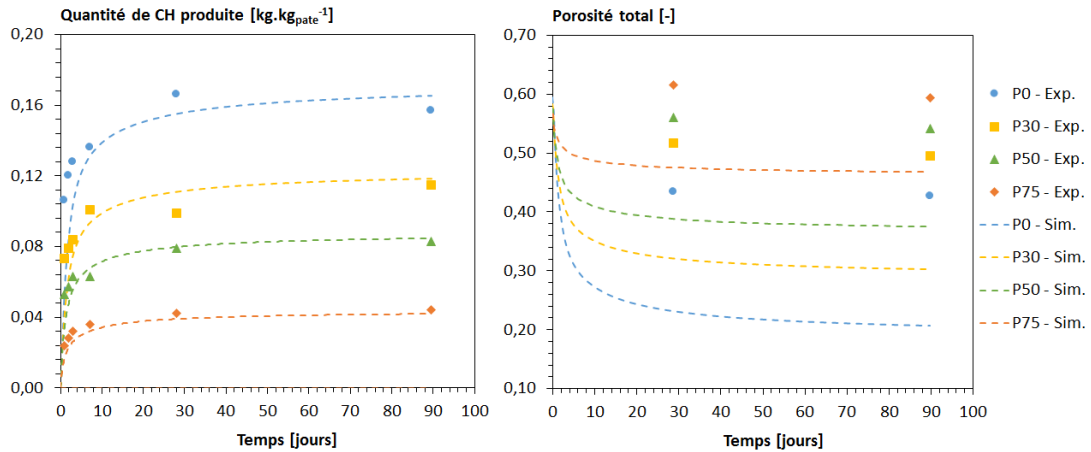


Figure V.17 : Comparaison des résultats de simulation aux résultats expérimentaux ; à gauche, quantités de Portlandite produites en fonction du temps ; à droite, porosité totale des pâtes de ciment en fonction du temps.

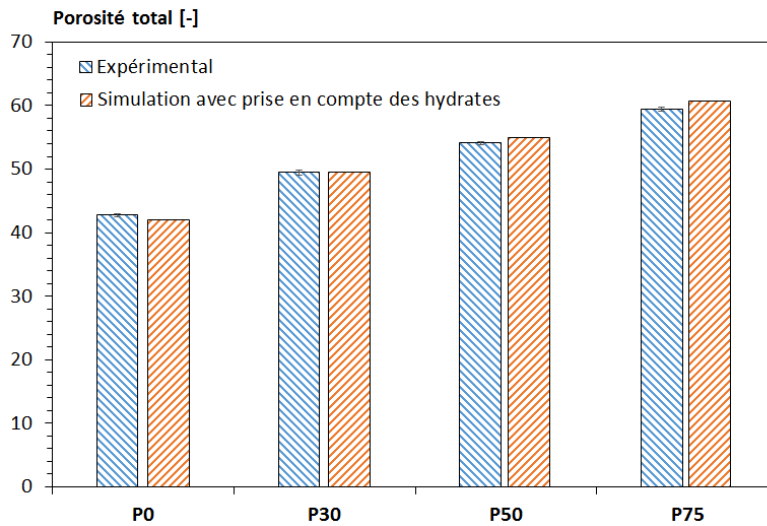


Figure V.18 : Comparaison des résultats de simulation aux résultats expérimentaux pour la porosité à 90 jours en prenant en compte la porosité des hydrates.

V.6.3. Information numérique complémentaire à l'étude expérimentale

Lors de l'hydratation des phases anhydres, le gypse, par sa recristallisation (Équation II.3), ralentit la vitesse de réaction très élevée des C_3A (§ II.2 p.33). Le gypse agit donc comme un régulateur de cette réaction. FPO ne possède pas de gypse dans sa phase anhydre et a une teneur en C_3A différente de celle du ciment CEM I 52,5 N (Tableau IV.2). Les formulations avec substitution du ciment par FPO vont, de ce fait, engendrer un rapport teneur en gypse sur teneur en C_3A différent (Tableau V.5). Cette différence va entraîner une réaction plus rapide des C_3A (Équation II.4) et diminuer la formation d'ettringite (Équation II.5). La Figure V.19 présente les teneurs en gypse et en C_3A au cours de l'hydratation numérique des structures de pâte de ciment. On constate que pour les formulations contenant FPO, la réaction des C_3A démarre dès les premiers instants. Néanmoins, la réaction des C_3A , dans les formulations à haute teneur en FPO, sont moins rapide que les formulations possédant plus de ciment. La Figure V.20 donne la quantité de C_3A ayant réagi après différents temps d'hydratation

numérique sous eau. Cette figure est en accord avec les résultats de la *Figure IV.4*. En effet, avec 30 % de FPO en masse dans P30, une plus grande quantité de C₃A réagit par rapport aux autres formulations au jeune âge (*Figure V.19* de 1h à 5 jours). Après 5 jours, la teneur importante en clinker dans la formulation P0 et la consommation totale du gypse engendre une teneur en C₃A ayant réagi plus élevée que les autres formulations (*Figure V.19* à 10 jours). Au-delà de cette valeur de 30 %, la quantité importante d'hydrate initialement fournie par FPO vient ralentir la réactivité de la phase anhydre dans les pâtes de ciment, en obligeant l'eau à diffuser à travers les hydrates avant de parvenir à la phase anhydre telle que les C₃A [Taylor, 1997].

Tableau V.5 : Rapport teneur en gypse sur teneur en C₃A dans les pâtes de ciment numériques.

	P0 _{num}	P30 _{num}	P50 _{num}	P75 _{num}
Gypse/C ₃ A [-]	28,7	25,2	21,7	14,7

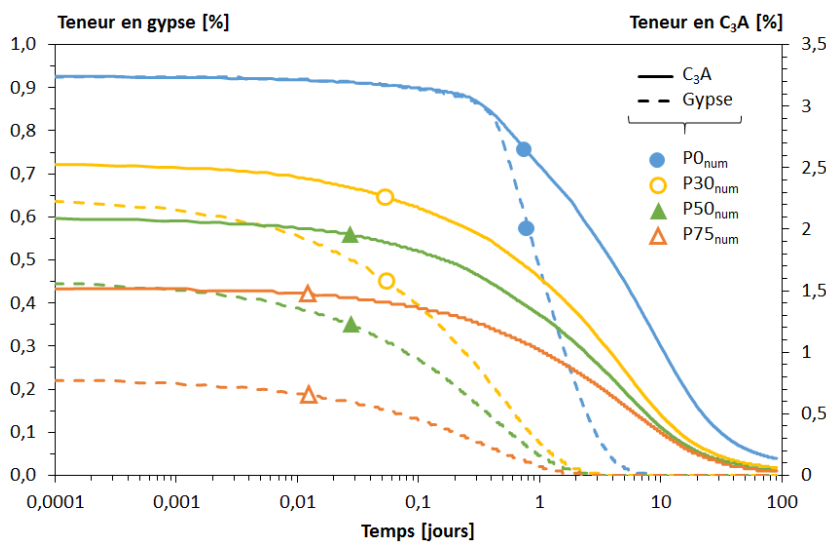


Figure V.19 : Teneur en gypse et en C₃A dans les pâtes de ciment issues de la simulation numérique.

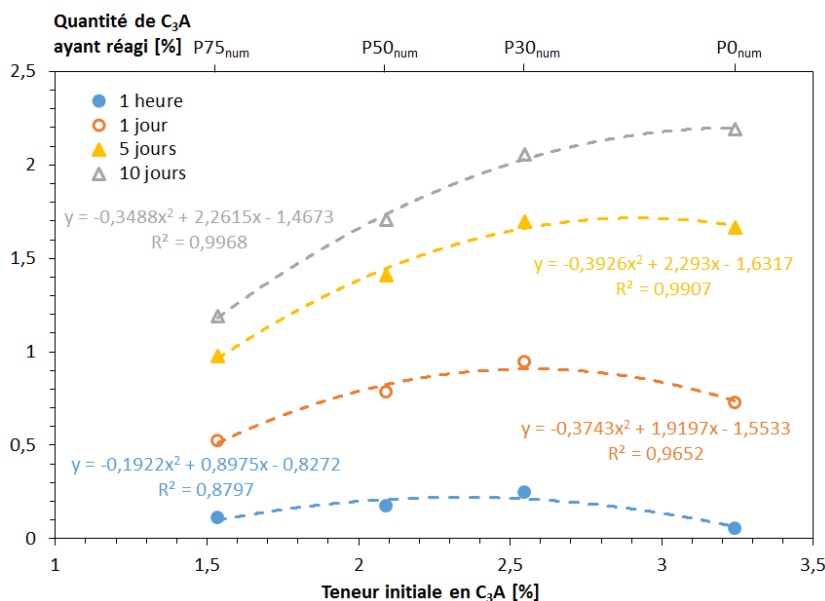


Figure V.20 : Quantité de C₃A ayant réagi après différents temps d'hydratation sous eau en fonction de la teneur initiale en C₃A dans les pâtes de ciment.

Une comparaison des teneurs en C-S-H à 90 jours mesurées expérimentalement et numériquement a également été réalisée et est présentée sur la *Figure V.21*. La bonne concordance entre les résultats numériques et expérimentaux démontre la pertinence de la technique d'absorption de vapeur d'eau utilisée pour la quantification des C-S-H (§ III.5.3.3 p.79).

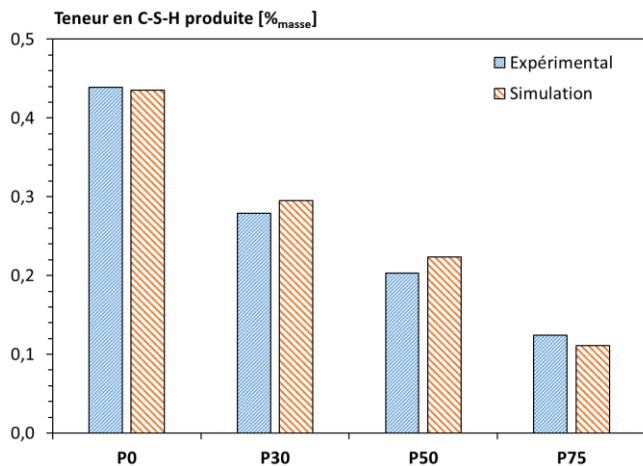


Figure V.21 : Comparaisons des résultats de simulation aux résultats expérimentaux des quantités de C-S-H à 90 jours.

V.7. Dissolution de la Portlandite de FPO

Lors de l'hydratation de FPO (P100), avec un rapport eau sur liant de 0,45, il n'y a pas eu d'évolution visible de la teneur en Portlandite produite au cours du temps mesurée par ATG (§ IV.2.2.2 p.94). Néanmoins, une légère augmentation de la teneur en C-S-H a été mesurée par absorption de vapeur d'eau (§ IV.2.5 p.106). Une chaleur d'hydratation ainsi qu'une résistance à la compression après 2 jours de cure sous eau ont également été mesurées. D'après ces résultats, la phase anhydre présente dans FPO ne semble donc pas s'hydrater de la même manière que le clinker du ciment. Expérimentalement, il n'a pas été possible de différencier la Portlandite initialement présente dans FPO de celle produite par l'hydratation de la phase anhydre.

Des approches expérimentales ont cependant été testées : augmentation du rapport E/L dans l'objectif d'hydrater plus de phases anhydres ; utilisation d'un fluorochrome (Rhodamine B) dans l'objectif de « marquer » les nouveaux hydrates, donc la Portlandite, et ainsi de l'identifier par microscopie confocale. Ces deux essais n'ont cependant pas permis de mettre en avant une production de Portlandite lors de l'hydratation.

Par l'utilisation du code de calcul CEMHYD3D, l'évolution au cours du temps de la Portlandite initiale (présente dans FPO) et la Portlandite produite a pu être mise en évidence. La démarche de l'analyse est proposée sur la *Figure V.22* et détaillée dans le paragraphe suivant.

Avant l'hydratation numérique des structures de pâte de ciment, chaque voxel de Portlandite est relevé dans une matrice 3D (*Figure V.22* Portlandite initiale en bleu). Après hydratation, une nouvelle matrice

3D est créée avec la nouvelle disposition des voxels de Portlandite (*Figure V.22* Portlandite finale en rouge). La différence entre la matrice finale et la matrice initiale donne la matrice de Portlandite produite durant l'hydratation (*Figure V.22* Portlandite produite en orange). La différence entre la matrice initiale et la matrice finale donne, quant à elle, la matrice de Portlandite dissoute durant l'hydratation (*Figure V.22* Portlandite dissoute en vert). Notons que, dans cette démarche, il est impossible de différencier la Portlandite non dissoute et la Portlandite dissoute puis précipitée si cela s'est produit au sein d'un même voxel. Cependant, ce scénario est peu probable dans la mesure où, lors de la dissolution d'une phase anhydre, la Portlandite a tendance à précipiter loin des surfaces des particules afin d'avoir suffisamment de place pour croître [Plassais, 2004]. Cette dernière hypothèse est prise en compte dans le code de calcul. Sept analyses de structures hydratées ont été réalisées à différentes échéances (0, 1, 2, 3, 7, 28 et 90 jours).

La *Figure V.23* présente l'évolution au cours du temps de la teneur en Portlandite initialement présente dans FPO et celle produite par sa phase anhydre. Une augmentation de la teneur en Portlandite produite est visible (*Figure V.23* courbe orange). Cette variation est masquée par la dissolution de la Portlandite initiale (*Figure V.23* courbe bleue). Au finale, une très faible variation de Portlandite (< 0,2 %) est visible (*Figure V.23* courbe grise). Cette variation n'est cependant pas détectable par ATG. La phase anhydre de FPO s'hydrate donc similairement au clinker du ciment Portland en créant des hydrates tels que la Portlandite et des C-S-H.

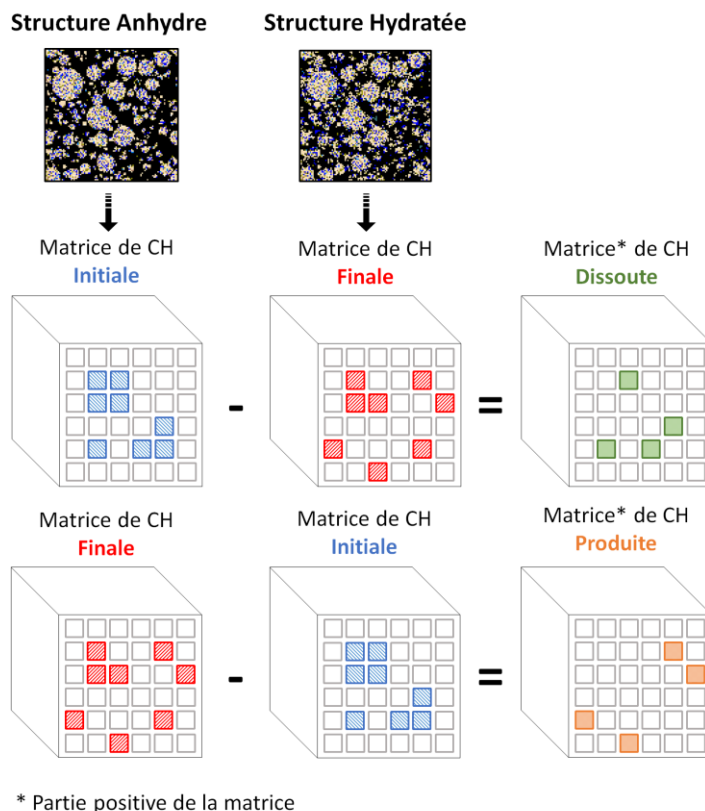


Figure V.22 : Décomposition de la Portlandite présente dans la structure en trois phases : initiale, dissoute et produite

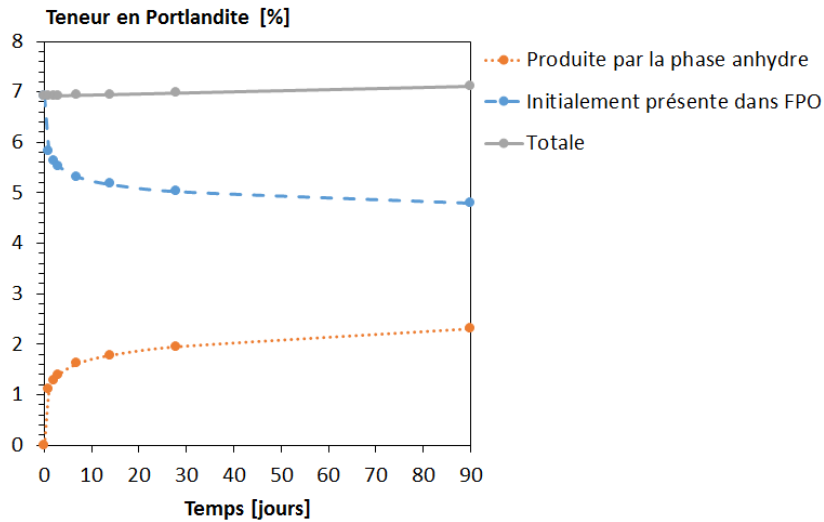


Figure V.23 : Teneurs en Portlandite initiale et produite au cours du temps dans P100_{num}.

V.8. Influence de T° et HR sur l'hydratation des pâtes de ciment numériques

Une modification du code de calcul (§ V.3.2 p.123) a permis de contrôler le degré de saturation en eau liquide (Sr) lors de l'hydratation numérique des structures de pâte de ciment. Expérimentalement, une analyse de la cinétique d'hydratation a été réalisée en faisant varier l'humidité relative (HR) et la température (T°) ambiantes (§ IV.4 p.109). Il a été mis en évidence, par cette analyse expérimentale, que pour un matériau donné, il existe un seuil d'HR ambiante qui ralentit considérablement voire arrête l'hydratation (§ IV.4.1 p.109).

Une étude numérique a été menée sur l'hydratation de quatre structures de pâte de ciment (P0_{num}, P30_{num}, P50_{num} et P75_{num})(Tableau V.4) à différentes conditions de degré de saturation (Sr allant de 0 à 100 %) et deux températures (10 °C et 20 °C) après 24 heures de cure à 20 °C et 100 % Sr (sous eau). La gestion du degré de saturation a été réalisée à partir des paramètres réadaptés (§ V.3.2 p.123) et la température par la gestion programmée (§ V.3.1.3 p.120).

Comme présenté sur la Figure V.10, la cinétique de séchage n'est pas prise en compte dans le code de calcul. Cette simplification reste cependant proche de la réalité dans la mesure où les structures de pâte de ciment dans le code de calcul ont un volume de 0,001 mm³ (10⁶ voxels de 1 μm³). L'équilibre thermique et hydrique pour un si petit volume peut être considéré comme instantané.

Avant d'effectuer l'hydratation numérique des structures de pâte de ciment, une modélisation des isothermes de désorption a été faite en se basant sur les résultats expérimentaux. Cette modélisation est indispensable afin de pouvoir établir la correspondance entre le degré de saturation en eau liquide (Sr) et l'humidité relative (HR) ambiante. Pour ce faire, le modèle de Xi (Équation V.4 à Équation V.9) [Xi, Bazant, Molina, et al., 1994] a été utilisé, car il présente l'avantage de prendre en considération

l'âge du matériau ainsi que la température de conservation.

$$Sr = \frac{W}{W_{sat}} \quad \text{Équation V.4}$$

$$W = \frac{V_m C k H}{(1 - kH)[1 + (C - 1)kH]} \quad \text{Équation V.5}$$

$$V_m = \left(0,068 - \frac{0,22}{t}\right) \left(0,85 + 0,45 \frac{E}{L}\right) V_{ct} \quad \text{Équation V.6}$$

$$C = e^{\frac{855}{T}} \quad \text{Équation V.7}$$

$$k = \frac{\left(1 - \frac{1}{N}\right) C - 1}{C - 1} \quad \text{Équation V.8}$$

$$N = \left(2,5 + \frac{15}{t}\right) \left(0,33 + 2,2 \frac{E}{L}\right) N_{ct} \quad \text{Équation V.9}$$

avec : Sr [-] Degré de saturation de la porosité en eau liquide ; W [kg/m³] teneur en eau pour une humidité relative ambiante donnée ; W_{sat} [kg/m³] teneur en eau pour 100 % HR ; H [-] l'humidité relative ambiante ; t [jours] le temps de cure ; T [K] la température de cure ; E/L [-] le rapport massique de l'eau sur le liant ; V_{ct} et N_{ct} [-] des paramètres propres au liant.

Les représentations graphiques du modèle de Xi pour les quatre formulations de pâte à 90 jours sont données sur la *Figure V.24*. Le calage des paramètres V_{ct} et N_{ct} a été réalisé pour chaque formulation (*Tableau V.6*).

Tableau V.6 : Paramètres V_{ct} et N_{ct} utilisés dans le modèle de Xi [Xi, Bazant, Molina, et al., 1994].

	P0 _{num}	P30 _{num}	P50 _{num}	P75 _{num}
V _{ct} [-]	0,9	0,9	0,9	0,9
N _{ct} [-]	0,76	1,05	1,31	1,79

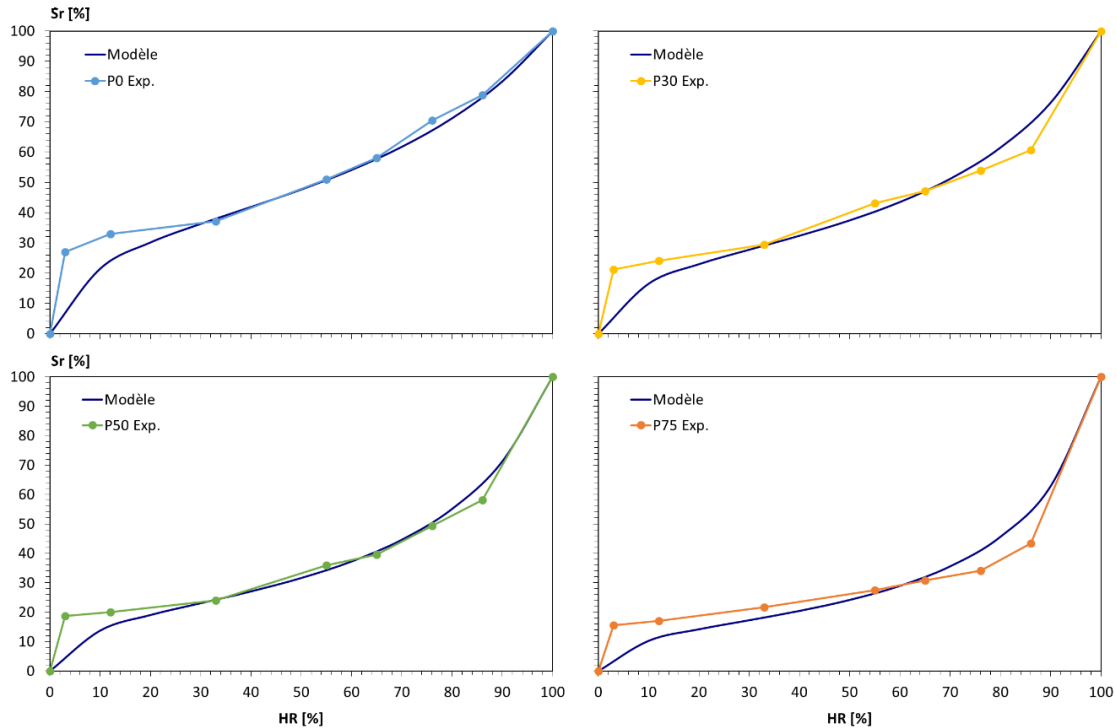


Figure V.24 : Isothermes de désorption des pâtes de ciment obtenues par le modèle de Xi comparées aux isothermes expérimentales à 90 jours.

La Figure V.25 présente la quantité de Portlandite produite lors de l'hydratation numérique des structures de pâte de ciment ($P0_{num}$, $P30_{num}$, $P50_{num}$ et $P75_{num}$) après 1 jour de cure dans l'eau en fonction du temps pour onze Sr différents à 20 °C. Les résultats montrent que, quel que soit le degré de saturation, la quantité de Portlandite produite diminue avec Sr.

La Figure V.26, issue des valeurs de la Figure V.25, présente la quantité de Portlandite produite à 90 jours lors de l'hydratation des pâtes de ciment en fonction du degré de saturation en eau (Figure V.26 à gauche) et en fonction de l'humidité relative (Figure V.26 à droite). Ce dernier graphique étant déterminé à partir de la modélisation des isothermes de désorption (Figure V.24) qui évoluent au cours du temps. D'après les résultats, il ne semble pas y avoir de seuil de Sr conduisant au ralentissement (voire à l'arrêt) de l'hydratation. En effet, quelle que soit la formulation, l'hydratation n'est pas brusquement ralentie ou arrêtée par un Sr donné (différent de 0). Cela pourrait être expliqué par le fait que tant qu'il y a de l'eau et une phase anhydre dans le matériau, il y a hydratation. Cependant, il existe, comme dans l'étude expérimentale, un seuil de HR en dessous duquel l'hydratation est ralentie pour chaque formulation (Figure V.26 à droite). Le seuil étant plus marqué pour des matériaux à fort coefficient de diffusion hydrique.

La Figure V.27 présente la comparaison des valeurs issues du code de calcul et des résultats expérimentaux pour la teneur en Portlandite produite à 90 jours avec différentes humidités relatives. De 100 % HR jusqu'à environ 80 % HR, les valeurs de la simulation sont en accord parfait avec les

valeurs expérimentales. Pour des humidités relatives inférieures à 80 %, les différences entre les résultats proviennent du temps que met le matériau à se stabiliser avec l'humidité relative ambiante. En effet, de par leurs tailles (cubes de 5 mm de côté), lors du changement de cure hydrique, l'hydratation du matériau se poursuit jusqu'à ce qu'il soit en équilibre avec l'ambiance. Cependant, plus le matériau a un coefficient de diffusion hydrique élevé, plus l'équilibre hydrique sera atteint rapidement et plus le séchage sera rapide. Cet effet impacte les pâtes expérimentales mais pas les pâtes numériques pour lesquelles la modélisation des conditions hydriques suppose un équilibre instantané.

La *Figure V.28* présente la quantité de Portlandite produite lors de l'hydratation de la pâte de ciment $P0_{num}$ après 1 jour de cure dans l'eau à 20 °C en fonction du temps pour onze Sr différents et deux températures de cure de 10 et 20 °C. Les résultats montrent que, quelque soit le degré de saturation en eau, l'augmentation de la température accentue la formation de Portlandite.

D'après les courbes obtenues (*Figure V.25* à *Figure V.28*), quels que soient la température et le degré de saturation en eau, la teneur en FPO influe, par la réduction de la quantité de clinker, sur la quantité de Portlandite produite. Pour que l'hydratation du matériau s'arrête, il faut donc que le degré de saturation en eau liquide soit suffisamment faible, voire nul. Pour une humidité relative ambiante donnée, chaque matériau aura un degré de saturation en eau différent de par ses paramètres intrinsèques (coefficient de diffusion hydrique et distribution porale), donc de son isotherme. La variation de Sr n'étant pas proportionnelle à l'HR ambiante, une petite variation de l'HR ambiante pourra entraîner un séchage important du matériau et réduire considérablement son degré de saturation en eau.

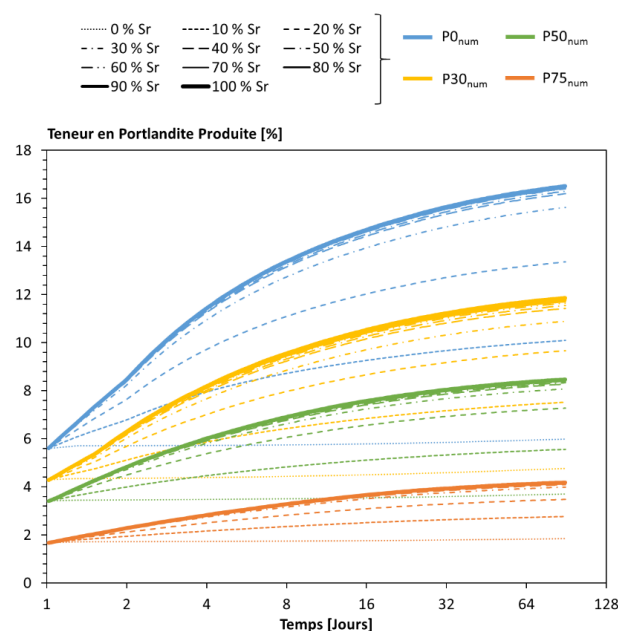


Figure V.25 : Quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment numériques en fonction du temps

pour différentes degré de saturation en eau liquide à 20 °C.

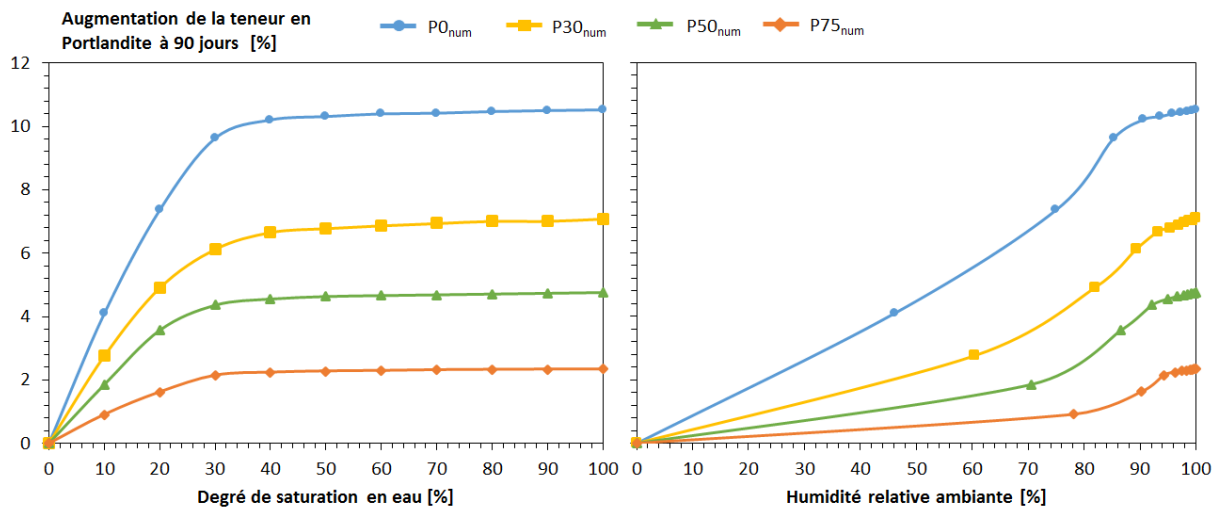


Figure V.26 : Quantité de Portlandite produite à 90 jours lors de l'hydratation des pâtes de ciment numériques en fonction du degré de saturation en eau et de l'humidité relative.

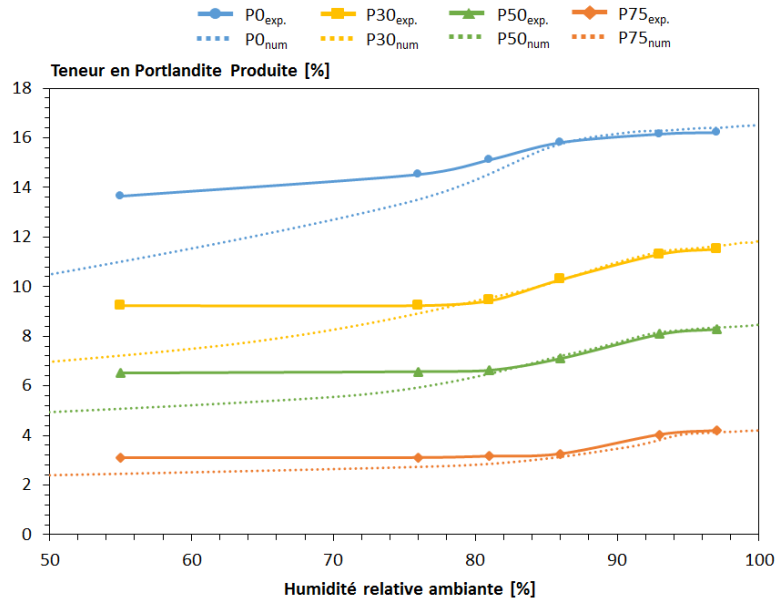


Figure V.27 : Comparaison de la quantité de Portlandite produite dans les pâtes de ciment expérimentale et numérique à 90 jours en fonction de l'humidité relative à 20 °C.

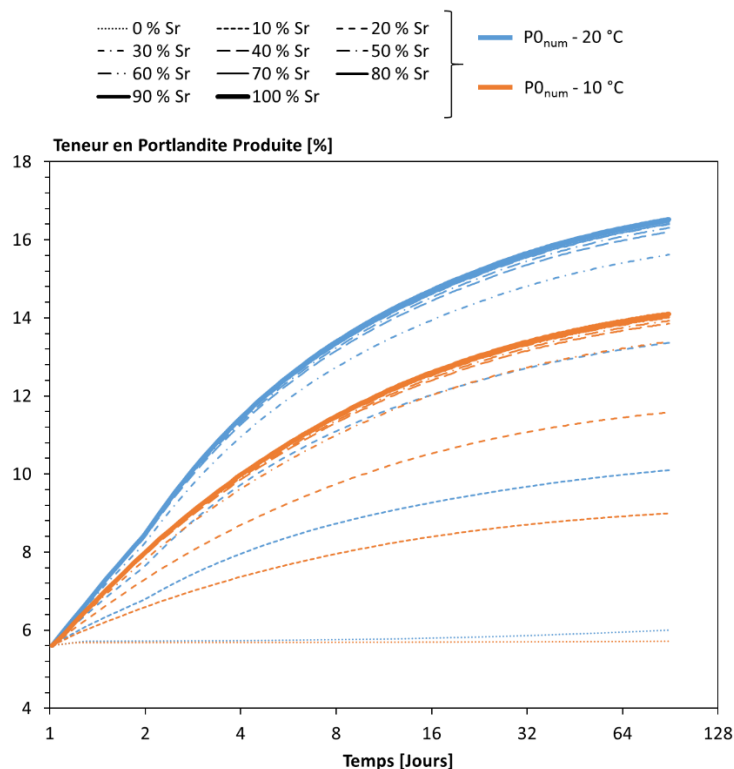


Figure V.28 : Teneur en Portlandite produite dans PO_{num} en fonction du temps pour différentes températures et différents degrés de saturation en eau liquide.

V.9. Conclusion

Le code de calcul CEMHYD3D (version 3) a été utilisé comme modèle numérique d'hydratation. Des paramètres expérimentaux ont été utilisés en données d'entrée afin de caler les cycles du modèle sur le temps ainsi que les phases anhydres du clinker du ciment.

FPO est caractérisée numériquement à partir d'une simulation de l'hydratation d'une pâte de ciment par le code de calcul. Les caractéristiques numériques sont comparées aux valeurs expérimentales présentées dans le Chapitre III (p.57). Une bonne corrélation est trouvée dans l'ensemble.

Des structures de pâte de ciment avec des taux de substitution du ciment par FPO ont été créées. Ces structures ont ensuite été mises dans des conditions thermiques et hydriques différentes puis comparées entre elles.

Le code CEMHYD3D a permis de générer des structures de pâte de ciment numériques, sur lesquelles les teneurs en Portlandite et en C-S-H ainsi que la porosité ont pu être déterminées. Les résultats des simulations ont été comparés à ceux obtenus par les essais expérimentaux. Les simulations ont donné des résultats proches des mesures expérimentales en ce qui concerne les teneurs en Portlandite et en C-S-H à 90 jours et la porosité totale (si la porosité des hydrates est prise en compte).

Le modèle reproduit bien l'hydratation des matériaux étudiés et permet alors de pousser

numériquement plus loin l'étude expérimentale.

Une méthode d'analyse a été mise au point pour déterminer numériquement les teneurs en Portlandite produite et les teneurs en Portlandite dissoute. À l'issue de cette étude, il a été montré que la Portlandite initialement présente dans FPO se dissout au contact de l'eau et que la phase anhydre de FPO est reproduit simultanément dans les mêmes proportions.

Une modification du code de calcul a permis de définir le degré de saturation au cours du temps. Différentes conditions de degré de saturation en eau et de température ont été utilisées après 1 jour de cure sous eau sur les structures de pâtes de ciment. Les résultats des suivis de teneur en Portlandite ont montré que, quelque soit la formulation, l'hydratation n'est pas brusquement ralentie ou arrêtée par un S_r donné. Seul un changement d'humidité relative ambiante viendrait changer le degré de saturation brusquement ce qui ralentirait alors l'hydratation du matériau cimentaire.

Pour des humidités relatives inférieures à 80 %, il semble important de prendre en compte les cinétiques de séchage dans le code de calcul afin de se rapprocher des conditions expérimentales. De plus une modification du code de calcul afin de pouvoir définir des profils de teneur en Portlandite dans le matériau serait intéressante. Cette modification apporterait des informations quant à l'évolution de l'hydratation en fonction de la profondeur dans l'échantillon.

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse ont été menés dans le but d'étudier l'hydratation d'une fine issue du recyclage d'une pâte de ciment. Plus particulièrement, de comprendre l'effet réel de la phase anhydre ainsi que des hydrates présents dans la pâte de ciment lors de l'hydratation et l'influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation.

Dans ce contexte, une campagne expérimentale a été menée afin d'étudier les propriétés d'hydratation et de microstructure de matériaux cimentaires (mortiers et pâtes de ciment) fabriqués en remplaçant une partie de leur ciment par une fine issue du recyclage d'une pâte de ciment durcie et contenant une phase anhydre importante (FPO). Une étude des paramètres contrôlant l'hydratation des pâtes de ciment a ensuite été menée. En complément à l'étude expérimentale, des simulations d'hydratations numériques ont été menées en vue de comprendre l'évolution de la teneur en Portlandite lors de l'hydratation de FPO et de déterminer l'influence des conditions thermo-hydriques sur la quantité de Portlandite.

- Une ATG de la fine recyclée, couplée à une analyse d'images MEB, a montré la présence d'environ 24 % de phases anhydres résiduelles permettant à la fine, finement broyée, d'acquérir des propriétés hydrauliques. Cette importante quantité de phase anhydre est le résultat de l'utilisation d'un faible rapport E/C choisi pour maximiser l'effet de cette phase lors de l'hydratation de la fine ;
- Le ciment anhydre présent dans FPO peut être hydraté lors de son utilisation dans un nouveau matériau cimentaire et ainsi contribue aux propriétés de celui-ci. Cependant, la présence d'une phase anhydre et d'hydrates apportés par la fine ne semble pas accélérer le processus d'hydratation du ciment contrairement à ce qui est proposé dans la littérature. De ce fait, les résultats de la littérature qui confèrent à la fine un effet d'accélérateur dans le processus d'hydratation proviendraient alors non pas des phases anhydres ou d'hydrates de la pâte de ciment broyée, mais des phases de granulats (calcaire ou quartz). Cette dernière phase étant semblable à un filler calcaire ou un filler de quartz. Par ailleurs, un ralentissement de l'hydratation de la phase anhydre de FPO a été observé lors de l'utilisation de FPO seule. Cela est dû à une forte concentration en phase hydratée ;
- Des mesures d'isotherme de désorption sur pâtes de ciment ont montré que la finesse de la microstructure des pâtes est inversement proportionnelle à la teneur en FPO. L'encombrement

du volume par les phases hydratées apportées par FPO diminue les espaces propices à la précipitation des hydrates ce qui laisse une microstructure plus grossière ;

- Aucune évolution de la quantité de Portlandite n'est observée lors de l'hydratation de FPO, néanmoins une élévation de la teneur en C-S-H est observée ce qui est en accord avec les résistances à la compression du mortier avec un taux de substitution du ciment par FPO de 100 %. L'utilisation d'un modèle numérique basé sur des dissolutions et des précipitations nous a permis de comprendre l'évolution de la teneur en Portlandite dans FPO. D'après les résultats numériques, il semble que la Portlandite initialement présente se dissout au contact de l'eau et que la phase anhydre de FPO forme de la Portlandite par la suite. De ce fait aucune évolution de la teneur en Portlandite n'a pu être détectée par ATG. Cette information confère un rôle d'activateur de la réaction pouzzolanique à la phase d'hydrate présente dans la fine. Les données de teneur en C-S-H issues du modèle numérique ont permis la validation de l'essai expérimental de quantification des C-S-H par absorption de vapeur d'eau à 90 jours ;
- Malgré une concentration en Portlandite initialement importante du fait de la présence de FPO, les matériaux fabriqués avec une substitution du ciment par FPO possèdent une moins bonne résistance à la carbonatation accélérée du fait de leur fort coefficient de diffusion et de la dissolution de la Portlandite apportée par la fine ;
- Les résultats des suivis d'hydratation couplés aux résultats des isothermes ont montré que l'effet des conditions thermo-hydriques de conservation sur la cinétique d'hydratation des différentes pâtes de ciment dépend de leurs propriétés intrinsèques. Il n'y a donc pas de seuil, ce qui explique l'absence d'humidité relative ambiante conduisant à l'arrêt de l'hydratation et de ce fait, aucun consensus sur un seuil n'est possible ;
- Pour des HR inférieures à 86 %, l'augmentation de la température compense très peu le ralentissement de l'hydratation dû à la perte d'eau par séchage, notamment dans le cas des pâtes contenant FPO (pâtes à fort coefficient de diffusion hydrique).

Les résultats obtenus dans cette étude en termes d'hydratation, de porosité totale et de résistance à la compression, semblent montrer qu'il est possible de fabriquer des matériaux cimentaires en substituant une partie du ciment par une fine obtenue par concassage et broyage d'une pâte de ciment durcie (sans prétraitement thermique).

Dans ce mémoire des analyses allant, pour certain, jusqu'à 90 jours ont été réalisés, une étude approfondie est nécessaire afin d'analyser le comportement à plus long terme de ces nouveaux matériaux, notamment en ce qui concerne leur durabilité.

Une fine issue d'un broyage d'une pâte de ciment durcie a été réalisée. L'étude pourrait être étendue à des fines issues du broyage de bétons récupérés sur chantiers de démolition ou par l'analyse de composition ternaire (Ciment, FPO et filler de quartz ou de calcaire) pour prendre en compte l'apport des granulats via différents dosages.

Dans ces travaux de recherche, les mesures d'isotherme, de coefficient de diffusion hydrique ainsi que les quantifications des teneurs en Portlandite par ATG ont été réalisées sur des pâtes de ciment correspondant aux mortiers étudiés. Ces mesures ont permis de comprendre l'influence des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation de pâte de ciment à base d'une fine recyclée. Des essais sur bétons permettraient de déterminer l'influence globale de ces différentes pâtes de ciment en présence de granulat.

L'effet des conditions thermo-hydriques de conservation sur l'hydratation pourrait être mené sur de plus grands échantillons afin de déterminer des profils d'hydratation dans l'échantillon.

Ces voies proposées doivent permettre de mieux appréhender le comportement d'une fine issue d'un recyclage de béton issu de déconstruction lors de son hydratation.

Références

- [ADEME, 2016] ADEME, *Consommations conventionnelles de carburant et émissions de CO₂*, (2016)
- [ADEME, 2015] ADEME, *Déchets, Chiffres-clés. Ademe* (2015)
- [ADEME, 2009] ADEME, *Les déchets en chiffres en France*. (2009)
- [Adenot, 1992] F. Adenot, *Durabilité du béton: Caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*. Université d'Orléans. (1992)
- [Aït-Mokhtar et al., 2013] A. Aït-Mokhtar, R. Belarbi, F. Benboudjema, N. Burlion, B. Capra, M. Carcasses, J.B. Colliat, F. Cussigh, F. Deby, F. Jacquemot, T. De Larrard, J.F. Lataste, P. Le Bescop, M. Pierre, S. Poyet, P. Rougeau, T. Rougelot, A. Sellier, J. Semenadisse, J.M. Torrenti, A. Trabelsi, P. Turcry, H. Yanez-Godoy, Experimental investigation of the variability of concrete durability properties. *Cement and Concrete Research*, 45, pp.21–36 (2013)
- [Alrifai et al., 2013] A. Alrifai, S. Aggoun, A. Kadri, S. Kenai, E.H. Kadri, Paste and mortar studies on the influence of mix design parameters on autogenous shrinkage of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 47, pp.969–976 (2013)
- [Atiş, 2003] C.D. Atiş, Accelerated carbonation and testing of concrete made with fly ash. *Construction and Building Materials*, 17(3), pp.147–152 (2003)
- [Avrami, 1939] M. Avrami, Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7(12) (1939)
- [Bajja et al., 2016] Z. Bajja, W. Dridi, A. Darquennes, R. Bennacer, P. Le Bescop, Effect of aggregates on the diffusion properties and microstructure of cement with slurried silica fume based materials. *Cement and Concrete Composites*, 70, pp.86–97 (2016)
- [Baroghel-Bouny, 1994] V. Baroghel-Bouny, *Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances*. (1994)
- [Baroghel-Bouny, 2005] V. Baroghel-Bouny, Nouvelle approche performantielle et prédictive fondée sur les indicateurs de durabilité V. Baroghel-Bouny Club Régional Ouvrages d'Art, 08 déc. 2005, Les Sables d'Olonne, France. *Club Régional Ouvrages d'Art*, pp.1–4 (2005)
- [Baroghel-Bouny et al., 2004] V. Baroghel-Bouny, C. Andrade, M. Castellote, D. Brazillier, J.L. Costaz, R. Couty, R. Degeimbre, L. Divet, B. Godart, G. Gimaldi, S. Guedon-Dubied, L. Hasni, H. Hornain, C. Larive, A. Roux, L. Linger, P. Monachon, M. Moranville-Regourd, I. Petre-Lazar, D. Poineau, N. Rafaï, P. Rouheau, G. Villain, M.P. Yssorch-Cubaynes, *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Indicateurs de durabilité*, (2004)
- [Barrett et al., 1951] E. Barrett, L. Joyner, P. Halenda, The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), pp.373–380 (1951)
- [Bary et al., 2006] B. Bary, S. Béjaoui, Assessment of diffusive and mechanical properties of hardened cement pastes using a multi-coated sphere assemblage model. *Cement and Concrete Research*, 36(2), pp.245–258 (2006)
- [Baudot et al., 1998] A. Baudot, J. Mazuer, J. Odin, Conserver des éléments biologiques par vitrification : Applications particulières du froid. *Revue générale du froid*, 88, pp.35–40 (1998)
- [Bazant, 1988] Z.P. Bazant, *Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete*, Illinois USA (1988)
- [Begarín, 2013] F. Begarín, Etude de paramètres endogènes et exogènes au ciment Portland ordinaire influençant l'hydratation de sa phase principale : le silicate tricalcique. (2013)

- [Bentz, 2006] D.P. Bentz, Influence of water-to-cement ratio on hydration kinetics: Simple models based on spatial considerations. *Cement and Concrete Research*, 36(2), pp.238–244 (2006)
- [Bentz, 1997] D.P. Bentz, Three-Dimensional Computer Simulation of Portland Cement Hydration and Microstructure Development. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(1), pp.3–21 (1997)
- [Bentz et al., 1999] D.P. Bentz, E.J. Garboczi, C.J. Haecker, O.M. Jensen, Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 29, pp.1663–1671 (1999)
- [Bentz et al., 1997] D.P. Bentz, K.A. Snyder, P.E. Stutzman, Hydration of Portland Cement: the Effects of Curing Conditions. In *10th International Congress on the Chemistry of Cement. Vol. 2.* (1997)
- [Bishnoi, 2008] S. Bishnoi, Vector Modelling of Hydrating Cement Microstructure and Kinetics. *Techniques*, 4093 (2008)
- [Bogue, 1955] R.H. Bogue, The chemistry of portland cement. *Reinhold publishing corporation new york*, 79(4), p.322 (1955)
- [Bonavetti et al., 2003] V.L. Bonavetti, H.A. Donza, G. Menéndez, O. Cabrera, E.F. Irassar, Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. *Cement and Concrete Research*, 33(6), pp.865–871 (2003)
- [Bouasker et al., 2008] M. Bouasker, P. Mounanga, P. Turcry, A. Loukili, A. Khelidj, Chemical shrinkage of cement pastes and mortars at very early age: Effect of limestone filler and granular inclusions. *Cement and Concrete Composites*, 30(1), pp.13–22 (2008)
- [Van Breugel, 1991] K. Van Breugel, *Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement-based materials*. TU Delft, Delft University of Technology. (1991)
- [BRGM, 2016] BRGM, *Inventaire des carrières d’approvisionnement des cimenteries en France métropolitaine*, (2016)
- [Brunauer et al., 1940] S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. Teller, On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62(7), pp.1723–1732 (1940)
- [Bur, 2012] N. Bur, *Etude des caractéristiques physico-chimiques de nouveaux bétons éco-respectueux pour leur résistance à l’environnement dans le cadre du développement durable*. Thèse de Doctorat de l'Université de Strasbourg. (2012)
- [Carde, 1996] C. Carde, *Caractérisation et modélisation de l’altération des propriétés mécaniques due à la lixiviation des matériaux cimentaires*. INSA de Toulouse. (1996)
- [Castellano et al., 2016] C.C. Castellano, V.L. Bonavetti, H.A. Donza, E.F. Irassar, The effect of w/b and temperature on the hydration and strength of blastfurnace slag cements. *Construction and Building Materials*, 111, pp.679–688 (2016)
- [Cervera et al., 2002] M. Cervera, R. Faria, J. Oliver, T. Prato, Numerical modelling of concrete curing, regarding hydration and temperature phenomena. *Computers and Structures*, 80, pp.1511–1521 (2002)
- [Çetin et al., 2016] C. Çetin, S.T. Erdoğan, M. Tokyay, Effect of particle size and slag content on the early hydration of interground blended cements. *Cement and Concrete Composites*, 67, pp.39–49 (2016)
- [Chen et al., 2009] I.A. Chen, M.C.G. Juenger, Incorporation of waste materials into portland cement clinker synthesized from natural raw materials. *Journal of Materials Science*, 44(10), pp.2617–2627 (2009)
- [Chen, 2007] W. Chen, *Hydration of slag cement. Theory, modeling and application*. (2007)
- [Colin et al., 2014] S. Colin, M. Urvois, *Bilan d’activité 2013 de la base de données et du site internet « Carrières & Matériaux »*, (2014)

- [Courbiere et al., 2009] B. Courbiere, A. Baudot, C. Mazoyer, B. Salle, J. Lornage, Vitriification: a future technique for ovarian cryopreservation? Physical basis of cryobiology, advantages and limits. *Gynécologie, obstétrique and fertilité*, 37, pp.803–13 (2009)
- [Darquennes, 2009] A. Darquennes, *Comportement au jeune âge de bétons formulés à base de ciment au laitier de haut fourneau en condition de déformations libre et restreinte*. Université Libre de Bruxelles. (2009)
- [EN ISO 12572, 2001] EN ISO 12572, *Performance hygrothermique des matériaux et produits pour le bâtiment - Détermination des propriétés de transmission de la vapeur d'eau*, (2001)
- [ENTSOE, 2014] ENTSOE, *L'électricité en Europe 2014*. (2014)
- [Farcas et al., 2001] F. Farcas, P. Touze, La spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) Une méthode intéressante pour la caractérisation des ciments. *Bulletin des laboratoire des ponts et chaussées*, pp.77–88 (2001)
- [Favier, 2014] A. Favier, *Mécanisme de prise et rhéologie de liants géopolymères modèles*. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est. (2014)
- [Feiz et al., 2015] R. Feiz, J. Ammenberg, L. Baas, M. Eklund, A. Helgstrand, R. Marshall, Improving the CO₂ performance of cement, part I: utilizing life-cycle assessment and key performance indicators to assess development within the cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 98, pp.272–281 (2015)
- [Ferraris, 2001] C.F. Ferraris, Concrete mixing methods and concrete mixers: State of the art. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106(2), p.391 (2001)
- [FFB, 2014] FFB, *Les déchets de Chantier*. (2014)
- [Fierens et al., 1974] P. Fierens, A. Verhaegen, J.P. Verhaegen, Etude de la formation de l'hydrocarboaluminate de calcium. *Cement and Concrete Research*, 4(5), pp.695–707 (1974)
- [Florea & Brouwers, 2013] M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers, Properties of various size fractions of crushed concrete related to process conditions and re-use. *Cement and Concrete Research*, 52, pp.11–21 (2013)
- [Florea et al., 2012] M.V.A. Florea, H.J.H. Brouwers, Recycled concrete fines and aggregates - the composition of various size fractions related to crushing history. *Proceedings of the international conference on building materials*, pp.1034–1041 (2012)
- [Florea et al., 2014] M.V.A. Florea, Z. Ning, H.J.H. Brouwers, Activation of liberated concrete fines and their application in mortars. *Construction and Building Materials*, 50, pp.1–12 (2014)
- [Florea, Ning, et al., 2013] M.V.A. Florea, Z. Ning, H.J.H. Brouwers, Treatment and application of recycled concrete fines.pdf. *Cement and concrete technology in Africa*, pp.585–592 (2013)
- [Flower et al., 2007] D.J.M. Flower, J.G. Sanjayan, Green house gas emissions due to concrete manufacture. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 12(5), pp.282–288 (2007)
- [Fridrichova et al., 2006] M. Fridrichova, K. Kulisek, J. Brauner, Utilizacion de hormigones reciclados en la industria del cemento. *Cemento-Hormigon*, 872, pp.26–50 (2006)
- [Fujii et al., 1974] K. Fujii, W. Kondo, Kinetics of the Hydration of Tricalcium Silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(11), pp.492–497 (1974)
- [Fukuhara et al., 1981] M. Fukuhara, S. Goto, K. Asaga, M. Daimon, R. Kondo, Mechanisms and kinetics of C4AF hydration with gypsum. *Cement and Concrete Research*, 11(3), pp.407–414 (1981)

- [Galbenis et al., 2006] C.T. Galbenis, S. Tsimas, Use of construction and demolition wastes as raw materials in cement clinker production. *China Particuology*, 4(2), pp.83–85 (2006)
- [Gallucci et al., 2006] E. Gallucci, X. Zhang, K. Scrivener, Influence de la températures sur le développement microstructural des bétons. *Septième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton*. Toulouse. (2006)
- [Garboczi et al., 1996] E.J. Garboczi, D.P. Bentz, Modelling of the microstructure and transport properties of concrete. *Construction and Building Materials*, 10(5), pp.293–300 (1996)
- [Garrault et al., 2005] S. Garrault, E. Finot, E. Lesniewska, A. Nonat, Study of C-S-H growth on C3S surface during its early hydration. *Materials and Structures*, 38(4), pp.435–442 (2005)
- [GNR, 2011] GNR, Cement Data Base. (2011)
- [Gokce et al., 2016] A. Gokce, C. Beyaz, H. Ozkan, Influence of fines content on durability of slag cement concrete produced with limestone sand. *Construction and Building Materials*, 111, pp.419–428 (2016)
- [Habert et al., 2010] G. Habert, C. Billard, P. Rossi, C. Chen, N. Roussel, Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives. *Cement and Concrete Research*, 40, pp.820–826 (2010)
- [Habert et al., 2008] G. Habert, N. Roussel, Comment concevoir un béton ayant un faible impact environnemental ? In *XXVI^e rencontres universitaires de Génie Civil*. (2008)
- [Habert et al., 2009] G. Habert, N. Roussel, Study of two concrete mix-design strategies to reach carbon mitigation objectives. *Cement and Concrete Composites*, 31(6), pp.397–402 (2009)
- [Hamami, 2009] A.E.A. Hamami, *Vers une prédiction de la perméabilité au gaz à partir de la composition des matériaux cimentaires*. (2009)
- [Hansen, 1986] T.C. Hansen, Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. *Materials and Structures*, 19, pp.423–436 (1986)
- [Haouas, 2007] A. Haouas, *Comportement au jeune âge des matériaux cimentaires - caractérisation et modélisation chimio-hydro-mecanique du retrait*. Ecole normale supérieure de Cachan. (2007)
- [Hemalatha et al., 2016] T. Hemalatha, M. Mapa, N. George, S. Sasmal, Physico-chemical and mechanical characterization of high volume fly ash incorporated and engineered cement system towards developing greener cement. *Journal of Cleaner Production*, 125, pp.268–281 (2016)
- [Husson, 1991] S. Husson, *Etude physico-chimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers*. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. (1991)
- [Infociments, 2015] Infociments, *Infociments 2015 L'essentiel*, Syndicat français de l'industrie cimentière (SFIC) (2015)
- [Institut français de l'environnement, 2007] Institut français de l'environnement, Le recyclage des déchets du bâtiment et des travaux publics peut progresser. (2007)
- [ISO 12154, 2014] ISO 12154, *Détermination de la masse volumique par déplacement volumétrique - Masse volumique du squelette mesurée par pycnométrie à gaz*, (2014)
- [ISO 13320:2009, 2009] ISO 13320:2009, *Analyse granulométrique - Méthodes par diffraction laser - Principes généraux*, (2009)
- [Issaadi et al., 2015] N. Issaadi, a. Nouviaire, R. Belarbi, a. Aït-Mokhtar, Moisture characterization of cementitious material properties: Assessment of water vapor sorption isotherm and permeability variation with ages. *Construction and Building Materials*, 83, pp.237–247 (2015)
- [Jensen et al., 1999] O.M. Jensen, P.F. Hansen, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, Clinker mineral hydration at reduced relative humidities. *Cement and Concrete Research*, 29, pp.1505–1512 (1999)

- [Jewell et al., 2014] S. Jewell, S.M. Kimball, *Mineral commodity summaries 2014*, Virginia: U.S. Geological Survey (2014)
- [Jewell et al., 2015] S. Jewell, S.M. Kimball, *Mineral commodity summaries 2015*, Virginia: U.S. Geological Survey (2015)
- [Jiang et al., 2016] J. Jiang, Z. Lu, Y. Niu, J. Li, Y. Zhang, Investigation of the properties of high-porosity cement foams based on ternary Portland cement–metakaolin–silica fume blends. *Construction and Building Materials*, 107, pp.181–190 (2016)
- [Kadri et al., 2009] E.H. Kadri, S. Aggoun, G. De Schutter, K. Ezziane, Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Materials and Structures*, 43, pp.665–673 (2009)
- [Kajaste et al., 2015] R. Kajaste, M. Hurme, Cement industry greenhouse gas emissions – management options and abatement cost. *Journal of Cleaner Production*, 112, pp.4041–4052 (2015)
- [Khokhar, 2010] M.I. Khokhar, *Optimisation of concrete mix design with high content of mineral additions : Effect on microstructure, hydration and shrinkage*. Ecole Centrale de Nantes. (2010)
- [Kjellsen et al., 1991] K.O. Kjellsen, R.J. Detwiler, O.E. Gjorv, Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 21, pp.179–189 (1991)
- [Knudsen, 1984] T. Knudsen, The dispersion model for hydration of portland cement I. General concepts. *Cement and Concrete Research*, 14, pp.622–630 (1984)
- [Kocaba, 2009] V. Kocaba, *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. Thèse de Doctorat de l'Ecole polytechnique fédérale de lausanne. (2009)
- [Kondo et Ueda, 1968] R. Kondo, S. Ueda, Kinetics and Mechanisms of the Hydration of Cements. In *Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement*. Tokyo. (1968)
- [Van der Lee et al., 2001] J. Van der Lee, L. De Windt, *CHESS Tutorial and Cookbook* Ecole des., Ecole des Mines de Paris (2001)
- [Van der Lee et al., 2003] J. Van der Lee, L. De Windt, V. Lagneau, P. Goblet, Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. *Computers & Geosciences*, 29(3), pp.265–275 (2003)
- [Lee et al., 2006] K.M. Lee, H.K. Lee, S.H. Lee, G.Y. Kim, Autogenous shrinkage of concrete containing granulated blast-furnace slag. *Cement and Concrete Research*, 36(7), pp.1279–1285 (2006)
- [Locher, 1976] F.W. Locher, *Chemie des zements und der Hydrations-Produkte*. *Zement-Taschenbuch* (1976)
- [Lothenbach et al., 2007] B. Lothenbach, F. Winnefeld, C. Alder, E. Wieland, P. Lunk, Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 37, pp.483–491 (2007)
- [Loukili, 1996] A. Loukili, *Étude du retrait et du fluage de bétons à ultra-hautes performances*. Thèse de Doctorat de l'École Centrale de Nantes. (1996)
- [Matschei et al., 2007] T. Matschei, B. Lothenbach, F.P. Glasser, Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaSO₄-CaCO₃-H₂O. *Cement and Concrete Research*, 37, pp.1379–1410 (2007)
- [Midgley, 1964] H.G. Midgley, The formation and phase composition of Portland cement clinker. *The Chemistry of Cements*, 1, pp.89–130 (1964)
- [Mills, 1966] R.H. Mills, Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes. *Highway Research Board Special Report*, (90) (1966)
- [Morandeu, 2013] A. Morandeu, *Carbonatation atmosphérique des systèmes cimentaires à faible teneur en portlandite*. (2013)

- [Mounanga, 2003] P. Mounanga, Comportement des matrices cimentaires au jeune âge : relation entre évolution chimique et déformations chimique et endogène. *XXI^e rencontres universitaires de Génie Civil*. pp. 189–198. (2003)
- [Mounanga, 2004] P. Mounanga, *Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation, retraits, propriétés thermophysiques*. (2004)
- [Mounanga et al., 2004] P. Mounanga, A. Khelidj, A. Loukili, V. Baroghel-Bouny, Predicting Ca(OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2), pp.255–265 (2004)
- [Namouniara, 2015] K.D. Namouniara, *Étude expérimentale de la diffusion du CO₂ et des cinétiques de carbonatation des matériaux cimentaires à faibles dosages en clinker*. (2015)
- [NF EN 12350-2, 2012] NF EN 12350-2, *Essais pour béton frais - Partie 2 : essai d'affaissement*, (2012)
- [NF EN 14630, 2007] NF EN 14630, *Produits et systèmes pour la protection et la réparation des structures en béton - Méthodes d'essais - Mesurage de la profondeur de carbonatation d'un béton armé par la méthode phénolphtaléine*, (2007)
- [NF EN 196-1, 2006] NF EN 196-1, *Méthodes d'essais des ciments - Partie 1 : détermination des résistances mécaniques*, (2006)
- [NF EN 196-6, 2012] NF EN 196-6, *Méthodes d'essai des ciments - Partie 6 : détermination de la finesse*, (2012)
- [NF EN 196-9, 2010] NF EN 196-9, *Méthodes d'essai des ciments - Partie 9 : chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique*, (2010)
- [NF EN 197-1, 2012] NF EN 197-1, *Ciment - Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants*, (2012)
- [NF EN 206-1, 2004] NF EN 206-1, *Béton Partie 1 : Spécification, performances, production et conformité*, (2004)
- [NF EN ISO 16720, 2007] NF EN ISO 16720, *Qualité du sol - Prétraitement des échantillons par lyophilisation pour analyse subséquente*, (2007)
- [NF P18-459, 2010] NF P18-459, *Essai pour béton durci : Essai de porosité et de masse volumique*, (2010)
- [Nguyen, 2009] M.D. Nguyen, *Modélisation des couplages entre hydratation et dessiccation des matériaux cimentaires à l'issue du décoffrage. Étude de la dégradation des propriétés de transfert*. (2009)
- [Nilsson, 1980] L.O. Nilsson, Hygroscopic moisture in concrete – drying, measurement and related material properties. *Division of building materials lund institute of technology*, pp.1–162 (1980)
- [Nonat, 1994] A. Nonat, Interactions between chemical evolution (hydration) and physical evolution (setting) in the case of tricalcium silicate. *Materials and Structures*, 27(4), pp.187–195 (1994)
- [Odler, 1998] I. Odler, *Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement*, Elsevier (1998)
- [Odler et al., 1981] I. Odler, J. Schüppstuhl, Early hydration of tricalcium silicate III. Control of the induction period. *Cement and Concrete Research*, 11(5), pp.765–774 (1981)
- [Oksri-Nelfia, 2015] L. Oksri-Nelfia, *Incorporation de fines issues de granulats recyclés dans la fabrication de nouveaux liants hydrauliques*. Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle. (2015)
- [Oksri-Nelfia et al., 2013] L. Oksri-Nelfia, P. Mahieux, P. Turcry, Y. Amine, O. Amiri, Incorporation de fines de béton de démolition dans la fabrication de mortier par substitution du ciment. *AUGC*. (2013)
- [Olson et al., 2001] R.A. Olson, H.M. Jennings, Estimation of C-S-H content in a blended cement paste using water adsorption. *Cement and Concrete Research*, 31(3), pp.351–356 (2001)

- [Van Oss et al., 2002] H.G. Van Oss, A.C. Padovani, Cement manufacture and the environment-Part I: Chemistry and technology. *Journal of Industrial Ecology*, 6, pp.89–106 (2002)
- [Papadakis et al., 1991] V.G. Papadakis, C.G. Vayenas, M.N. Fardis, Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete. *Materials Journal*, 88(2) (1991)
- [Pastor et al., 2016] J.L. Pastor, J.M. Ortega, M. Flor, M.P. López, I. Sánchez, M.A. Climent, Microstructure and durability of fly ash cement grouts for micropiles. *Construction and Building Materials*, 117, pp.47–57 (2016)
- [Pate et al., 1988] R.G. Pate, D.C. Killoh, L.J. Parrott, W. Gutteridge, Influence of curing at different relative humidities upon compound reactions and porosity in Portland cement paste. *Materials and Structures*, 21, pp.192–197 (1988)
- [Plassais, 2004] A. Plassais, Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments. (2004)
- [Pommersheim et al., 1979] J.M. Pommersheim, J.R. Clifton, Mathematical modeling of tricalcium silicate hydration. *Cement and Concrete Research*, 9(6), pp.765–770 (1979)
- [Poppe et al., 2005] A.M. Poppe, G. De Schutter, Cement hydration in the presence of high filler contents. *Cement and Concrete Research*, 35(12), pp.2290–2299 (2005)
- [Powers, 1958] T.C. Powers, Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal of the American Ceramic Society*, 41(1958), p.1 (1958)
- [Powers et al., 1946] T.C. Powers, T.L. Brownyard, Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. *Journal Proceedings*, 43(1946), pp.249–336 (1946)
- [Rasheeduzzafar et al., 1991] Rasheeduzzafar, S. Ehtesham Hussain, Effect of microsilica and blast furnace slag on pore solution composition and alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Composites*, 13(3), pp.219–225 (1991)
- [Rompaey, 2006] G.V. Rompaey, *Étude de la réactivité des ciments riches en laitier, à basse température et à temps court, sans ajout chloruré*. Thèse de Doctorat de l'Université Libre de Bruxelles. (2006)
- [Rougelot et al., 2009] T. Rougelot, F. Skoczylas, N. Burlion, Water desorption and shrinkage in mortars and cement pastes: Experimental study and poromechanical model. *Cement and Concrete Research*, 39(1), pp.36–44 (2009)
- [Salas et al., 2016] D. Salas, A. Ramirez, C. Rodríguez, D. Petroche, A. Boero, J. Duque-Rivera, Environmental impacts, life cycle assessment and potential improvement measures for cement production: a literature review. *Journal of Cleaner Production*, 113, pp.114–122 (2016)
- [Salazar et al., 2010] K. Salazar, M.K. Mcnutt, *Mineral commodity summaries 2010*, Virginia: U.S. Geological Survey (2010)
- [Schindler et al., 2005] A.K. Schindler, K.J. Folliard, Heat of Hydration Models for Cementitious Materials. *ACI Materials Journal*, (102), pp.24–33 (2005)
- [Sedran, 1999] T. Sedran, Rhéologie et rhéométrie des bétons. Application aux bétons autonivelants. , p.220 (1999)
- [Shao et al., 2006] Y. Shao, M.S. Mirza, X. Wu, CO₂ sequestration using calcium-silicate concrete. *Canadian Journal of Civil Engineering*, 33(6), pp.776–784 (2006)
- [Shui et al., 2009] Z. Shui, D. Xuan, W. Chen, R. Yu, R. Zhang, Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures. *Construction and Building Materials*, 23, pp.531–537 (2009)
- [Shui et al., 2012] Z. Shui, R. Yu, J. Dong, Activation of Fly Ash with Dehydrated Cement Paste. *ACI Materials Journal*, (108), pp.204–208 (2012)
- [Slamecka et al., 2002] T. Slamecka, T. Slamecka, F. Skvara, F. Skvara, The effect of water ratio on microstructure and composition of the hydration products of Portland cement pastes. *Ceramics-Silikaty*, 46(4), pp.152–158 (2002)

- [Snyder et al., 2004] K.A. Snyder, D.P. Bentz, Suspended hydration and loss of freezable water in cement pastes exposed to 90% relative humidity. *Cement and Concrete Research*, 34(11), pp.2045–2056 (2004)
- [Tang et al., 2016] S.W. Tang, X.H. Cai, Z. He, H.Y. Shao, Z.J. Li, E. Chen, Hydration process of fly ash blended cement pastes by impedance measurement. *Construction and Building Materials*, 113, pp.939–950 (2016)
- [Taylor, 1997] W.H.F. Taylor, *Cement chemistry*, (1997)
- [Taylor, 1952] W.H.F. Taylor, Hydrated Calcium Silicates. Part V. The Water Content of Calcium Silicate Hydrate. *Journal of the Chemical Society*, pp.163–171 (1952)
- [Tognevi, 2012] A. Tognevi, *Modélisation multi-échelle et simulation du comportement thermo-hydro-mécanique du béton avec représentation explicite de la fissuration*. Thèse de Doctorat de l'Ecole normale supérieure de Cachan. (2012)
- [Uchikawa, 1988] H. Uchikawa, Similarities and discrepancies of hardened cement paste, mortar and concrete from the standpoints of composition and structure. *Journal of Research of the Onoda Cement Company*, 40(119), pp.1–35 (1988)
- [UNICEM, 2016] UNICEM, *Statistiques mensuelles de production Avril 2016*, (2016)
- [Viallis-Terrisse, 2000] H. Viallis-Terrisse, *Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. Thèse de Doctorat de l'Université de Bourgogne. (2000)
- [Wittmann, 1968] F.H. Wittmann, Surface tension shrinkage and strength of hardened cement paste. *Materials and Structures*, 1, pp.547–552 (1968)
- [Wittmann, 1976] F.H. Wittmann, The structure of hardened cement paste - A basis for better understanding of the material properties. In Cement and Concrete Association, ed. *Hydraulic cement pastes: their structure and properties*. Sheffield, pp. 96–117. (1976)
- [Xi, Bazant & Jennings, 1994] Y. Xi, Z.P. Bazant, H.M. Jennings, Moisture diffusion in cementitious materials - Adsorption isotherms. *Advanced Cement Based Materials*, 1, pp.248–257 (1994)
- [Xi, Bazant, Molina, et al., 1994] Y. Xi, Z.P. Bazant, L. Molina, H.M. Jennings, Moisture diffusion in cementitious materials - Moisture capacity and diffusivity. *Advanced Cement Based Materials*, 1, pp.258–266 (1994)
- [XP P18-458, 2008] XP P18-458, *Essai pour béton durci - Essai de carbonatation accélérée - Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté*, (2008)
- [Xu et al., 2015] D. Xu, Y. Cui, H. Li, K. Yang, W. Xu, Y. Chen, On the future of Chinese cement industry. *Cement and Concrete Research*, 78, pp.2–13 (2015)
- [Yang et al., 1995] M. Yang, H.M. Jennings, Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. *Advanced Cement Based Materials*, 2, pp.70–78 (1995)
- [Younsi, 2011] A. Younsi, *Carbonatation de bétons à forts taux de substitution du ciment par des additions minérales*. Thèse de Doctorat de l'Université de La Rochelle. (2011)
- [Younsi et al., 2013] A. Younsi, P. Turcry, A. Aït-Mokhtar, S. Staquet, Accelerated carbonation of concrete with high content of mineral additions: Effect of interactions between hydration and drying. *Cement and Concrete Research*, 43, pp.25–33 (2013)

ANNEXES |

Annexe 1 : Fiche technique du ciment



Grand-Route 260
B - 7530 Gaurain-Ramecroix

Direction Commerciale
Assistance
et Prescription Clients
Tél. : 01 34 77 78 81
Fax : 01 30 98 73 50

Version du : 18/02/2013

N° certificat CE : 0965-CPD-C0141

Fiche produit de

Gaurain
CEM I 52,5 N CE CP2 NF

Caractéristiques physiques et mécaniques									
Compression en MPa				Eau pâte pure en %	Début/Fin de prise en mn à 20 °C	Chaleur en J/g à 12 et 41h	Masse volumique en g/cm ³	Surface Blaine en cm ² /g	Stabilité en mm
1j	2j	7j	28j						
23	36	51	64	28.0	180/200	248/360	3.16	4250	1

Composition élémentaire (%)		Constituants (%)		Caractéristiques des constituants		
Perte au feu	2.4	Principaux		Nature	Caractéristiques	
SiO ₂	20.6	Clinker (K) de	97.0	<u>Clinker (K)</u>	CaO/SiO ₂	3.1
Al ₂ O ₃	4.5	<i>Gaurain</i>		<u>Gaurain</u>	C3S+C2S	78
Fe ₂ O ₃	2.4	Laitier (S)			MgO (%)	2.0
TiO ₂	0.3	Cendres (V)			C3S (%)	68
MnO	0.0	Calcaire (L ou LL)			C2S (%)	10
CaO	63.4	Fumées de silice (D)			C3A (%)	8
MgO	1.9	Secondaires			C4AF (%)	8
SO ₃	3.2	Calcaire (L ou LL)	3.0	<u>Laitier (S)</u>	Laitier vitreux (%)	
K ₂ O	0.76	Total	100.0		(CaO+MgO)/SiO ₂	
Na ₂ O	0.11	Sulfate de calcium			CaO+MgO+SiO ₂ (%)	
P ₂ O ₅	0.3	Gypse	3.3	<u>Cendres (V)</u>	PF (%)	
S ⁻	0.01	Anhydrite			CaO réactive (%)	
Cl ⁻	0.04	Additifs			SiO ₂ réactive (%)	
Insoluble CEN	0.6	Agent de mouture	0.038	<u>Calcaire</u>	CaCO ₃ (%)	82.9
Na ₂ O éq. actif	0.60	<i>Cloter F5903 (AXIM)</i>		<u>(L ou LL)</u>	Adsorption bleu méthylène (g/100g)	0.2
Colorimétrie (L*)	62	Agent réducteur	0.15	<u>Fumées</u>	TOC (%)	0.36
		<i>Sulfate de fer</i>		<u>de silice (D)</u>	SiO ₂ amorphe (%)	
					PF (%)	
					Aire massique BET (m ² /kg)	

Mouture	
Broyeur(s)	7, 8 et 9

Stockage	
Silo(s)	cf plan de silotage

Etablissement	Vrac	Ensachage
Usine de Gaurain	Oui	Oui
Dépôt de Chercq	Oui	Non
Dépôt de Gent	Oui	Non
Dépôt de Gennevilliers	Oui	Non

Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif. Les résultats d'auto-contrôle sont disponibles sur demande à la Direction Commerciale Assistance et Prescription Clients



s.a Compagnie des Ciments Belges CCB n.v
T.V.A./B.T.W BE 419.445.816
C.C.P./P.C.R. 000-0003275-74
R.C./H.R. Tournai 73.658

Annexe 2 : Fiche technique du sable

G S M 98 AV DE PARIS BP 814 27207 VERNON CEDEX		FICHE TECHNIQUE PRODUIT du 01/01/2007 au 30/06/2007 Page 1/1
GSM :	ST LOUIS	
Granulats :	0/4 SC	
Pétrographie :	SILICO CALCAIRE	
ALCALI :	FD P 18-542	

Partie contractuelle															
Valeurs spécifiées sur lesquelles le producteur s'engage															
Classe granulaire		Norme										Catégorie			
0 4		Norme XP P 18-545 Article 10										CODE A (04/07/2007)			
							D	1.4D	2D						
		0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	Ab	MVR	SE	W	FM
Etendue e				40		40		10							0.6
V.S.S.+U		6.0		42.0		93.3		99.9	100.0	100.0	3.00				3.25
V.S.S.		5.0		40.0		90.3		97.9	100.0	100.0	2.50				3.10
V.S.I.				0.0		50.3		87.9	95.0	100.0			65.00		2.50
V.S.I.-U				0.0		47.3		85.9	94.0	98.0			59.00		2.35
Ecart-type max				12.12		12.12									0.18

Partie informative															
Résultats de production															
du 03/01/07 au 25/06/07															
		0.063	0.125	0.25	0.5	1	2	4	5.6	8	Ab	MVR	SE	W	FM
Maximum		2.4	6.9	25.5	61.0	77.8	85.6	95.5	99.5	100.0			84.00	9.1	3.10
Xf+1.25xEcart-types		2.1	6.3	23.6	57.8	74.9	84.9	94.9	99.2	100.0			82.73	7.7	3.02
Moyenne Xf		1.5	4.6	18.6	50.7	70.3	81.1	92.9	98.5	100.0	1.40	2.55	79.08	5.9	2.82
Xf-1.25xEcart-types		0.8	3.0	13.6	43.6	65.6	77.3	90.9	97.8	100.0			75.42	4.1	2.61
Minimum		0.7	2.5	9.6	36.6	63.3	75.0	89.8	97.5	100.0			74.00	4.3	2.51
Ecart-type		0.52	1.33	4.00	5.68	3.70	3.02	1.60	0.55	0.00			2.92	1.42	0.16
Nombre de résultats		26	26	26	26	26	26	26	26	26	1	1	26	26	26

