

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**SPIGA – SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE**

N° attribué par la

Année 2015

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# Influence du remplacement du ciment par des cendres volantes à faible teneur en calcium sur la cinétique de prise de pâtes de ciment au jeune âge

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline :

Spécialité : Génie Civil

*Présentée*

*et soutenue publiquement par*

**BACH Quoc Tien**

*Le 20 janvier 2015, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs El Hadj KADRI, Professeur des Universités, Université de Cergy-Pontoise  
Sylvie YOTTE, Professeur des Universités, Université de Limoges à Egletons  
Examineurs Nordine LEKLOU, Maître de Conférences, Université de Nantes  
Pierre MOUNANGA, Professeur des Universités, Université de Nantes  
Philippe POULLAIN, Maître de conférences, Université de Nantes  
William PRINCE-AGBODJAN, Professeur des Universités, INSA de Rennes

*Directeur de thèse : Pierre MOUNANGA*



UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

**ÉCOLE DOCTORALE**  
**SPIGA – SCIENCES POUR L'INGENIEUR, GEOSCIENCES, ARCHITECTURE**

Année 2015

Influence du remplacement du ciment par des  
cendres volantes à faible teneur en calcium sur la  
cinétique de prise de pâtes de ciment au jeune âge

---

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline :

Spécialité : Génie Civil

*Présentée*

*et soutenue publiquement par*

**BACH Quoc Tien**

*Le 20 janvier 2015, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs	El Hadj KADRI, Professeur des Universités, Université de Cergy-Pontoise Sylvie YOTTE, Professeur des Universités, Université de Limoges à Egletons Nordine LEKLOU, Maître de Conférences, Université de Nantes
Examineurs	Pierre MOUNANGA, Professeur des Universités, Université de Nantes Philippe POUILLAIN, Maître de conférences, Université de Nantes William PRINCE-AGBODJAN, Professeur des Universités, INSA de Rennes

*Directeur de thèse : Pierre MOUNANGA*



# **A mon père et mes enfants**



## TABLE DES MATIERES

<b>TABLE DES MATIERES</b> .....	7
<b>TABLE DES ILLUSTRATIONS</b> .....	12
<b>NOMENCLATURE</b> .....	16
Abréviations .....	16
Lettres grecques.....	16
Lettres romaines .....	16
Indices inférieurs .....	17
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	18
<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
Problématique.....	1
Objectifs.....	2
<b>CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE</b> .....	3
Introduction .....	4
Composition chimique du ciment Portland.....	4
Processus d'hydratation du ciment Portland .....	7
I.1. Réactions d'hydratation .....	7
I.2. Les différentes phases de l'hydratation.....	8
I.3. Evolution micro structurelle.....	10
I.4. Degré d'hydratation.....	11
Processus d'hydratation du mélange ciment-cendres volantes .....	14
I.5. Evolution microstructurelle de la pâte de ciment mélangée avec les cendres volantes .....	15
Couplage des caractéristiques thermochimiques du matériau cimentaire en cours d'hydratation .....	16
I.6. Principales réactions chimiques du processus d'hydratation .....	16
I.7. Définition du modèle thermochimique .....	18
I.8. Evaluation de la chaleur d'hydratation.....	20
I.9. Détermination des paramètres du modèle thermo-physico-chimique.....	22
I.10. Evolution des caractéristiques mécaniques.....	32
Modèle de la prédiction d'hydratation multiphasique .....	36
I.11. Modèle proposé par (Meinhard & Lackner 2008) .....	36

I.12. Modèle proposé par (Baert, De Belie, & De Schutter 2010).....	39
I.13. Modèle proposé par (Lacarrière 2007).....	42
<b>Transferts au sein du matériau cimentaire au jeune âge .....</b>	<b>43</b>
I.14. Transfert de chaleur .....	43
I.15. Transfert d'humidité .....	45
I.16. Organigramme des transferts de chaleur et humidité relative couplage l'hydratation .....	47
<b>Conclusions.....</b>	<b>48</b>

## CHAPITRE II - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'HYDRATATION AUX JEUNE

### ET TRES JEUNE AGES .....

<b>Introduction .....</b>	<b>50</b>
<b>Matériaux utilisés et plan expérimental.....</b>	<b>50</b>
I.1. Ciment utilisé.....	50
I.2. Cendres volantes utilisées.....	51
I.3. Eau utilisée.....	52
I.4. Formulations de matériau étudié .....	52
I.5. Fabrication des éprouvettes (4 x 4 x 16)cm <sup>3</sup> .....	53
I.6. Mesure par la microcalorimétrie isotherme.....	53
I.7. Analyse thermo gravimétrique.....	55
I.8. Mesure des propriétés mécaniques.....	58
<b>Microcalorimétrie isotherme.....</b>	<b>59</b>
I.9. Suivi de l'hydratation.....	59
I.10. Détermination de l'énergie d'activation apparente $E_a$ .....	61
I.11. Détermination de l'affinité chimique normalisée apparente.....	71
<b>Analyse des résultats obtenus de l'ATG.....</b>	<b>72</b>
I.12. Evolution temporelle de la teneur en porlandite (CH).....	73
I.13. Evolution temporelle de la teneur en eau non évaporable (W <sub>n</sub> ).....	74
I.14. Evolution temporelle de la teneur en eau adsorbée (W <sub>p</sub> ).....	74
<b>Evolution des propriétés mécaniques .....</b>	<b>76</b>
I.15. Détermination du seuil de percolation mécanique .....	76
I.16. Détermination des résistances mécaniques ultimes : $R_{c,\infty}$ et $R_{t,\infty}$ .....	77
I.17. Évolution des résistances mécaniques ( $R_c$ et $R_t$ ) en fonction du degré d'hydratation .....	78
I.18. Rôle de la présence de cendres volantes dans l'évolution de la résistance mécanique.....	80
I.19. Influence de la température de cure sur l'évolution de résistance mécanique.....	81
I.20. Détermination de l'énergie d'activation apparente selon (Tikal'sky, Tepke, & Camisa 2003).....	83
I.21. Comparaison des résultats de différentes méthodes .....	86
<b>Conclusion .....</b>	<b>86</b>

## CHAPITRE III - MODELISATION D'HYDRATATION DE LA PATE

### CIMENTAIRE .....

<b>Introduction .....</b>	<b>90</b>
<b>Principes de l'hydratation multiphasique .....</b>	<b>90</b>
I.1. Rappel des réactions d'hydratation retenues.....	90
I.2. Propriétés physiques des constituants de la pâte cimentaire.....	91
I.3. Principes de détermination des fractions volumiques des phases.....	92
<b>Modèles de prédiction de la cinétique d'hydratation multiphasique.....</b>	<b>95</b>
I.4. Modèle de (Lacarrière 2007) .....	96
I.5. Modèle de (Meinhard & Lackner 2008).....	98
I.6. Modèle de (Baert et al. 2010) .....	102
<b>Prédiction de l'évolution de la microstructure .....</b>	<b>105</b>
I.7. Prédiction de l'évolution de la teneur en portlandite (CH) .....	105
I.8. Prédiction de l'évolution de la teneur en eau non-évaporable (W <sub>n</sub> ) .....	108
I.9. Prédiction de l'évolution des phases dans la pâte cimentaire en cours d'hydratation .....	111
<b>Modèle thermo-chimique.....</b>	<b>113</b>
I.10. Cinétique d'hydratation .....	113
I.11. Simulation numérique de l'hydratation.....	116
I.12. Evolution de la microstructure des pâtes cimentaires .....	119
<b>Conclusion .....</b>	<b>124</b>
 <b>CHAPITRE IV - EVOLUTION HYGROTHERMIQUE DU MATERIAU EN COURS</b>	
<b>D'HYDRATATION .....</b>	<b>125</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>126</b>
<b>Détermination des paramètres liés à l'évolution d'hydratation .....</b>	<b>126</b>
I.1. Paramètres thermo-physiques du matériau.....	126
I.2. Paramètres physico-chimiques du matériau : $Ea$ et $\tilde{A}$ .....	131
I.3. Rapport entre les phases dans l'évolution d'hydratation .....	131
<b>Modélisation numérique de l'évolution d'hydratation.....</b>	<b>131</b>
I.4. Résolution numérique de l'équation d'évolution du degré d'hydratation.....	131
I.5. Résolution numérique de l'équation de la chaleur .....	133
I.6. Discrétisation de l'équation de transfert de l'humidité .....	138
I.7. Outil de simulation numérique.....	140
<b>Conclusion et discussion .....</b>	<b>158</b>
 <b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	
<b>162</b>	
 <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	
<b>164</b>	
 <b>INFLUENCE DU REMPLACEMENT DU CIMENT PAR DES CENDRES</b>	
<b>VOLANTES A FAIBLE TENEUR EN CALCIUM SUR LA CINETIQUE DE PRISE</b>	
<b>DE PATES DE CIMENT AU JEUNE AGE .....</b>	
<b>171</b>	





## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure I-1 : Evolution du volume relatif des différents composés en fonction du degré d'hydratation du mélange (CEM I) – issue de (Tennis & Jennings 2000) .....	8
Figure I-2: diffusion de l'eau à travers la couche d'hydrates (F. J. Ulm & Cossy O. 1995), vue à (Bourissai 2010).....	9
Figure I-3 : Allure typique de la puissance thermique dégagée durant les différentes périodes de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme (Bouasker 2007) .....	9
Figure I-4 : Evolution de la quantité des produits hydratés de la pâte de ciment Portland au cours du temps (V. T. Nguyen 2011) .....	10
Figure I-5: Adsorption de l'eau sur les feuillets de C-S-H – schéma présenté dans (Mounanga 2004) .....	11
Figure I-6 : Evolution temporelle du flux de chaleur d'hydratation de la pâte de ciment pour différentes proportions de cendre de balle de riz (RHA), (V. T. Nguyen 2011).....	15
Figure I-7 : Variation des tailles de pores dans une pâte de ciment composée en fonction du temps pour différentes proportions d'additions minérales (matériaux pouzzolaniques), (Mehta 1981), cité dans (T. Nguyen 2006) J.....	16
Figure I-8: Notion du temps équivalent de température et le rôle de $E_a$ sur le processus d'hydratation des matériaux cimentaires .....	22
Figure I-9 : Evolution de l'affinité chimique $\tilde{A}(\alpha)$ en fonction du degré d'hydratation, (F.-J. Ulm & Coussy 1998) .....	26
Figure I-10 : Evolution des propriétés thermo-physiques en fonction du degré d'hydratation, pâte de ciment à 20°C pour différents rapports E/C, (Mounanga 2004).....	28
Figure I-11 : Modèles d'une analogie électrique (Mounanga 2004).....	30
Figure I-12 : Création d'un chemin de percolation des phases solides, (Ye, Lura, Van Breugel, & Fraaij 2004), <i>cité dans (Lacarrière 2007)</i> .....	33
Figure I-13 : Seuil de percolation mécanique sur la pâte de ciment, [(Torrenti 2005), cité dans (Lacarrière 2007)]......	33
Figure I-14 : <i>Forme du modèle pour différentes valeurs de l'exposant <math>p_{Ri}</math></i> .....	35
Figure I-15 : Effet de la température de cure sur l'évolution de résistance en compression du matériau cimentaire , [(Mindess S., Young J. F. 2003), vue à (Bourissai 2010)]......	36
Figure I-16 : Organigramme du transfert de chaleur au sein de milieu de pâte cimentaire .....	47
Figure II-1 : <i>Dispositif de microcalorimétrie isotherme.</i> .....	54
Figure II-2 : Appareil d'analyse thermo gravimétrique (ATG).....	55
Figure II-3 : Dérive massique de l'appareil d'ATG.....	56
Figure II-4: Courbes TG et DTG de la formulation d'essai P0-25 à 20°C et après un jour d'hydratation.....	57
Figure II-5: Dispositifs de mesure des caractéristiques mécaniques sur éprouvettes 4x4x16cm3. ....	59
Figure II-6: Evolution temporelle du flux de chaleur d'hydratation pour les formulations, T=20°C. ....	59
Figure II-7: Evolution de vitesse d'hydratation de la pâte de ciment en fonction du temps des formulations.....	60
Figure II-8: Evolution du degré d'hydratation de la pâte cimentaire en fonction du temps.....	60
Figure II-9 : Effet de la température de cure sur le degré d'hydratation de la pâte cimentaire.....	62
Figure II-10 : <i>Effet de température de cure sur la cinétique d'hydratation de la pâte cimentaire.</i> .....	63
Figure II-11 : Energie d'activation apparente pour différentes formulations aux différentes températures de cure. ....	64
Figure II-12: Intervalle de degré d'hydratation dans lequel l'énergie d'activation est considéré comme stable (avec cendres de balle de riz de (Nguyen et al. 2010) et avec cendres volantes). ....	65
Figure II-13 : Simulation de l'évolution temporelle du degré d'hydratation.....	68
Figure II-14: Relation entre les paramètres: $\ln(\tau)$ et $1/T$ – application de la méthode de (Poole 2007)aux mesures de microcalorimétrie isotherme .....	69

Figure II-15: Energies d'activation apparente déterminées par les méthodes de (Poole 2007) et (Kada-Benameur et al. 2000) .....	71
Figure II-16: Fonction d'affinité chimique $\tilde{A}$ aux différentes températures de cure. ....	72
Figure II-17 : Evolution de la masse des échantillons en fonction de la température de cuisson en essais d'ATG.....	73
Figure II-18: Teneur en portlandite (CH) - T= 20°C .....	74
Figure II-19 : Evolution temporelle de la teneur en eau non évaporée, T = 20°C.....	74
Figure II-20 : Evolution temporelle de la teneur en eau absorbé des formulations, T = 20°C.....	75
Figure II-21: Détermination du seuil de percolation mécanique des formulations.....	77
Figure II-22: Comparaison entre résultats expérimentaux et modèle de (Schutter & Taerwe 1996) .....	79
Figure II-23: Evolution temporelle de la résistance en compression pour une température de cure de 20°C.....	81
Figure II-24: Evolution temporelle des résistances mécaniques des formulations. ....	82
Figure II-25 : Evolution de Rc en fonction du temps et la relation linéaire $1/T-\ln(K)$ .....	85
Figure II-26: Comparaison des valeurs de $E_a$ évaluées par les deux méthodes de mesure : microcalorimétrie isotherme et résistance en compression isotherme.....	86
Figure III-1 : Degré d'hydratation de pâtes cimentaires en fonction du temps, T=20°C, modèle de (Lacarrière 2007).....	98
Figure III-2 : Evolution temporelle de degré d'hydratation des formulations, T=20°C , modèle de .....	99
Figure III-3 : Evolution de l'hydratation de la fraction de cendres volantes dans la pâte cimentaire composée, T=20°C , modèle de (Meinhard & Lackner 2008).....	101
Figure III-4 : Cinétique d'hydratation de la fraction de cendres volante, T=20°C, modèle de (Meinhard & Lackner 2008).....	101
Figure III-5 : Evolution du degré d'hydratation : résultats expérimentaux et modèle de (BAERT, et al., 2010) .....	104
Figure III-6 : <i>Comparaison de la teneur en CH entre modèles et résultats expérimentaux sur les formulation étudiées, T= 20°C.</i> .....	107
Figure III-7 : Comparaison de valeur de $W_n$ entre modèles et résultats expérimentaux sur les formulations étudiées, T= 20°C. ....	110
Figure III-8 : Evolution temporelle des phases dans la pâte cimentaire, T= 20°C.....	113
Figure III-9 : Changement des coefficients $f_1$ et $f_2$ pour les formulations étudiés .....	115
Figure III-10 : Evolution d'affinité chimique en fonction du degré d'hydratation des formulations.....	116
Figure III-11: Géométrie du milieu étudié. ....	117
Figure III-12 : Comparaison de l'évolution du degré d'hydratation entre modèle numérique et expérience aux différentes températures de conservation. ....	118
Figure III-13 : Les valeurs du paramètre $\overline{V_{eau, lia}}$ utilisées pour les formulations étudiées (valeurs en $cm^3/cm^3$ ) .....	120
Figure III-14 : Evolution de $W_n$ en fonction de la maturité pour les formulations. ....	121
Figure III-15 : Evolution du volume d'air formé en fonction de la maturité.....	123
Figure III-16 : Le paramètre $\overline{V_{air, lia}}$ utilisé pour les formulations étudiées.....	124
Figure IV-1 : <i>Valeurs de la conductivité thermique apparente pour les formulations (valeurs limites (<math>\lambda_p, inf</math> et <math>\lambda_p, sup</math>) et valeurs prévues (<math>\lambda_p(t)</math>) en condition isotherme T=20°C.</i> .....	129
Figure IV-2 : Evolution de la capacité thermique volumique de formulations selon modèle de.....	131
Figure IV-3 : <i>Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée et l'humidité relative qui correspondent.</i> .....	144
Figure IV-4 : Formes des grains .....	150
Figure IV-5 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la forme granulaire). ....	151
Figure IV-6 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la valeur de la conductivité thermique des grains). ....	153

Figure IV-7 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la valeur de la capacité thermique des grains).....	155
Figure IV-8 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres calculées : T, HR, $\alpha$ et leurs écart type pour les formulations étudiées .....	157
Figure IV-9 : Evolution de HR en fonction du degré d'hydratation.....	158



# NOMENCLATURE

## Abréviations

Notation	Signification
AFm	Monosulfoaluminate
C <sub>2</sub> S	Silicate bicalcique
C <sub>3</sub> S	Silicate tricalcique
C <sub>3</sub> A	Aluminate tricalcique
C <sub>4</sub> AF	Alumino-ferrite
CAH	Aluminate de calcium hydraté
CSH	Silicate de calcium hydraté
CH	Portlandite (Ca(OH) <sub>2</sub> )
ATG	Analyse Thermogravimétrique
<i>E/C</i>	Rapport massique de l'eau et du ciment anhydre
<i>E/L</i>	Rapport massique de l'eau et du liant anhydre
PaF <sub>C</sub>	Perte au feu du ciment anhydre
PaF <sub>CV</sub>	Perte au feu des cendres volantes

## Lettres grecques

Notation	Signification	Unité
$\alpha$	Degré d'hydratation	[%]
$\lambda$	Conductivité thermique	[W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$\rho$	Masse volumique	[kg.m <sup>-3</sup> ]
$\varphi_0$	Densité de flux de chaleur connue	[W.m <sup>-2</sup> ]

## Lettres romaines

Notation	Signification	Unité
$\tilde{A}$	Fonction d'affinité chimique	[s <sup>-1</sup> ]
<i>C</i>	Capacité calorifique massique	[J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
<i>m</i>	Masse	[kg]
<i>m</i> <sub>CH</sub>	Teneur en portlandite	[g.g <sub>ciment</sub> <sup>-1</sup> ]
$\Delta m$	Variation de masse	[kg]
<i>M</i>	Masse molaire	[kg mol <sup>-1</sup> ]
<i>R</i>	Constante des gaz parfaits	[ J.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
<i>t</i>	Temps	[s] ou [h] ou [j]

$T$	Température	[°C] ou [K]
$\Delta T$	Variation de température	[K]
$V$	Volume	m <sup>3</sup>
$W$	Teneur en eau	[cm <sup>3</sup> .cm <sup>-3</sup> ]

---

## Indices inférieurs

Notation	Signification
<i>anh</i>	Anhydre
<i>c</i>	Compression
<i>CV</i>	Cendres volantes
<i>cim</i>	Ciment
<i>hyd</i>	Hydraté
<i>inf</i>	Valeur d'un paramètre à l'infini (hydratation complète)
<i>lia</i>	Liant
<i>ini</i>	initial
<i>n</i>	non-évaporable
<i>e</i>	évaporable
<i>t</i>	Traction
$\Gamma$	Frontière

---

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : <i>Notation et noms des composants usuels du ciment ordinaire</i> .....	5
Tableau I-2 : <i>Différentes types de ciment selon la norme NF EN 197-1</i> .....	6
Tableau I-3 : <i>Valeur de <math>E_a/R</math> des composants du clinker selon (Bernard et al. 2003)</i> .....	19
Tableau I-4 : <i>Chaleur d'hydratation complète des principales phases du ciment</i> .....	21
Tableau I-5 : <i>Conductivité thermique des constituants de la pâte cimentaire</i> .....	29
Tableau I-6 : <i>Capacité thermique des constituants de la pâte cimentaire</i> .....	31
Tableau I-7 : <i>Valeurs des paramètres <math>pR_i</math></i> .....	35
Tableau I-8 : <i>Energie d'activation des cendres volantes, vue dans (Lacarrière 2007)</i> .....	41
Tableau II-1 : <i>Compositions et caractéristiques du ciment utilisé</i> .....	51
Tableau II-2 : <i>Compositions et caractéristiques de la cendre volante utilisée</i> .....	52
Tableau II-3 : <i>Formulations d'essai</i> .....	52
Tableau II-4 : <i>Chaleur d'hydratation à l'infini pour les composants du matériau</i> .....	54
Tableau II-5 : <i>Valeurs de <math>Q_{\infty, lia}</math> pour les formulations d'essai</i> .....	54
Tableau II-6 : <i>Valeurs de l'énergie d'activation apparente <math>E_a</math> (kJ/mol) (le coefficient de variation est défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne)</i> .....	66
Tableau II-7 : <i>Valeurs de <math>\alpha_n</math> utilisées dans la méthode de (Poole 2007)</i> .....	66
Tableau II-8 : <i>Récapitulation des paramètres de la méthode de (Poole 2007)</i> .....	70
Tableau II-9 : <i>Coefficient Reau des formulations, <math>T=20^\circ C</math></i> .....	75
Tableau II-10 : <i>Seuil de percolation mécanique des formulations à <math>20^\circ C</math></i> .....	76
Tableau II-11 : <i>Paramètres <math>S</math>, <math>R_{c, \infty}</math> et <math>R_{t, \infty}</math> pour les différentes formulations</i> .....	78
Tableau II-12 : <i>Valeur des paramètres du modèle de (Schutter &amp; Taerwe 1996), <math>T=20^\circ C</math></i> .....	78
Tableau II-13 : <i>Valeur de résistance en compression ultime <math>R_{c,n}</math> pour différentes température de cure</i> .....	83
Tableau II-14 : <i>Paramètres utilisés et valeurs de <math>E_a</math> pour les différentes formulations</i> .....	84
Tableau II-15 : <i>Récapitulation des résultats de <math>E_a</math> obtenus à partir des trois méthodes</i> .....	86
Tableau III-1 : <i>Récapitulation des réactions d'hydratation prises en compte</i> .....	91
Tableau III-2 : <i>Propriétés physiques des constituants de matériau cimentaire</i> .....	92
Tableau III-3 : <i>Récapitulation des paramètres de variation volumique des phases dans la pâte cimentaire en cours d'hydratation</i> .....	94
Tableau III-4 : <i>Moyenne des paramètres de variation volumique pour le ciment et les cendres volantes</i> .....	95
Tableau III-5 : <i>Récapitulation des paramètres du modèle (Lacarrière 2007) à <math>T = 20^\circ C</math></i> .....	97
Tableau III-6 : <i>Paramètres de la cinétique d'hydratation sur quatre principaux constituants de clinker, à <math>T= 20^\circ C</math> (modèle de (MEINHARD, et al., 2008))</i> .....	99
Tableau III-7 : <i>Paramètres de cinétique d'hydratation de la fraction de cendres volantes étudiées, à <math>T=20^\circ C</math> (modèle de (Meinhard &amp; Lackner 2008))</i> .....	100
Tableau III-8 : <i>Seuils de temps pour la cinétique d'hydratation des cendres volantes, <math>T=20^\circ C</math></i> .....	102
Tableau III-9 : <i>Paramètres introduits dans le modèle pour la pâte de ciment pure (P0), <math>T=20^\circ C</math></i> .....	103
Tableau III-10 : <i>Récapitulation des paramètres du modèle pour les formulations de 40% CV (P40), <math>T=20^\circ C</math></i> .....	103
Tableau III-11 : <i>Récapitulation des paramètres du modèle pour les formulations de 80% CV (P80), <math>T=20^\circ C</math></i> .....	104

Tableau III-12 : Valeurs de $\overline{V_{CH}}$ utilisées, $T= 20^{\circ}C$ .....	106
Tableau III-13 : Valeurs de $\overline{V_{eau}}$ introduits dans les modèles pour les composants de formulations, $T= 20^{\circ}C$ .....	109
Tableau III-14 : Masse volumique des formulations étudiées.....	111
Tableau III-15 : Valeurs de $\overline{V_{air}}$ utilisées, $T= 20^{\circ}C$ .....	112
Tableau III-16 : Energies d'activation utilisées.....	115
Tableau III-17 : Récapitulation des valeurs des coefficients $f_1$ et $f_2$ .....	115
Tableau III-18 : Dosage de liant introduit au logiciel pour les formulations étudiées.....	117
Tableau III-19 : Paramètres du modèle utilisés dans les simulations.....	117
Tableau III-20 : Le paramètre de $\overline{V_{eau, lia}}$ pour les formulations étudiées.....	119
Tableau III-21 : Paramètre de $\overline{V_{air, lia}}$ utilisé sur les formulations en modèle thermochimique.....	122
Tableau IV-1 : Conductivité thermique des composants pour la détermination des valeur limites de la conductivité thermique $\lambda_p$ de la pâte cimentaire.....	126
Tableau IV-2 : Conductivité thermique des composants de la pâte cimentaire.....	127
Tableau IV-3 : Capacité thermique massique $C_p$ des composants de la pâte cimentaire.....	130
Tableau IV-4 : Les paramètres correspondants entre deux équations Eq. 130 et Eq. 147.....	140
Tableau IV-5 : Paramètres $\overline{V_{air, lia}}$ et $v_{eau}$ des formulations introduits au logiciel.....	142
Tableau IV-6 : Récapitulation des paramètres concernant le transfert d'humidité au logiciel.....	143
Tableau IV-7 : Les différentes concentrations granulaires appliquées dans l'expérience numérique.....	144
Tableau IV-8 : Tailles granulaires appliquées à l'expérience numérique.....	147
Tableau IV-9 : Formes granulaires utilisées pour l'expérience numérique.....	150
Tableau IV-10 : Les différentes conductivités thermiques granulaires $\lambda_g$ appliqués sur l'expérience numérique.....	152
Tableau IV-11 : Les différentes capacités thermiques granulaires $\rho C_g$ appliquées sur l'expérience numérique.....	154
Tableau IV-12 : Les paramètres introduits au logiciel pour toutes les formulations.....	156

# INTRODUCTION GENERALE

## Problématique

A l'heure actuelle, la nécessité de préserver les ressources naturelles et énergétiques de la planète touche tous les domaines de l'industrie. L'industrie du béton n'est pas épargnée par ces considérations. La réduction de l'impact environnemental du béton est un enjeu pour le secteur de la construction. Les efforts peuvent porter :

- sur la diminution des consommations de matières premières, en utilisant des matériaux issus du recyclage ou bien de filières de valorisation des co-produits agricoles ou industriels.
- Sur la diminution de la quantité de ciment dans les bétons en y intégrant par exemple des additions minérales pouvant participer au développement de ses propriétés mécaniques.

Les cendres volantes peuvent contribuer à ces efforts. Les cendres volantes sont produites lors de la combustion du charbon dans les centrales thermiques et sont produites en grandes quantités. On estime à environ 500 millions de tonnes la quantité de cendres volantes produite chaque année à travers le monde (Ahmaruzzaman, 2010). Les cendres volantes sont encore faiblement valorisées et souvent épandues sur terres ou en mer, ce qui constitue une pollution importante du fait des composés chimiques présents dans ces cendres. Pourtant, les cendres volantes présentent des propriétés pouzzolaniques, c'est-à-dire qu'elles sont capables de former des composés cimentaires lorsqu'elles réagissent avec l'hydroxyde de calcium (portlandite ou chaux éteinte) en milieu aqueux. Cette propriété rend les cendres volantes très intéressantes pour l'industrie du béton.

Certains ciments contiennent déjà des cendres volantes CEM II (jusqu'à 35% en masse) ou CEM V (jusqu'à 50% en masse). Cependant, il est intéressant d'envisager d'incorporer des quantités plus importantes de cendres volantes en remplacement du ciment. L'industrie de la construction et du génie civil constituerait alors une voie intéressante pour la valorisation des cendres volantes avec le double effet de limiter l'extraction de matières premières (les cendres volantes sont des co-produits industriels) et en limitant l'énergie consommée lors de la production du ciment (le clinker nécessite en effet une cuisson à 1400°C). Il est donc nécessaire d'étudier l'effet du remplacement du ciment par des cendres volantes, notamment au jeune âge (influence des cendres volantes sur la cinétique d'hydratation du mélange cimentaire).

Le durcissement d'un matériau cimentaire au cours du temps est le résultat de réactions d'hydratation faisant intervenir les composants minéraux du ciment (principalement le clinker). Ces réactions sont exothermiques et s'accompagnent d'un dégagement de chaleur durant les premières heures

de l'hydratation. Ces réactions sont par nature également consommatrices d'eau. L'exothermie des réactions entraîne une augmentation plus ou moins importante de la température du milieu réactif en fonction de la taille de la pièce coulée. Cette augmentation de la température peut être hétérogène au sein du matériau coulé, du fait de la proximité du coffrage (et donc du milieu extérieur) ou d'éléments pouvant induire au sein du milieu une hétérogénéité du champ de température. Les dilatations différentielles qui en résultent peuvent conduire à l'apparition de fissures préjudiciables à l'esthétique de la structure, mais également à la durabilité de l'ouvrage ou à ses propriétés de transfert de masse. Pour assurer les propriétés du béton spécifiées par le maître d'ouvrage, il est donc nécessaire de comprendre le processus complexe de l'hydratation, notamment pour les formulations de pâtes cimentaires contenant des forts taux de remplacement du ciment par les cendres volantes.

Les réactions d'hydratation sont thermoactivées et consommatrices d'eau. Par conséquent, le développement d'un champ de température hétérogène peut entraîner des gradients de température au sein du milieu dont il découle des gradients de vitesse d'hydratation et donc de consommation d'eau. Des gradients de teneur en eau peuvent alors apparaître au sein de la structure et donc des transferts d'humidité au profit des zones de plus rapide vitesse d'hydratation. Les hétérogénéités des champs (température, humidité, degré d'hydratation) peuvent être reliées à la présence d'éléments singuliers dans le milieu comme des granulats, des armatures métalliques ou bien un milieu adjacent.

## **Objectifs**

Dans cette thèse, on propose dans un premier temps d'étudier l'influence du remplacement du ciment par des cendres volantes à faible teneur en calcium (cendres volantes silico-alumineuses – type II) dans les matériaux cimentaires jusqu'à des taux de remplacement de 80% et pour différentes températures de cure. L'étude de la cinétique par divers moyens expérimentaux (microcalorimétrie isotherme, analyse thermogravimétrique, suivi des résistances mécaniques en traction et en compression) permettra de montrer l'influence de ce remplacement sur la quantité de chaleur dégagée ou le développement des propriétés mécaniques du matériau. Cette première partie permettra de déterminer les paramètres décrivant la cinétique d'hydratation globale du matériau. On testera également la capacité de modèles existants à prédire l'évolution du degré d'hydratation du milieu ainsi que son évolution microstructurale.

On montrera ensuite comment la présence des granulats dans un matériau cimentaire peut influencer les champs de teneur en eau et de température, et de ce fait influencer la cinétique d'hydratation locale. Pour cela, on utilisera un code de calcul permettant de tester l'influence de la concentration en granulats, du type de pâte de ciment, des propriétés thermophysiques des granulats, de la forme des granulats etc... sur l'évolution temporelle des champs de température et d'humidité dans le milieu.

## CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE

---

*Dans ce chapitre, on récapitule les bases scientifiques permettant d'étudier l'évolution d'un matériau cimentaire au jeune âge.*

*Les matrices cimentaires incorporant des additions minérales ont été étudiées par divers chercheurs. Ils ont montré que des interactions importantes peuvent résulter de ces incorporations, du fait d'effets aussi bien physiques ou chimiques, que morphologiques des additions minérales. Le point de vue généralement adopté décrivant la pâte cimentaire comme un milieu homogène montre alors ses limites. Par exemple, le concept de maturité globale d'un matériau est à revoir. De plus, les modèles classiques d'hydratation peinent à retranscrire fidèlement les évolutions temporelles du degré d'hydratation. Ces modèles que l'on passe en revue tiennent compte de couplages faibles entre l'hydratation des différentes phases alors que pour des taux de remplacement élevés, ces couplages peuvent être forts et les négliger entraîne une imprécision dans les prédictions des modèles.*

*Ce chapitre aborde aussi les modèles régissant les transferts de masse et de chaleur dans les matériaux, en particulier les matériaux cimentaires. La difficulté des milieux réactifs est le fait que leur composition évolue au cours du temps, que leurs propriétés mécaniques changent. Ils passent ainsi d'un état fluide à un état solide par construction d'une structure solide continue au sein du milieu (percolation mécanique). Dans le même temps, la porosité du milieu diminue. Ses propriétés mécaniques aussi bien que ses propriétés de transfert s'en trouvent alors modifiées. On présente donc quelques modèles permettant de tenir compte des évolutions des propriétés de transfert thermique (conductivité thermique et chaleur volumique).*

---

## Introduction

Les ciments, communément appelés *liants hydrauliques*, lorsqu'ils sont mis en présence d'eau entament des réactions d'hydratation dont la cinétique dépend de leur composition minérale. Ces réactions d'hydratation sont influencées par divers paramètres tels que :

- Les conditions de conservation (température, humidité relative...)
- La composition du mélange (type de ciment, additions minérales, adjuvants, rapport eau/liant...)
- Les propriétés des constituants du matériau (composition chimique, finesse, forme des fines...)

Ces réactions sont exothermiques et thermoactivées et principalement influencées par les propriétés thermo-physico-chimiques apparentes du mélange. Le fait de parler de propriétés apparentes du mélange masque la complexité intrinsèque des phénomènes et des couplages sous-jacents, mais permet une modélisation macroscopique facilitée du processus d'hydratation.

## Composition chimique du ciment Portland

Le ciment Portland ordinaire se compose principalement de clinker et d'une partie de sulfate de calcium. Le clinker est obtenu par chauffage à haute température (plus de 1400°C) de roches calcaires broyées, de silice ( $\text{SiO}_2$ ), d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), d'oxydes ferriques ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) et d'argiles.

Le sulfate de calcium dans le ciment se présente normalement sous la forme d'hémihydrates ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) et/ou de gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Le rôle du sulfate de calcium dans le ciment est d'obtenir un meilleur contrôle de la vitesse d'hydratation.

Un mélange cimentaire peut en outre contenir des ajouts ainsi que des additions minérales (laitier, cendres volantes, fumée de silice...) dont les effets sont variés. Elles permettent par exemple de contrôler la cinétique d'hydratation ou d'améliorer les caractéristiques du matériau cimentaire.

On donne dans le Tableau I-1 les composants usuels du clinker présentés sous forme abrégée ou grâce à leur formule chimique. Le tableau présente également les notations des éléments de base permettant d'écrire les formules chimiques abrégées des composés impliqués dans les réactions d'hydratation.

La proportion des composants d'un ciment est définie par les normes techniques (NF EN197-1 2001). Les proportions des différents constituants sont exprimées en rapport massique.

Tableau I-1 : *Notation et noms des composants usuels du ciment ordinaire*

Notation	Formule chimique	Nom du composé
<i>Eléments de base</i>		
A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	alumine
C	CaO	oxyde de calcium
F	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oxyde ferrique
H	H <sub>2</sub> O	eau
K	K <sub>2</sub> O	oxyde de potassium
M	MgO	oxyde de magnésium
N	Na <sub>2</sub> O	oxyde de sodium
S	SiO <sub>2</sub>	oxyde de silice
$\overline{S}$	SO <sub>3</sub>	trioxyde de soufre
$\overline{C}$	CO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone
<i>Composants usuels du clinker</i>		
C <sub>3</sub> S	(CaO) <sub>3</sub> (SiO <sub>2</sub> )	alite
C <sub>2</sub> S	(CaO) <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	bélite
C <sub>3</sub> A	(CaO) <sub>3</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	célite
C <sub>4</sub> AF	(CaO) <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ferrite
<i>Ajouts éventuels</i>		
$\overline{C} \overline{S} H_2$	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	gypse
$\overline{C} \overline{C}$	CaO.CO <sub>2</sub>	calcaire
C <sub>3</sub> A.0,5C $\overline{C}$ .0,5CH.11,5H	(CaO) <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(CO <sub>2</sub> ) <sub>0,5</sub> 12H <sub>2</sub> O	hémicarboaluminate de calcium
C <sub>3</sub> A.C $\overline{C}$ .11H	(CaO) <sub>4</sub> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(CO <sub>2</sub> ) 11H <sub>2</sub> O	monocarboaluminate de calcium

Cependant, on peut également estimer la composition du ciment à l'aide de l'équation de Bogue (BOGUE, 1947). Pour le ciment ordinaire, le pourcentage des principaux composés minéraux peut être estimé à partir de composants chimiques du ciment qui est donné par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}
 \varphi_{C_3S} &= 4,072\varphi_{C^*} - 7,600\varphi_{S^*} - 6,178\varphi_A - 1,430\varphi_F - 2,852\varphi_{\overline{S}} - 5,188\varphi_{\overline{C}} \\
 \varphi_{C_2S} &= -3,072\varphi_C + 8,600\varphi_S + 5,068\varphi_A + 1,079\varphi_F + 2,151\varphi_{\overline{S}} + 3,914\varphi_{\overline{C}} \\
 \varphi_{C_3A} &= 2,650\varphi_A - 1,692\varphi_F \\
 \varphi_{C_4AF} &= 3,043\varphi_F \\
 \varphi_{\overline{C} \overline{S} H_2} &= 2,150\varphi_{\overline{S}} \\
 \varphi_{\overline{C} \overline{C}} &= 2,274\varphi_{\overline{C}}
 \end{aligned}$$

**Eq. 1**

où  
 $C^* = CaO_{tot} - CaO_{libre}$   
 $S^* = SiO_2 \text{ soluble}$

L'équation de Bogue s'applique bien sur des types de ciments usuels, cependant elle n'est pas appropriée pour les ciments pouzzolaniques, par exemple pour CEM IV ou CEM V (qui contient des laitiers et des cendres volantes) (Zreiki 2009).

Il existe différents types de ciment commercialisés en fonction de l'utilisation. Ils contiennent toujours une base de ciment Portland, à laquelle d'autres constituants sont ajoutés. Le Tableau I-2 présente ces différents types avec leur composition, tels que définis par la norme NF EN 197-1.

Tableau I-2 : *Différentes types de ciment selon la norme NF EN 197-1*

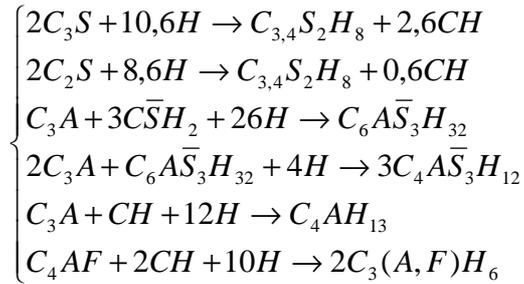
Type de ciment	Dénomination	Composition	Proportion massique
CEM I	Ciment Portland	Clinker	>95%
		Constituants secondaires	<5%
CEM II A ou B	Ciment Portland composé	Clinker	>65%
		Autres constituants Fumée de silice, laitiers de haut-fourneau, pouzzolane naturelle, cendres volantes, calcaires...	<35%
CEM III A ou B	Ciment de haut-fourneau	Clinker	20 à 64%
		Laitier	36 à 80%
CEM III C	Ciment de haut-fourneau	Clinker	5 à 19%
		Laitier	>81%
CEM IV A ou B	Ciment de type pouzzolanique		
CEM V A ou B	Ciment composé	Clinker	20 à 64%
		Cendres volantes	18 à 50%
		Laitier	18 à 50%

Le ciment le plus naturel est donc le ciment le plus riche en Clinker, c'est-à-dire le CEM I. Par conséquent, il est couramment utilisé dans les études sur l'effet d'ajouts sur le comportement du ciment. Il permet de contrôler la composition des mélanges formés sur la base de clinker pur.

## Processus d'hydratation du ciment Portland

### I.1. Réactions d'hydratation

Le processus d'hydratation recouvre en réalité plusieurs réactions simultanées ou successives de différentes phases du matériau avec l'eau (clinker et addition minérales) ou avec les produits de réactions antérieures. Ces réactions conduisent au durcissement progressif de la matrice cimentaire. (Tennis & Jennings 2000) distinguent 6 réactions se déroulant dans une pâte de ciment :



Au cours de l'avancement des réactions d'hydratation, les volumes des différents composés évoluent. En effet, la consommation des réactifs entraîne une diminution de leur volume total et une augmentation des produits des réactions. Des relations empiriques permettent de représenter l'évolution du volume de ces composés en fonction du degré d'hydratation  $\alpha$  (Zreiki 2009), (Bullard et al. 2011), (Brouwers 2004), (Brouwers 2005):

$$\left\{ \begin{array}{l} p = \frac{E/C}{E/C + \rho_e/\rho_c} \\ V_C = (1-p)(1-\alpha) \\ V_H = 1,52(1-p)\alpha \\ V_{Eg} = 0,60(1-p)\alpha \\ V_{Ec} = p - 1,32(1-p)\alpha \\ V_{RC} = 0,20(1-p)\alpha \\ V_C + V_H + V_{Eg} + V_{Ec} + V_{RC} = 1 \end{array} \right.$$

où E/C représente le rapport de la masse d'eau et de la masse de ciment

La figure suivante issue de l'article de (Tennis & Jennings 2000) montre bien l'évolution en fonction du degré d'hydratation des différentes phases produites lors des réactions d'hydratation et on peut noter qu'au cours de l'hydratation :

- les phases inertes ne changent pas de volume car elles ne participent à aucune réaction
- certains composés apparaissent puis disparaissent (comme le trisulfoaluminate par exemple)
- les  $C_3S$  et le  $C_2S$  sont totalement consommés (idem pour  $C_3A$ ,  $C_4AF$  et sulfate de calcium)
- les C-S-H augmentent et sont de deux types : ceux de forte densité (zone proche de la surface des  $C_3S$ ) et ceux de faible densité (zone externe autour des grains de  $C_3S$ )

- certains produits ne se forment que tardivement (monosulfoaluminate,  $C_4AH_{13}$ ) parce qu'ils nécessitent la formation préalable des C-S-H issus des réactions antérieures (1) et (2).
- la porosité capillaire diminue

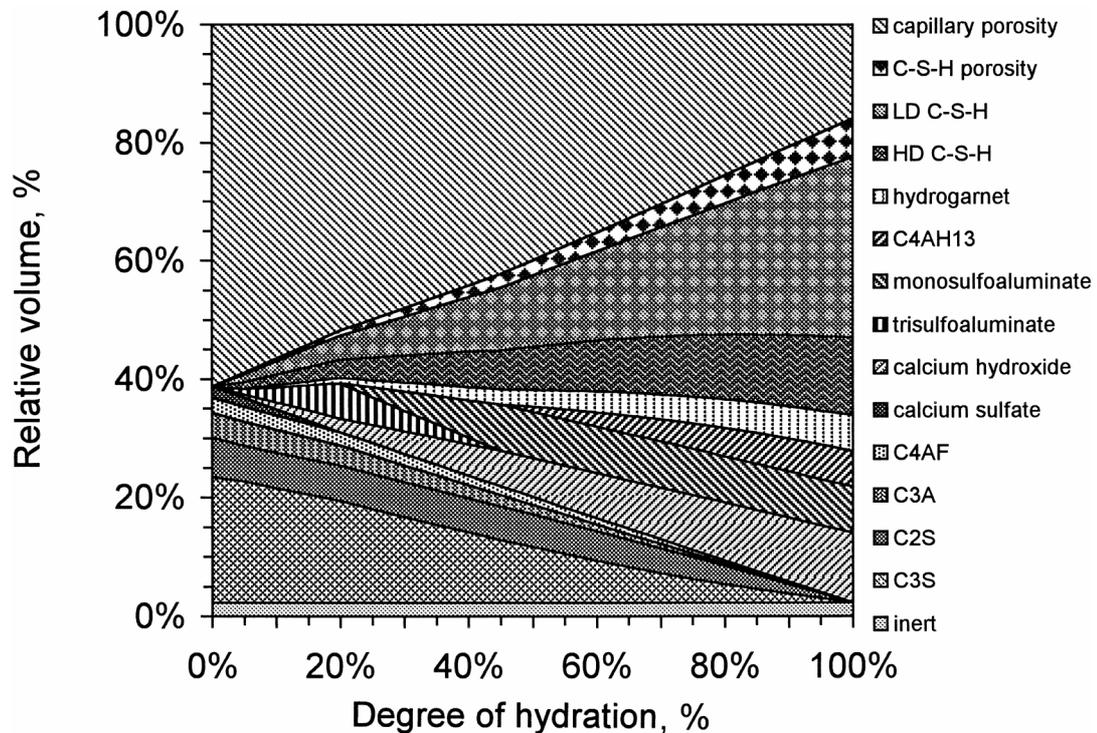


Figure I-1 : Evolution du volume relatif des différents composés en fonction du degré d'hydratation du mélange (CEM I) – issue de (Tennis & Jennings 2000).

## I.2. Les différentes phases de l'hydratation

Des hydrates de silicate se forment quand le ciment anhydre entre en contact avec l'eau et leur dissolution forme une solution aqueuse saturée. Il est communément admis que le processus d'hydratation peut être décomposé en cinq phases distinctes (Bullard et al. 2011) :

- Période 1 - dissolution initiale : les réactions débutent dès que le ciment anhydre entre en contact avec l'eau. Il se forme alors rapidement un gel de C-S-H, précipitant à la surface des grains anhydres. Une couche se forme alors empêchant les réactions entre les silicates et l'eau. Cette phase dure quelques minutes et est suivie de la période dormante.
- Période 2 - période dormante (inductive) : dans cette phase, l'activité chimique est lente et sa cinétique dépend de la nucléation croissante du gel C-S-H, qui continue à précipiter autour des grains alors que la concentration en calcium croît et la concentration en silice décroît.
- Période 3 - période d'accélération : la formation des produits hydratés conduit à une diminution de la concentration des ions dans la solution aqueuse, la diffusion de l'eau à travers des couches d'hydrates qui sont de plus en plus épaisses est donc accélérée (Figure I-2).

- Période 4 - période de décélération : la couche de C-S-H ne permet plus qu'une réaction d'hydratation par diffusion à travers la couche d'hydrates déjà formée, donc les réactions chimiques sont plus lentes.
- Période 5 - période de consolidation : cette phase est comme quasi-stable, le processus d'hydratation se poursuit ensuite sur plusieurs mois lorsque les conditions sont favorables.

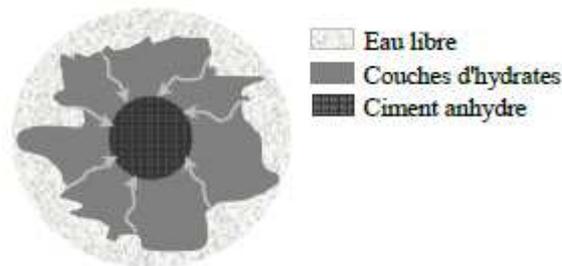


Figure I-2: diffusion de l'eau à travers la couche d'hydrates (F. J. Ulm & Cossy O. 1995), vue à (Bourissai 2010)

Diverses méthodes permettent de suivre la cinétique d'hydratation au jeune âge (évolution temporelle de la conductivité électrique de la solution aqueuse ou mesure de la quantité de chaleur dégagée par les réactions). La Figure I-3 présente les différentes périodes du processus d'hydratation d'une pâte de C<sub>3</sub>S se traduisant par des évolutions des deux paramètres précités.

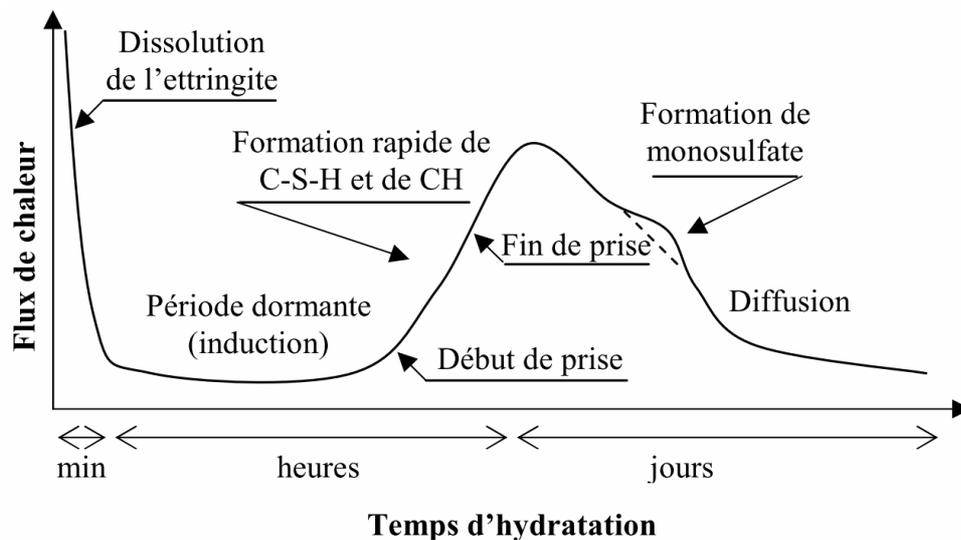


Figure I-3 : Allure typique de la puissance thermique dégagée durant les différentes périodes de l'hydratation du ciment par calorimétrie isotherme (Bouasker 2007)

La courbe de la puissance thermique instantanée  $dQ/dt$  (Figure I-3) présente plusieurs pics qui correspondent à la formation des hydrates (Bouasker 2007).

- *Premier pic* : correspond à la période 1.
- *Deuxième pic* : correspond à l'hydratation de C<sub>3</sub>S (période 3).
- *Troisième pic* : correspond au renouvellement d'ettringite.

### I.3. Evolution micro structurelle

#### I.3.1. Produits de l'hydratation

La formation des hydrates lors de l'hydratation entraîne une évolution micro structurelle du matériau. En effet, la phase solide évolue du fait des réactions entre l'eau et les composés minéraux réactifs, la quantité d'eau évolue également du fait de sa consommation par les réactions d'hydratation. Il s'ensuit une évolution de la structure porale du matériau. Les principaux produits hydratés de ce processus sont présentés sur la Figure I-4 :

- silicates de calcium hydratés (C-S-H)
- hydroxyde de calcium (portlandite ou CH)
- aluminates hydroxyde de calcium (Aft et Afm).

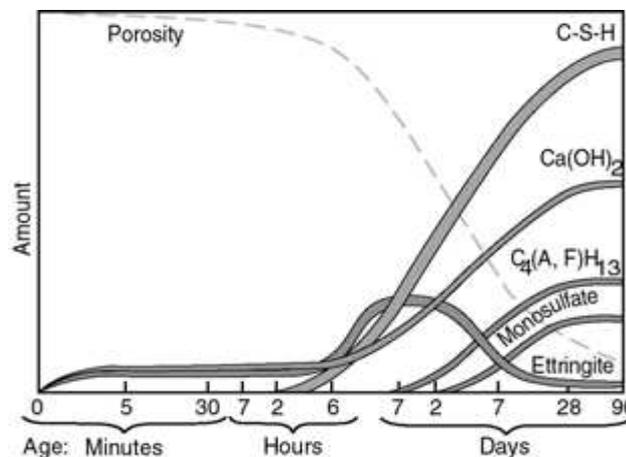


Figure I-4 : Evolution de la quantité des produits hydratés de la pâte de ciment Portland au cours du temps (V. T. Nguyen 2011)

La dénomination C-S-H désigne en réalité l'ensemble des silicates de calcium hydratés. Dans ces hydrates, le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  (C/S) du C-S-H dépend du pH de la solution d'équilibre qui est relié à la concentration en calcium dans la solution (Bach 2010). Ce rapport est de l'ordre de 1,7 pour la pâte de ciment fraîche ou durcie (Mounanga 2004).

De même, le rapport  $\text{H}_2\text{O/SiO}_2$  (H/S) du C-S-H dépend du rapport eau/ciment (E/C) et de l'état de saturation du matériau (Sierra 1982) cité dans (Mounanga 2004). En condition saturée, le rapport H/S moyen est de l'ordre de 4.

#### I.3.2. Eaux évaporable et non évaporable

Généralement, l'eau dans la pâte de ciment peut se trouver sous deux formes différentes comme proposé par (Powers & Brownyard 1947) cité dans (Mounanga 2004) :

- L'eau évaporable qui comprend l'eau libre et l'eau adsorbée faiblement liée. Cette eau peut être totalement évaporée par un maintien en étuve à la température de 105°C.

- L'eau non-évaporable qui comprend l'eau ayant participé aux réactions chimiques (formation des hydrates) et l'eau ayant contribué à la formation des cristaux de portlandite (CH). Pour évaluer la quantité d'eau non évaporable dans le matériau, on suit la perte de masse d'un échantillon lors du chauffage à des températures allant de 105 à 1050°C.

La quantité d'eau libre et d'eau liée physiquement dépend de l'humidité relative de la pâte de ciment, par exemple, la quantité d'eau adsorbée à la surface des C-S-H (située entre les feuillettes et entre les lamelles de C-S-H) commence à diminuer quand l'humidité relative devient inférieure à (30 – 50)% (Sierra 1982) cité dans (Mounanga 2004).

### I.3.3. Durcissement et seuil de percolation

Lors du processus d'hydratation, la quantité d'éléments solides formés (volume cumulé des produits hydratés) augmente proportionnellement avec le degré d'hydratation. Durant les premiers temps du processus d'hydratation, l'augmentation de la proportion volumique de la phase solide entraîne la formation d'un squelette solide correspondant à la création d'un chemin solide *continu*. Cet événement est nommé *seuil de percolation* (Bernard, Ulm, & Lemarchand 2003), il correspond à une proportion volumique solide d'environ 50%.

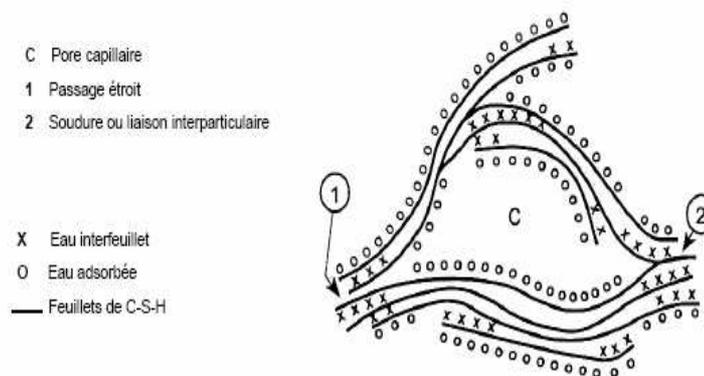


Figure I-5: Adsorption de l'eau sur les feuillettes de C-S-H – schéma présenté dans (Mounanga 2004)

### I.4. Degré d'hydratation

L'hydratation du matériau cimentaire se manifeste par les évolutions de ses caractéristiques (chaleur d'hydratation libérée, résistance en compression, quantité d'hydratés formés...). La détermination de l'évolution temporelle du degré d'hydratation  $\alpha(t)$  peut être basée sur différents concepts.

Tout d'abord, on peut définir le degré d'hydratation à partir de la quantité d'hydrates formés ou de la quantité de ciment hydraté ou non-hydraté (Byfors 1980):

$$\alpha(t) = \frac{m_h(t)}{m_h^\infty} \quad \text{Eq. 2}$$

où

$m_h(t)$  : masse de l'hydrate à l'instant (t).

$m_h^\infty$  : masse de l'hydrate à l'infini (quand l'hydratation est complète).

L'expression Eq. 3 peut être représentée sous une autre forme :

$$\alpha(t) = \frac{m_c(t)}{m_c^0} \quad \text{Eq. 3}$$

Avec

$m_c(t)$  : Masse du ciment hydraté à l'instant (t).

$m_c^0$  : Masse initiale du ciment.

On peut récrire l'équation **Eq. 3** d'une manière équivalente à partir de la masse de ciment non hydraté :

$$\alpha(t) = 1 - \frac{m_{nh}(t)}{m_c^0} \quad \text{Eq. 4}$$

où

$m_{nh}(t)$  : masse du ciment non-hydraté à l'instant (t).

Le degré d'hydratation peut également être déterminé à partir de l'évolution de la quantité de chaleur d'hydratation dégagée lors de la prise  $Q(t)$  :

$$\alpha(t) = \frac{Q(t)}{Q_{inf}} \quad \text{Eq. 5}$$

avec

$Q(t)$  : la quantité de chaleur dégagée à l'instant (t), [J.g<sup>-1</sup>]

$Q_{inf}$  : la quantité de chaleur dégagée à l'infinité, [J.g<sup>-1</sup>].

La mesure de l'évolution temporelle de la résistance mécanique offre un autre moyen de déterminer l'évolution temporelle du degré d'hydratation (F. J. Ulm & Coussy 1998):

$$\alpha(t) = \frac{R_c(t) - R_{c,0}}{R_{c,inf} - R_{c,0}} \quad \text{Eq. 6}$$

avec

$R_c(t)$  : la résistance en compression à l'instant (t), [MPa].

$R_{c,inf}$  : la résistance en compression à l'infini, [MPa].

$R_{c,0}$  : est une constante de référence de la résistance en compression, sa valeur peut être déterminée expérimentalement (à partir du seuil de percolation mécanique).

En outre, le degré d'hydratation peut être considéré comme une fonction d'avancement d'autres paramètres mesurables sur des éprouvettes de pâtes de ciment en cours de prise (pour les pâtes de ciment Portland) comme : le retrait chimique, quantité d'eau chimiquement liée...

#### I.4.1. Degré d'hydratation ultime

En théorie, le degré d'hydratation maximal que peut atteindre une pâte de ciment pure est égal à 1. Il est atteint lorsque les réactions d'hydratation sont terminées et que le matériau a dégagé la totalité de la chaleur qu'il peut dégager pour une réaction complète, ou alors lorsque le matériau atteint sa résistance en compression maximale. Cependant, dans la réalité, le milieu cimentaire atteint une valeur maximale de degré d'hydratation, appelé *degré d'hydratation ultime* dont la valeur est inférieure à 1 (réaction *incomplète*).

Il a été montré que le degré d'hydratation ultime dépend principalement du rapport E/C du mélange (masse d'eau sur masse de ciment).

(Mills 1966) (cité dans (Zreiki 2009)) a proposé une expression du degré d'hydratation ultime pour des pâtes de ciment Portland :

$$\alpha_u = \frac{1,031xE / C}{0,194 + E / C} \leq 1 \quad \text{Eq. 7}$$

(Schindler & Folliard 2005) ont modifié **Eq. 7** pour l'étendre aux matériaux cimentaires composés, comportant notamment des additions minérales comme les cendres volantes :

$$\alpha_u = \frac{1,031xE / L}{0,194 + E / L} + 0,5 \cdot p_{CV} \leq 1 \quad \text{Eq. 8}$$

avec

E/C ; E/L : rapports massiques entre l'eau et le ciment, entre l'eau et le liant composé, respectivement, [-].

$p_{CV}$  : fraction massique des cendres volantes dans le liant composé, [-].

(Folliard, Juenger, Schindler, Whigham, & Meadows 2008) ont proposé d'inclure, dans cette corrélation empirique, l'effet de la composition du ciment Portland utilisé, notamment le taux de  $C_4AF$  de CaO ou de  $Na_2O$  (Eq. 8) :

$$\alpha_u = \frac{1,031xE / L}{0,194 + E / L} + \exp(-0,885 - 13,7 \cdot p_{C_4AF} \cdot p_{cim} - 2,83 \cdot p_{Na_2O_{\text{équi}}} \cdot p_{cim} - 9,9 \cdot p_{CV} - CaO) \leq 1 \quad \text{Eq. 9}$$

Avec

$p_{C_4AF}$  : Pourcentage massique du composant  $C_4AF$  dans le ciment (selon l'équation de Bogue).

$p_{cim}$  : Pourcentage massique de la fraction de ciment dans matériau cimentaire composé.

$p_{Na_2O_{\text{équi}}}$  : Pourcentage massique du composant  $Na_2O$  équivalent dans le ciment.

$P_{CV}$  : Pourcentage massique de la fraction des cendres volantes dans matériau cimentaire composé.

$P_{CV-CaO}$  : Pourcentage massique de  $CaO$  dans les cendres volantes.

## Processus d'hydratation du mélange ciment-cendres volantes

L'intérêt de l'incorporation de cendres volantes dans une pâte de ciment réside dans le fait que celles-ci sont composées en grande partie d'oxydes de silice ( $SiO_2$ ). Or, ces derniers peuvent réagir avec l'hydroxyde de calcium (CH – un des produits de l'hydratation du ciment) et former les silicates de calcium hydratés (C-S-H). Cette réaction chimique s'appelle la *réaction pouzzolanique*. Les pâtes de ciment contenant des cendres volantes présentent d'ailleurs en général une teneur en CH plus faible que les pâtes de ciment pures.

Plusieurs chercheurs ont montré que la réaction pouzzolanique commence plusieurs heures après la mise en contact du matériau avec l'eau. Dans un premier temps, les réactions d'hydratation au sein d'un mélange de ciment et de cendres volantes se déroulent comme dans une pâte de ciment Portland ordinaire entraînant l'augmentation de la teneur en CH. Ensuite, la réaction pouzzolanique commence à consommer le CH. Le processus d'hydratation de la pâte cimentaire à base de cendres volantes a été étudié par plusieurs chercheurs (Hwang & Wu 1989); (Yu, Sawayama, Sugita, Shoya, & Isojima 1999)...

L'effet de la présence de cendres volantes sur la cinétique d'hydratation de la fraction de ciment a également été étudiée par (Yu et al. 1999), (V. T. Nguyen, Ye, Breugel, & Guo 2010)... Il a été observé que durant les premières heures, la présence de cendres volantes retarde légèrement la cinétique d'hydratation de la fraction de ciment. Ensuite, la présence de cendres volantes semble accélérer l'hydratation de la fraction de ciment.

La cinétique d'hydratation de la pâte cimentaire à base de cendres volantes dépend des paramètres suivants:

- composition chimique du matériau
- teneur en cendres volantes
- rapport E/L entre l'eau et le matériau cimentaire

La Figure I-6 représente l'évolution du flux de chaleur dégagé par la pâte cimentaire mélangée avec la cendre de balle de riz (RHA). Ces résultats montrent que l'augmentation de la teneur en cendres entraîne un décalage temporel de même qu'une diminution du pic de dégagement de chaleur. L'effet des cendres sur la cinétique d'hydratation est donc manifeste.

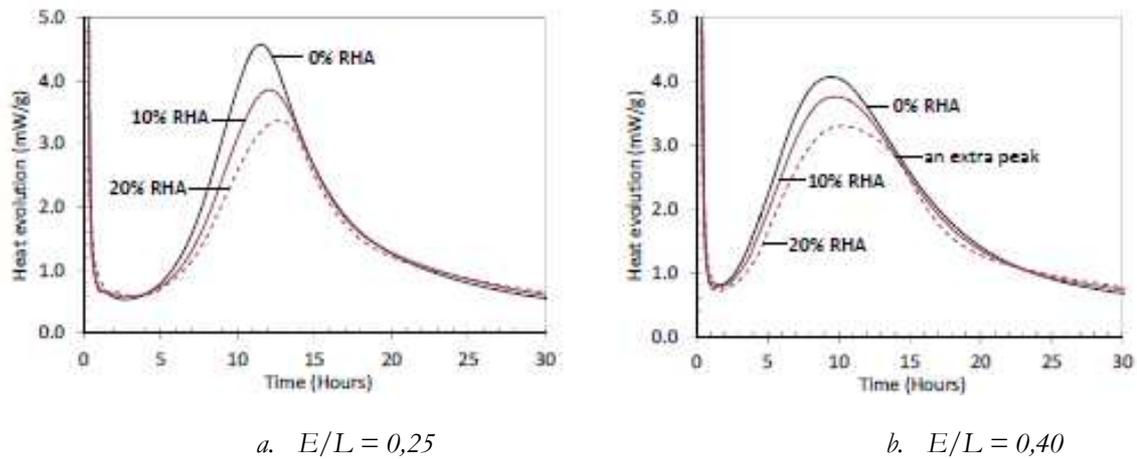


Figure I-6 : Evolution temporelle du flux de chaleur d'hydratation de la pâte de ciment pour différentes proportions de cendre de balle de riz (RHA), (V. T. Nguyen 2011)

### I.5. Evolution microstructurale de la pâte de ciment mélangée avec les cendres volantes

La présence de cendres volantes change la microstructure de la pâte de ciment. Grâce à des mesures de microscopie électronique à balayage MEB effectuée sur des pâtes de ciment incluant des cendres de balles de riz, (Hwang & Wu 1989) ont montré que :

- Après 5 heures : il y a une apparition des cristaux de CH.
- Après 12,5 heures : la taille de ces cristaux peut s'accroître de près de 26 fois par rapport à la taille observée à 5 heures (dans le cas de la pâte de ciment Portland, ce phénomène est impossible).
- Après 24 heures : la plupart de ces cristaux ont participé à la réaction pouzzolanique avec de la cendre volante, le gel de C-S-H va se former.
- Après 3 jours : le gel de C-S-H occupe l'espace des pores.
- Après 7 jours : le gel de C-S-H remplit presque la totalité du volume des pores.
- Après 28 semaines : le matériau cimentaire mélangé devient dense, les cristaux de CH restés sont entourés.

En raison de la transformation des gros cristaux de CH en des C-S-H cristallisés par la réaction pouzzolanique, les C-S-H remplissent les pores capillaires et augmentent la résistance et l'imperméabilité des matériaux (Mehta 1981).

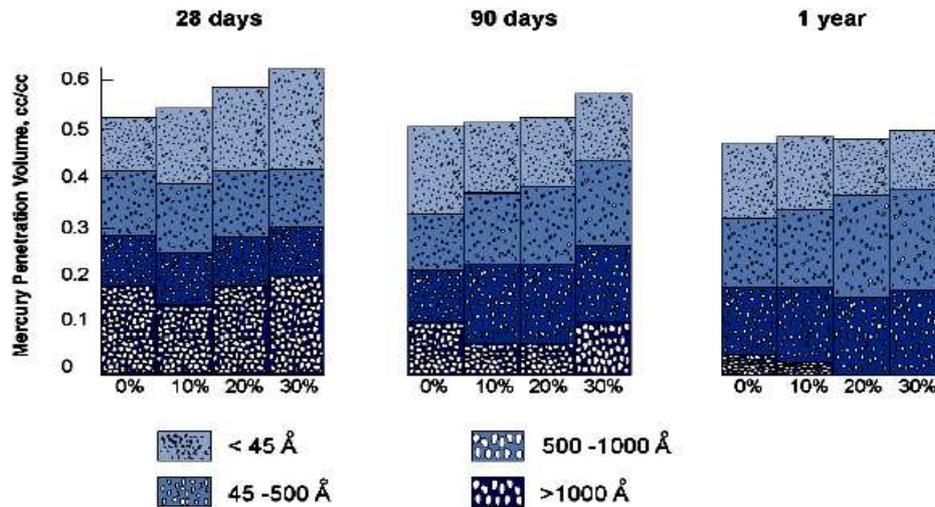


Figure I-7 : Variation des tailles de pores dans une pâte de ciment composée en fonction du temps pour différentes proportions d'additions minérales (matériaux pouzzolaniques), [(Mehta 1981), cité dans (T. Nguyen 2006) ]

## Couplage des caractéristiques thermochimiques du matériau cimentaire en cours d'hydratation

### I.6. Principales réactions chimiques du processus d'hydratation

#### I.6.1. Pour la pâte de ciment Portland

Les composants minéraux du ciment Portland anhydre commencent à réagir après quelques minutes du contact avec l'eau.

- D'abord, c'est une recristallisation du gypse qui s'exprime par l'équation:



Ensuite, les principaux composés du clinker s'hydratent. La majorité des produit hydratés comprend le calcium hydraté (C-S-H) qui représente 50 à 60% du volume solide, l'hydroxyde de calcium ou portlandite (CH), l'hydrogrenat comme (2C<sub>3</sub>(A,F)H<sub>6</sub> et C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>... les aluminates hydroxyde de calcium sous les formes comme : l'ettringite ou trisulfoaluminate (aluminate ferrite trisubstituée ou Aft : C<sub>3</sub>A.<sub>3</sub>C<sub>3</sub> $\bar{S}$ .H<sub>32</sub>), le monosulfoaluminate (aluminate ferrite monosubstituée ou Afm : C<sub>3</sub>A.C<sub>3</sub> $\bar{S}$ .H<sub>12</sub>).

- Hydratation des silicates (C<sub>3</sub>S et C<sub>2</sub>S)

Leurs produits hydratés sont les C-S-H et CH :



- Hydratation de l'aluminate tricalcite (C<sub>3</sub>A)

Les hydrogrenats sont les produits hydratés de l'hydratation de C<sub>3</sub>A. Il s'agit des composés de formule chimique C<sub>x</sub>AH<sub>y</sub> dans l'équation ci-dessous. Le rapport entre les quantités formées de ces différents composés dépend de la température du milieu. L'équation traduisant l'hydratation de C<sub>3</sub>A est :



Les hydrates (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> + C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>) sont normalement instables à haute température, c'est-à-dire quand la température de la solution devient supérieure à 30°C, ils se transforment facilement en C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> (hydrogrenat), (Bouasker 2007):



Le composant C<sub>3</sub>A réagit très rapidement (selon **Eq. 13**) et provoque une « prise éclair ». On contrôle la vitesse d'hydratation par l'ajout éventuel d'une quantité de sulfate de calcium.

Le produit hydraté appelé ettringite ou trisulfoaluminate (AFt : C<sub>3</sub>A.3C $\bar{S}$ .H<sub>32</sub>) est formé en présence de C $\bar{S}$  H<sub>2</sub> selon l'équation suivante :



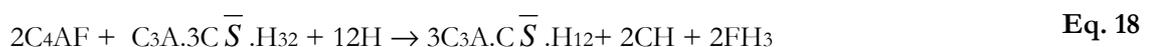
Lorsque le gypse a été consommé et que le C<sub>3</sub>A n'est pas complètement hydraté, le trisulfoaluminate se transforme en monosulfoaluminate (AFm) (TAYLOR, 1997). Cette transformation est décrite par la réaction suivante :



Si l'AFt se transforme complètement en l'AFm et qu'il reste du C<sub>3</sub>A, les hydrogrenats continuent à se former selon les équations **Eq. 11** et **Eq. 12**.

- Hydratation du ferroaluminate tétracalcique (C<sub>4</sub>AF)

Les produits hydratés sont similaires à ceux du C<sub>3</sub>A comme : AFt, AFm. Dans ces produits hydratés, l'ion Al peut être substitué partiellement par l'ion Fe. Les réactions d'hydratation du C<sub>4</sub>AF suivent les réactions décrites dans (Mounanga 2004) par :



### I.6.2. Pour la pâte cimentaire composée contenant les cendres volantes

Les composants de la silice et de l'alumine présents dans les cendres volantes réagissent avec le CH, c'est une caractéristique pouzzolanique de la cendre volante.

D'une part, la silice (S) réagit avec la portlandite (CH) pour former des C-S-H de type différent de celui formé à partir du clinker (D. P. Bentz, Jensen, Coats, & Glasser 2000), (Bresciani, Care, Ollivier, Lee, & Guillot 2008), (Bresciani 2008) :



D'autre part, la silice et l'alumine peuvent également se combiner afin de former des silico-aluminates de calcium hydratés (Stratlingite :  $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) ou des hydrogrenats ( $\text{C}_3\text{AH}_6$ ), (Bumrongjaroen & Livingston 2009), (Bresciani 2008):



Il existe donc une influence entre la réaction d'hydratation et la réaction pouzzolanique du fait de l'utilisation des produits des premières réactions comme réactifs des secondes.

## I.7. Définition du modèle thermochimique

### I.7.1. Pour la pâte de ciment Portland

Les réactions chimiques des composants du ciment Portland peuvent être considérées comme thermo-activées, donc il est communément admis que la loi d'Arrhenius peut être appliquée pour représenter la cinétique de ces réactions (sur la gamme de 10°C à 80°C) :

$$K(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 23}$$

avec

K : constante cinétique de la réaction à la température T,	[-]
A : constante de proportionnalité,	[-]
T : température absolue,	[K]
R : constante des gaz parfaits,	[8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
E <sub>a</sub> : énergie d'activation apparente	[Jmol <sup>-1</sup> ]

L'influence de la température sur la vitesse des réactions d'hydratation de chaque composant du ciment est traduite par la valeur de E<sub>a</sub>/R, présentée dans le

Tableau I-3.

Tableau I-3 : Valeur de  $E_a/R$  des composants du clinker selon (Bernard et al. 2003)

	<u>C3S</u>	<u>C2S</u>	<u>C3A</u>	<u>C4AF</u>
$E_a/R$ , [K]	4500	2500	5500	4200

En se basant sur l'hypothèse que le matériau se comporte comme une phase unique, c'est-à-dire en occultant le fait que les avancements de toutes les réactions d'hydratation des composants du ciment sont différents, la cinétique d'hydratation globale peut être modélisée de la manière suivante (F.-J. Ulm & Coussy 1998):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\eta(\alpha)} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \tilde{A}(\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 24}$$

avec

$\tilde{A}$  : l'affinité chimique normalisée [temps<sup>-1</sup>]

$\eta(\alpha)$  : un paramètre décrivant la cinétique [temps]

Selon (Ulm & Coussy 1998), dans **Eq. 24**, le paramètre  $A$  peut être considéré comme la différence entre le potentiel chimique de l'eau libre et de l'eau combinée (l'eau et matériau solide), c'est-à-dire que  $A$  est une affinité chimique. Le facteur  $\eta(\alpha)$  est une fonction qui croît proportionnellement avec le degré d'hydratation  $\alpha$ . Elle traduit le temps de micro-diffusion de l'eau à travers les couches d'hydrates. Enfin, le paramètre d'affinité chimique normalisée  $\tilde{A}$  peut être vu comme la force d'entraînement de l'hydratation.

Il est important de noter que le facteur  $E_a$  dans **Eq. 23** est une énergie d'activation *apparente* du matériau cimentaire pris dans son ensemble. Cette énergie est difficile à mesurer et en pratique, les chercheurs ont montré qu'il y a une variation appréciable de la valeur de l'énergie d'activation apparente  $E_a$  qui dépend de la méthode de mesure (Mounanga 2004).

Actuellement, plusieurs modèles existent pour déterminer l'énergie d'activation apparente de la pâte cimentaire (Kada-Benameur, Wirquin, & Duthoit 2000); (Wirquin, Broda, & Duthoit 2002); (Poole 2007). Selon (Kada-Benameur et al. 2000), elle varie peu dans l'intervalle de degré d'hydratation [0,05 ; 0,5] pour des mesures effectuées par microcalorimétrie isotherme sur du ciment CEM I.

En considérant l'uniformisation de l'hydratation des composants du matériau cimentaire, on peut évaluer plus facilement l'effet des propriétés thermo-physico-chimiques du matériau sur sa cinétique d'hydratation.

### I.7.2. Pour la pâte cimentaire composée à base de cendre volante

Le modèle thermo-physico-chimique « ne concerne que des pâtes de ciment CEM I mais la méthode développée pourrait être adaptée à des compositions de liant intégrant des (poly)additions minérales », (Mounanga, Poullain, Bastian, & Khelidj 2007).

En pratique, ce modèle a été appliqué pour déterminer l'énergie d'activation apparente de matériaux cimentaires à base de ciment CEM V (Pertué 2008) ou contenant de la cendre de balle de riz (V. T. Nguyen 2011). La cendre de balle de riz a une composition chimique très proche de celle des cendres volantes.

Les résultats expérimentaux de (V. T. Nguyen 2011) montrent que le dosage en RHA (Rice Husk Ash – cendre de balle de riz) a peu d'influence sur la valeur de l'énergie d'activation apparente du matériau cimentaire composé.

## I.8. Evaluation de la chaleur d'hydratation

### I.8.1. Mesure de chaleur d'hydratation dégagée

Comme il a été vu plus haut, le suivi de la chaleur d'hydratation dégagée est un moyen de suivre la cinétique d'hydratation du mélange cimentaire. Plusieurs techniques expérimentales peuvent être mises en œuvre pour assurer ce suivi.

- *La méthode de calorimétrie de la solution* : cette méthode consiste à mesurer la chaleur d'hydratation d'une éprouvette dissoute dans un mélange d'acide nitrique et fluorhydrique. Cette technique de mesure permet de suivre l'hydratation à long terme.
- *La calorimétrie quasi-adiabatique et adiabatique* : la capacité thermique du matériau est supposée connue, la chaleur dégagée est déterminée à partir de l'élévation de la température d'une éprouvette placée dans une enceinte considérée comme parfaitement isolante.
- *La calorimétrie isotherme* : la chaleur d'hydratation dégagée par une éprouvette maintenue à température constante est mesurée.

### I.8.2. Evaluation de la chaleur d'hydratation à l'infini

(a) *Pour le ciment Portland ordinaire*

En général, la valeur de  $Q_{inf}$  pour le ciment s'obtient à partir de sa composition chimique potentielle, déduite de l'équation de Bogue (l'équation 1). La valeur de  $Q_{inf}$  est la somme des chaleurs d'hydratation totales dégagées lors de l'hydratation de chaque composant :

$$Q_{inf,cim} = \sum_i \phi_i q_i \quad \text{Eq. 25}$$

où

$\phi_i$  : proportion massique du composant minéral  $i$  dans le ciment (**Eq. 1**), [g.g<sup>-1</sup>].

$q_i$  : est la chaleur d'hydratation complète du composant  $i$ , [J.g<sup>-1</sup>].

Les valeurs de  $q_i$  pour les principales phases du ciment sont présentées dans le Tableau I-4 , (Waller 2000) :

Tableau I-4 : *chaleur d'hydratation complète des principales phases du ciment.*

	<b>C<sub>3</sub>S</b>	<b>C<sub>2</sub>S</b>	<b>C<sub>3</sub>A</b>	<b>C<sub>4</sub>AF</b>
Chaleur d'hydratation $q_b$ , [J/g]	510	260	1100	410

Par ailleurs, (Schindler & Folliard 2005) ont détaillé Eq. 25 en y intégrant toutes les phases prises en compte dans leur étude :

$$Q_{inf,cim} = 500 \phi_{C_3S} + 260 \phi_{C_2S} + 866 \phi_{C_3A} + 420 \phi_{C_4AF} + 624 \phi_{SiO_2} + 1186 \phi_{CaOlibre} + 850 \phi_{MgO} \quad \text{Eq. 26}$$

(b) *Pour un matériau cimentaire contenant des cendres volantes (CV)*

Le rôle des cendres volantes dans le mélange est de ralentir la vitesse de libération de la chaleur d'hydratation du fait de la dilution du ciment dans la pâte cimentaire. En plus, la réaction pouzzolanique se déroule très lentement. Plusieurs chercheurs ont proposé des expressions différentes pour évaluer la chaleur d'hydratation complète du fait de la présence de cendres volantes (CV) :

(Schindler & Folliard 2005)  $Q_{inf,CV} = 1800 \cdot \phi_{CaO,CV}$  Eq. 27

(Waller, De Larrard, & Roussel 1996)  $Q_{inf,CV} = 780 \cdot \phi_{SiO_2,CV}$  Eq. 28

(Waller 2000)  $Q_{inf,CV} = 560 \pm 50$  Eq. 29

avec :

$Q_{inf,CV}$  : chaleur d'hydratation totale des cendres volantes [J.g<sup>-1</sup>]

$\phi_{CaO,CV}$ ;  $\phi_{SiO_2,CV}$  : fraction massique de CaO et SiO<sub>2</sub> dans la cendre volante (CV) [g.g<sup>-1</sup>]

La valeur de  $Q_{inf}$  pour le matériau composé de ciment et de cendres volantes s'évalue par l'équation suivante :

$$Q_{inf} = Q_{inf,cim} \phi_{cim} + Q_{inf,CV} \phi_{CV} \quad \text{Eq. 30}$$

avec

$\phi_{cim}$ ,  $\phi_{cv}$  : la fraction massique de ciment et de cendre volante [-]

$Q_{inf,cim}$ ,  $Q_{inf,CV}$  : la chaleur d'hydratation totale du ciment et de la cendre volante, respectivement, [J.g<sup>-1</sup>]

## I.9. Détermination des paramètres du modèle thermo-physico-chimique

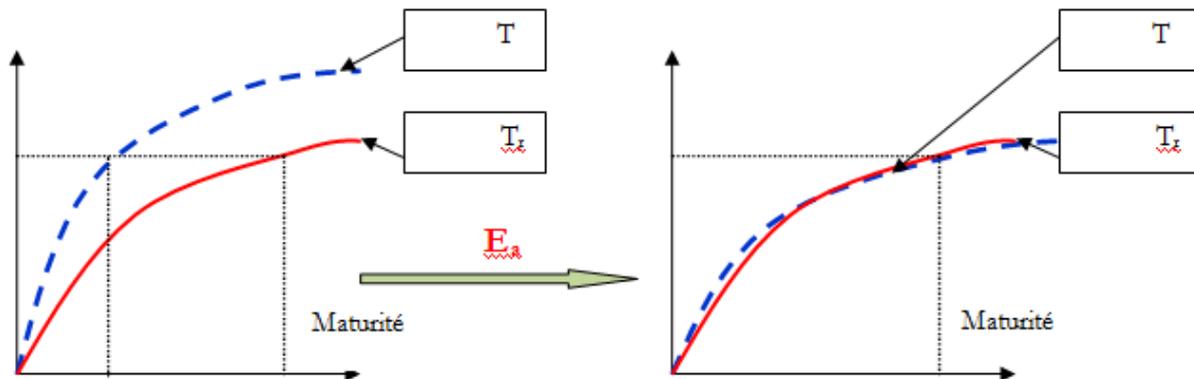
### I.9.1. Détermination des propriétés thermo-chimiques du matériau cimentaire

(a) Notion de maturité, temps équivalent et rôle de  $E_a$

D'après (Saul 1951), vue à (Mounanga 2004) :

« Deux bétons de même composition et à maturité égale présenteront la même résistance, quel que soit l'historique de température qu'ils auront subi pour atteindre cette maturité »

La Figure I-8 illustre ce principe et le rôle de l'énergie d'activation dans la prise en compte de l'effet d'accélération de la température. On suppose que le matériau peut être caractérisé par une propriété  $P_m$ , comme le degré d'hydratation, la résistance en compression... L'évolution temporelle de cette propriété est d'autant plus rapide que la température est élevée du fait de la thermoactivation des réactions d'hydratation. Cependant, il est possible de prédire l'évolution pour n'importe quelle température à condition de connaître l'évolution à une température de référence ainsi que l'énergie d'activation caractéristique de la réaction. L'énergie d'activation permet d'effectuer un changement d'échelle de l'axe temporel et de représenter l'évolution en fonction d'un temps équivalent appelé *maturité*.



$P_m$  : Propriétés de matériau ;  $T_{ref}$  : Température de référence.

Figure I-8: Notion du temps équivalent de température et le rôle de  $E_a$  sur le processus d'hydratation des matériaux cimentaires

(Wirquin et al. 2002) proposent de déterminer cet âge équivalent de température  $t_{eq}$  ou maturité :

$$t_{eq} = \int_0^t \exp\left(-\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T(\tau)} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right) d\tau \quad \text{Eq. 31}$$

Avec

$t_{eq}$  : âge équivalent lié à l'historique de température subi par le matériau., [h]

$T_{ref}$  : température de référence (en général, elle égale à 293K), [K]

$T(\tau)$  : température absolue à l'instant  $\tau$ , [K]

L'équation **Eq. 31** montre que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  du matériau cimentaire exprime un effet de la température sur la cinétique d'hydratation.

(b) Détermination de l'énergie d'activation apparente du matériau cimentaire

- Par la méthode de microcalorimétrie isotherme

En se basant sur le concept de maturité, (Kada-Benameur et al. 2000) a proposé de déterminer l'énergie d'activation à partir de l'équation suivante :

$$E_a(\alpha) = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \left[ \ln \left( \frac{d\alpha_1}{dt} \right) - \ln \left( \frac{d\alpha_2}{dt} \right) \right] \quad \text{Eq. 32}$$

Avec

$E_a(\alpha)$  : Energie d'activation apparente , [J.mol<sup>-1</sup>].

$\alpha$  : Degré d'hydratation, déterminé par l' **Eq. 5**, [-]

$\frac{d\alpha_1}{dt}$ ,  $\frac{d\alpha_2}{dt}$  : Vitesse d'hydratation aux températures de cure  $T_1$  et  $T_2$  [ s<sup>-1</sup>]

La valeur de  $E_a$  obtenue par l'équation **Eq. 32** est une moyenne dans un intervalle de degré d'hydratation  $\alpha$  choisi. Hors de cet intervalle, la valeur d'énergie d'activation apparente  $E_a$  est très variable ce qui signifie que la loi Arrhenius n'est plus utilisable sur l'ensemble de toutes les réactions, si l'on considère une unique valeur de l'énergie d'activation. En dehors de cet intervalle, il faut considérer une énergie d'activation décrite par une fonction du degré d'hydratation ou bien considérer séparément les réactions d'hydratation de chaque phase de la pâte cimentaire.

(Nguyen et al. 2010) ont également observé que l'énergie d'activation apparente ne peut être considérée comme constante, notamment au-delà du troisième pic de la courbe de  $dQ/dt$  du processus d'hydratation (figure I.2). Ceci leur permet de déterminer un intervalle à l'intérieur duquel  $E_a$  est constante. D'après (Nguyen 2011), l'étendue de cet intervalle dépend de divers paramètres : composition du matériau, proportion d'eau dans le liant composé.

(Poole 2007) a proposé un modèle d'évaluation de l'énergie d'activation apparente du matériau. Le degré d'hydratation à l'instant  $t$ ,  $\alpha(t)$ , peut être représenté par une fonction exponentielle décroissante :

$$\alpha(t) = \alpha_u e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad \text{Eq. 33}$$

Avec :

$t$  : est le temps réel, [h]

$\alpha_u$  : est le degré d'hydratation ultime, déterminé selon **Eq. 9** [-]

$\tau$  : est une constante de temps [h]

$\beta$  : est un paramètre indépendant de la température [-]

A un instant  $t$  quelconque, il est donc possible de déterminer le degré d'hydratation pour une température de référence. Or, celui-ci est égal au degré d'hydratation de la même formulation conservée à une température différente à un instant  $t_{eq}$  :

$$\begin{cases} \alpha(t) = \alpha_u e^{-\left(\frac{\tau_{ref}}{t}\right)^\beta} \\ \alpha(t_{eq}) = \alpha_u e^{-\left(\frac{\tau_c}{t_{eq}}\right)^\beta} \end{cases}$$

$\alpha(t) = \alpha(t_{eq})$  soit :

$$\alpha_u e^{-\left(\frac{\tau_{ref}}{t}\right)^\beta} = \alpha_u e^{-\left(\frac{\tau_c}{t_{eq}}\right)^\beta} \text{ et comme } \beta \text{ et } \alpha_u \text{ sont supposés indépendants de la température :}$$

$$\frac{\tau_{ref}}{t} = \frac{\tau_c}{t_{eq}}$$

De plus, on est en condition isotherme et d'après **Eq. 31** :

$$t_{eq} = t \exp\left(-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_{ref}}\right)\right)$$

On a donc :

$$E_a = R \frac{\ln(\tau_{ref}) - \ln(\tau_c)}{\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T_{ref}}} \quad \text{Eq. 34}$$

Avec

$T_{ref}, T_c$  : température de cure de référence et considérée, [K]

$\tau_{ref}, \tau_c$  : paramètre temporel à la température de référence et considérée [h]

- Par la résistance à la compression (Rc)

L'évolution de la résistance à la compression en fonction du temps s'exprime sous l'expression suivante (Astm C1074 1998).

$$R_c(t) = R_{c,u} \cdot \frac{K \cdot (t - t_0)}{1 + K \cdot (t - t_0)} \quad \text{Eq. 35}$$

Avec

$t_0$  : seuil de percolation mécanique, [h],

$R_{c,u}$  : résistance en compression ultime, [MPa], c'est un paramètre d'ajustement numérique, qui ne doit pas être confondu avec la résistance en compression ultime que l'on peut déterminer à l'aide de modèles empiriques, (Carino & Lew 2001)

$K$  : constante de cinétique de la réaction décrite par la loi d'Arrhenius [jour<sup>-1</sup>]

$$K(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,Rc}}{RT}\right) \quad \text{Eq. 36}$$

donc

$$\ln(K) = -\frac{E_{a,Rc}}{RT} + \ln A \quad \text{Eq. 37}$$

avec

$A$  : un paramètre indépendant de la température, [-].

$E_{a,Rc}$  : énergie d'activation apparente sur Rc, [J.mol<sup>-1</sup>].

Donc, l'énergie d'activation apparente est déterminée par l'équation suivante :

$$E_{a,Rc} = R \frac{\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right)}{\frac{1}{T_{c2}} - \frac{1}{T_{c1}}} \quad \text{Eq. 38}$$

Avec

$K_1, K_2$  : constantes caractéristiques de la cinétique de la réaction correspondant aux températures de cure  $T_{c1}$  et  $T_{c2}$ , respectivement.

- Détermination de l'énergie d'activation apparente à partir d'un modèle empirique

(Schindler & Folliard 2005) ont proposé de déterminer l'énergie d'activation apparente à partir de la composition, la surface spécifique du ciment et du dosage en cendres volantes :

$$E_a = 22100 \phi_{C_3A}^{0,30} \phi_{C_4AF}^{0,25} \cdot Blaine^{0,35} \cdot f_E \quad \text{Eq. 39}$$

Avec

$\phi_{C3A}, \phi_{C4AF}$ : Fraction massique de C3A et de C4AF dans le ciment, respectivement, [-]

Blaine : Surface spécifique du ciment, [ m<sup>2</sup>/kg]

$f_E$  : facteur modificatif de  $E_a$  tenant compte de l'incorporation de cendre volante,

$$f_E = 1 - 1,05 \cdot \phi_{CV} \left( 1 - \frac{\phi_{CaO-CV}}{0,40} \right) \quad \text{Eq. 40}$$

Où :

$\phi_{CV-CaO}$  : fraction massique de CaO dans la cendre volante, [-]

(c) Détermination de l'affinité chimique normalisée ( $\tilde{A}$ )

L'affinité chimique représente le mécanisme moteur de l'hydratation (Bernard et al. 2003) car elle traduit la capacité des anhydres à accéder au processus d'hydratation (Briffaut 2010). Sa valeur peut être définie à partir de l'équation suivante (F.-J. Ulm & Coussy 1998) déduite de l'équation 24 :

$$\tilde{A}(\alpha, t) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 41}$$

L'évolution de l'affinité chimique ( $\tilde{A}$ ) en fonction du degré d'hydratation ( $\alpha$ ) est présentée sur la Figure I-9 :

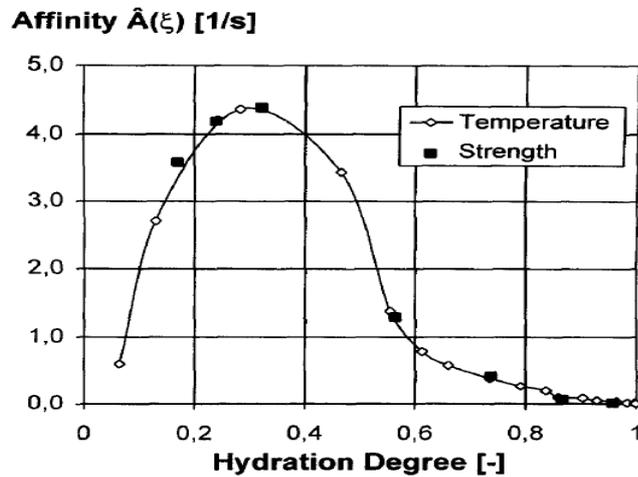


Figure I-9 : Evolution de l'affinité chimique  $\tilde{A}(\alpha)$  en fonction du degré d'hydratation, (F.-J. Ulm & Coussy 1998)

A partir du suivi de l'évolution des caractéristiques du matériau cimentaire durant l'hydratation (par exemple : la chaleur d'hydratation, résistance à la compression en condition isotherme), on peut déterminer la fonction d'affinité chimique normalisée  $\tilde{A}$ . Dans les équations qui suivent, la fonction d'affinité chimique peut être vue soit comme une fonction du temps, soit comme une fonction du degré

d'hydratation ou même de l'humidité relative du matériau cimentaire. Aussi, elle peut être notée  $\tilde{A}(t)$ ,  $\tilde{A}(\alpha)$  ou  $\tilde{A}(\alpha, h)$ .

- A partir de l'évolution de la résistance en compression (en conservation isotherme).

$$\tilde{A}(t) = \frac{dR_c/dt}{R_{c,\infty} - R_{c,0}} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 42}$$

- A partir de l'évolution de chaleur d'hydratation dégagée (mesurée par microcalorimétrie isotherme) (F. J. Ulm & Coussy 1998)

$$\tilde{A}(t) = \frac{dQ/dt}{Q_\infty} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 43}$$

(d) Effet de l'humidité relative sur la valeur de l'évolution de l'affinité chimique

La consommation d'eau par les réactions d'hydratation provoque une diminution de l'humidité relative dans le matériau, ce qui influe sur la vitesse d'hydratation. Cette influence a été décrite par (Di Luzio & Cusatis 2009a) par l'intermédiaire d'un coefficient fonction de l'humidité relative.

$$\tilde{A}_h(\alpha, h) = \frac{d\alpha}{dt} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \cdot \psi_h \quad \text{Eq. 44}$$

Avec

$h$  : Humidité relative, [-]

$\tilde{A}_h(\alpha, h)$  : Affinité chimique en considérant l'effet de l'humidité relative, [s<sup>-1</sup>]

$\psi(h)$  : Coefficient fonction de l'humidité relative, [-]

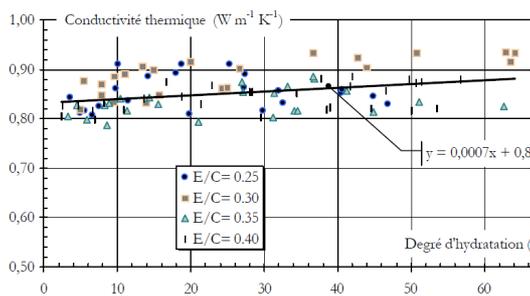
$$\psi(h) = \left[1 + (5,5 - 5,5 \cdot h)^4\right]^{-1} \quad \text{Eq. 45}$$

### I.9.2. Détermination des propriétés thermo-physiques du matériau cimentaire

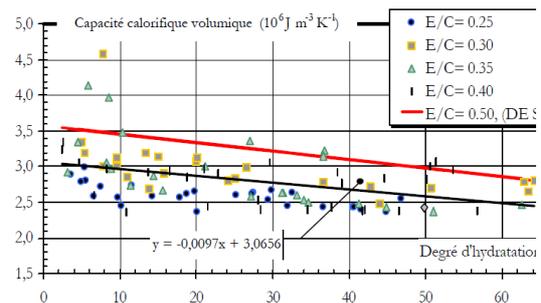
La prédiction de l'évolution de la température d'un milieu cimentaire en cours de prise nécessite la connaissance des propriétés thermophysiques des matériaux. Il s'agit de propriétés de transfert (conductivité thermique) et de stockage de la chaleur (capacité calorifique). Il existe diverses techniques de mesure des propriétés thermo-physiques, dont certaines ont été mises en œuvre sur des matériaux cimentaires durcis ou bien en cours d'hydratation : méthode des « fils chauffé et non chauffé » et la méthode du « film chauffant » de (Poullain, Mounanga, & Bastian 2006), méthode du « disque chaud » de (Bentz 2007). Ces dernières données sont intéressantes dans la mesure où elles permettent de savoir comment les propriétés thermophysiques évoluent en cours de prise et par conséquent comment ces

variations peuvent être intégrées dans des codes de calcul thermique. On présente sur la Figure I-10 l'évolution de la conductivité thermique et de la capacité calorifique volumique apparentes de différentes pâtes de ciment au jeune âge. On peut noter une augmentation de la conductivité thermique lorsque le degré d'hydratation augmente, alors que dans le même temps la capacité calorifique volumique diminue.

Un des objets d'étude de cette thèse est de quantifier l'influence des propriétés thermo-physiques du matériau et de granulats sur la cinétique d'hydratation. Les modèles de prédiction des propriétés thermo-physiques *apparentes* du matériau cimentaire à partir des propriétés thermo-physiques des phases qui le constituent sont donc d'un grand intérêt dans ce travail.



a. Conductivité thermique  $\lambda_{app}$



b. Capacité thermique volumique  $\rho C_{app}$

Figure I-10 : Evolution des propriétés thermo-physiques en fonction du degré d'hydratation, pâte de ciment à 20°C pour différents rapports E/C, (Mounanga 2004).

(a) Détermination de la conductivité thermique apparente du matériau cimentaire

La conductivité thermique  $\lambda$  de chaque phase composant le matériau doit nécessairement être connue pour connaître la répartition spatiale de la température dans le milieu en cours d'hydratation et pouvoir appliquer les concepts de thermoactivation aux cinétiques de prise. Cependant, les fractions des phases varient avec le degré d'hydratation, ce qui entraîne une variation des propriétés thermo-chimiques du matériau étudié.

La valeur de conductivité thermique apparente  $\lambda_{app}$  dépend de la proportion des composants (hydrates, eau, air) et de leur conductivité thermique. Le Tableau I-5 ci-dessous présente quelques valeurs de conductivité thermique des constituants de la pâte cimentaire :

Tableau I-5: *Conductivité thermique des constituants de la pâte cimentaire.*

	Conductivité thermique, $\lambda$ W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Référence
Hydrates + anhydre du ciment	2,80	(Bouguerra 1997)
Eau	0,05	(Bouguerra 1997)
Air	0,03	(Bouguerra 1997)
Ciment	1,55	(Bentz 2007)
Cendres volantes	0,76	(Choktaweekarn, Saengsoy, & Tangtermsirikul 2009)
Hydrates formés	1,16	(Choktaweekarn et al. 2009)

- Modèle à partir d'une analogie électrique.

Ce modèle consiste à représenter les différentes phases par un ensemble de couches parallèles ou successives, caractérisées par une résistance thermique élémentaire. Selon l'orientation du flux de chaleur, ces résistances élémentaires sont associées en série ou en parallèle, ce qui permet la détermination d'une résistance thermique équivalente et par conséquent d'une conductivité thermique équivalente dépendante de l'association des matériaux et de leurs propriétés.

Dans le modèle en série, le flux de chaleur est perpendiculaire aux couches du milieu et traverse successivement chacune des résistances thermiques élémentaires. La conductivité thermique apparente déduite du modèle en série est déterminée à partir de la relation suivante :

$$\lambda_{app,série} = \sum \left( \frac{V_i}{\lambda_i} \right)^{-1} \quad \text{Eq. 46}$$

Avec

$i$  : Phases composants dans le matériau considéré (liquide, gaz, solide).

$\lambda_{app,série}$ ,  $\lambda_f$ ,  $\lambda_s$  : Conductivité thermique apparente en modèle série, la conductivité thermique de phase fluide et de phase solide du milieu de matériau, respectivement, [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

Dans le modèle parallèle, le flux de chaleur est parallèle aux couches du milieu. La conductivité thermique apparente est dans ce cas :

$$\lambda_{app,parallèle} = \sum (V_i \cdot \lambda_i) \quad \text{Eq. 47}$$

Avec

$\lambda_{app,parallèle}$  : la conductivité thermique apparente en modèle parallèle, [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

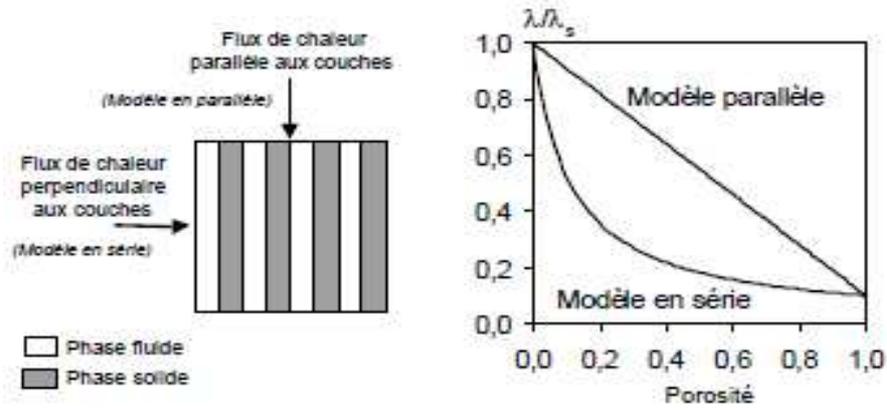


Figure I-11 : Modèles d'une analogie électrique (Mounanga 2004)

Aucun des deux modèles série ou parallèle n'est en mesure, dans le cas général, de retrouver précisément la conductivité thermique réelle d'un milieu. Cependant, ces modèles permettent d'établir des bornes haute et basse encadrant la valeur réelle.

- Modèle de Hashin et Shtrikman

Les lignes limites de la conductivité thermique du matériau multi-composants peuvent se déterminer par ce modèle :

$$\lambda_{\min} + \frac{A_{\min}}{1 - \frac{A_{\min}}{3\lambda_{\min}}} \leq \lambda_{app} \leq \lambda_{\max} + \frac{A_{\max}}{1 - \frac{A_{\max}}{3\lambda_{\max}}} \quad \text{Eq. 48}$$

Avec

$$\lambda_{\min} \leq \lambda_i \leq \lambda_{\max}$$

$i$  : Composant  $i$  dans le matériau étudié.

$A_{\min}, A_{\max}$  : Coefficient correspondant à  $\lambda_{\min}, \lambda_{\max}$ , respectivement.

Où :

$$A_i = \sum_{i \neq j} \frac{f_{v,i}}{\frac{1}{\lambda_i - \lambda_j} + \frac{1}{3\lambda_j}} \quad \text{Eq. 49}$$

Avec

$$i = (\max, \min) \quad [-]$$

$$f_{v,i} : \text{fraction volumique du composant } i \quad [-]$$

- Modèle de (Choktaweekarn et al. 2009)

Ce modèle propose de déterminer la conductivité thermique apparente en se basant sur le modèle en parallèle. Les différentes phases prises en compte apparaissent explicitement dans le modèle. Il ne considère que l'eau libre dans le matériau. Le temps n'apparaît pas explicitement dans cette relation mais on peut considérer que les évolutions des fractions volumiques des différents constituants influencent l'évolution de la conductivité thermique.

$$\lambda_{app} = \lambda_{eau\_lib} \cdot f_{v,eau\_lib} + \lambda_{air} \cdot f_{v,air} + \lambda_{hyd} \cdot f_{v,hyd} + \lambda_{cim} \cdot f_{v,cim} + \lambda_{cen} \cdot f_{v,cen} \quad \text{Eq. 50}$$

Avec

$\lambda_{eau\_lib}$ ,  $\lambda_{air}$ ,  $\lambda_{hyd}$ ,  $\lambda_{cim}$ ,  $\lambda_{cen}$  : Conductivité thermique de eau, air, hydrates formés, ciment, cendres volantes, respectivement, [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]

$f_{v,eau\_lib}$ ,  $f_{v,air}$ ,  $f_{v,hyd}$ ,  $f_{v,cim}$ ,  $f_{v,cen}$  : Fraction volumique d'eau libre, air, hydrates formés, ciment, cendres volantes dans pâte cimentaire, respectivement, [-].

(b) Détermination de la capacité thermique apparente du matériau cimentaire

La capacité thermique apparente a une influence sur l'évolution de la température au cours de l'hydratation car elle représente la capacité du matériau à stocker la chaleur. Plus la capacité thermique est grande, plus il est difficile d'augmenter la température du matériau pour une quantité de chaleur donnée. Comme la conductivité thermique apparente, la capacité thermique apparente du matériau varie en fonction de sa microstructure. Contrairement à la conductivité thermique, la capacité thermique du matériau est plus simple à modéliser car elle dépend de la fraction massique et de la capacité thermique de chaque constituant et n'est pas influencée par l'agencement de ses constituants les uns par rapport aux autres.

Les valeurs de capacité thermique massique (C) des constituants du matériau sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-6 : Capacité thermique des constituants de la pâte cimentaire.

	Capacité thermique massique, C J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	Référence
Pâte de ciment (E/C de 0,25 à 0,60))	1140 à 1600	(Mindess & Young 1981)
Air	1050	(Mindess & Young 1981)
Ciment pur	754	(Bentz 2007)
Cendres volantes	712	(Tangtermsirikul, Choktaweekarn, & Saengsoy 2009)
Hydraté formé	419	
Eau	4187	(Tangtermsirikul et al. 2009)

Pour un matériau multi-composant, la capacité thermique apparente ne dépend pas de la répartition des ses phases mais dépend uniquement de la fraction massique de chaque composant et de leur capacité calorifique respective (Mounanga 2004)

$$C_{app} = \sum_i \phi_i \cdot C_i \quad \text{Eq. 51}$$

Où

$C_{app}$  : Capacité thermique massique du matériau, [J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

$C_i$  : Capacité thermique massique de constituant  $i$  du matériau, [J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

$\phi_i$  : Fraction massique de constituant  $i$  du matériau [-]

(Choktaweekarn et al. 2009) a appliqué l'équation **Eq. 51** au cas d'un matériau cimentaire incluant des cendres volantes :

$$C_{app}(t,a) = C_{eau\_lib}(t,a) \cdot \phi_{eau\_lib}(t,a) + C_{hyd} \cdot \phi_{hyd}(t,a) + C_{cim} \cdot \phi_{cim}(t,a) + C_{cen} \cdot \phi_{cen}(t,a) \quad \text{Eq. 52}$$

Avec

$C_{eau\_lib}$ ,  $C_{hyd}$ ,  $C_{cim}$ ,  $C_{cen}$  : Capacité thermique massique de l'eau libre, air, hydraté formé, ciment et cendres volantes, respectivement, [J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>].

$\phi_{eau\_lib}$ ,  $\phi_{hyd}$ ,  $\phi_{cim}$ ,  $\phi_{cen}$  : Fraction massique de l'eau libre, air, hydraté formé, ciment et cendres volantes, respectivement, [-].

## I.10. Evolution des caractéristiques mécaniques

De la même façon que la libération de la chaleur d'hydratation, les propriétés mécaniques permettent de suivre l'hydratation du matériau et de déterminer l'évolution du degré d'hydratation sur la base de mesure des résistances en traction ou en compression. Cependant, alors que la mesure de la chaleur d'hydratation peut débiter dès la réalisation du mélange cimentaire, la mesure des résistances mécaniques ne peut être réalisée qu'à partir d'une certaine valeur du degré d'hydratation appelée *seuil de percolation mécanique* ( $\alpha = \alpha_0$ ). Avant le seuil de percolation, le concept même de résistances mécaniques n'a pas de sens car le matériau n'est pas encore solide.

### I.10.1. Seuil de percolation mécanique

Au moment où l'anhydre entre en contact avec l'eau, le processus d'hydratation débute. La formation progressive des hydrates autour de grains anhydres va permettre l'apparition d'un réseau de contacts inter granulaires continu permettant la résistance mécanique du matériau. Le degré d'hydratation au-delà duquel une résistance mécanique du matériau se développe est le seuil de percolation. La Figure I-12 illustre un exemple de la propagation des ondes dans le béton.

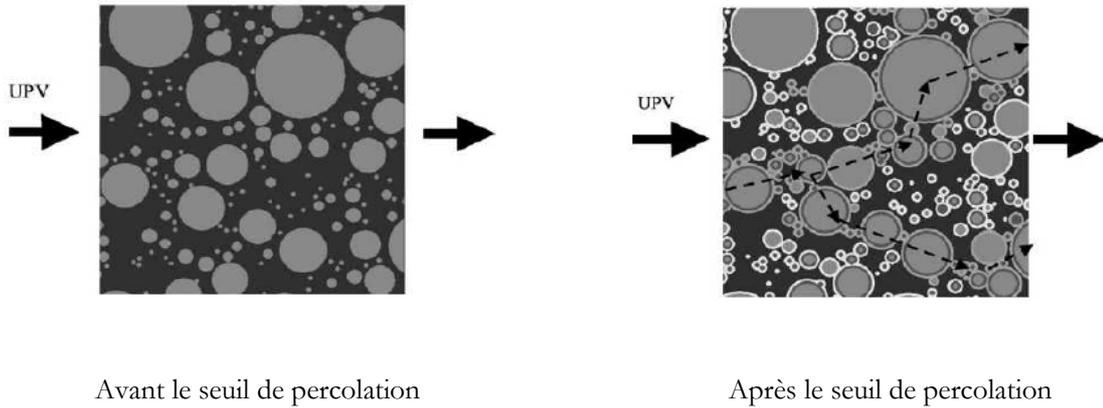


Figure I-12 : Création d'un chemin de percolation des phases solides, (Ye, Lura, Van Breugel, & Fraaij 2004), *cité dans (Lacarrière 2007)*

Ce seuil dépend fortement de la fraction d'eau initiale dans matériau, (Bernard et al. 2003) montrent qu'il est nul pour des E/C inférieurs à 0,318, pourtant (Byfors 1980) a constaté que le seuil de percolation n'est pas nul pour des E/C de 0,17 à 0,25. Donc, le seuil de percolation mécanique ne doit pas être confondu avec le seuil de percolation entre les phases solides (Acker P. 1988).

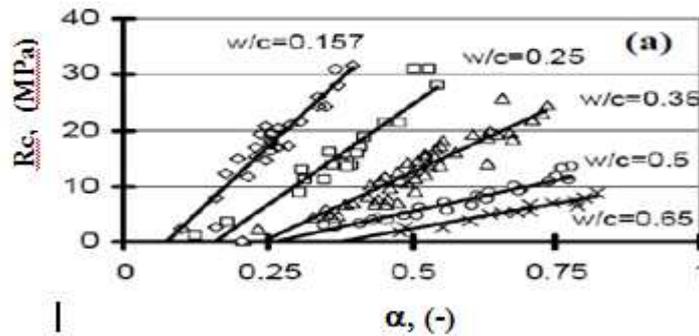


Figure I-13 : Seuil de percolation mécanique sur la pâte de ciment, [(Torrenti 2005), *cité dans (Lacarrière 2007)*].

La détermination du seuil de percolation mécanique présenté à la Figure I-13 est basé sur une relation quasi linéaire entre le degré d'hydratation et la résistance en compression du béton (Briffaut 2010). Ce lien s'exprime comme ci-dessous :

$$R_c(t) = R_{c,\infty} \frac{\alpha(t) - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \quad \text{Eq. 53}$$

Avec

$R_{c,\infty}$  : Résistance en compression ultime, [MPa]

$\alpha_0$  : valeur du degré d'hydratation au seuil de percolation mécanique, [-]

### I.10.2. Détermination de la valeur à l'infini des propriétés mécaniques du matériau cimentaire.

Une loi globale de l'évolution de propriétés mécaniques en fonction de la maturité s'exprime par une fonction exponentielle (Krauß & Hariri 2006), cette relation peut être trouvée dans l'Eurocode2 (EN2 1992) :

$$R(t_{eq}) = R_{28} \left\{ \exp \left[ s \cdot \left( 1 - \sqrt{\frac{28}{t_{eq} - t_0}} \right) \right] \right\}^n \quad \text{Eq. 54}$$

Avec

$R$ : Résistance mécanique en compression ( $R_c$ ) ou en traction ( $R_t$ ),	[MPa].
$R_{28}$ : Résistance mécanique à 28 jours,	[MPa].
$t_{eq}$ : Age équivalent	[jour]
$t_0$ : Age de début de prise mécanique, déterminé expérimentalement	[jour]
$s$ : Paramètre dépendant du matériau,	[-]
$n$ : Paramètre de la loi,	[-]

### I.10.3. Evolution des caractéristiques mécaniques en fonction du degré d'hydratation $\alpha$

(Schutter & Taerwe 1996) ont proposé une relation entre les propriétés mécaniques et le degré d'hydratation :

$$R_i(\alpha) = R_{i,\infty} \left( \frac{\alpha(t) - \alpha_0}{1 - \alpha_0} \right)^{p_{Ri}} \quad \text{Eq. 55}$$

Avec

$R_i$ : propriété mécanique considérée ( $i$ : compression ou traction).	[MPa].
$R_{i,\infty}$ : propriété mécanique à l'infini,	[MPa].
$p_{Ri}$ : paramètre de la loi,	[-]

Cet exposant est différent pour chaque propriété mécanique considérée. Les valeurs déterminées par différents auteurs sont présentées dans le Tableau I-7

Dans l'Eq. 55, le degré d'hydratation à l'infini est supposé égal à 1. De la même façon, [(D. Bentz, Lura, & Roberts 2005), cité dans (Briffaut 2010)], ont proposé une expression semblable avec prise en compte d'un degré d'hydratation ultime différent de 1.

La forme générale du modèle est présentée sur la Figure I-14 pour différentes valeurs du paramètre  $p_{Ri}$ . Les valeurs observées de ce paramètre par différents auteurs (Tableau I-7) sont généralement proche de 1 pour la résistance en compression, ce qui montre une évolution proche de la linéarité pour la

résistance en compression. Le constat est différent pour la résistance en traction pour laquelle des valeurs faibles de ce paramètre sont observées, notamment par (Schutter & Taerwe 1996) ou (Lacarrière 2007). Pour ce paramètre, la valeur de la résistance en traction croît donc plus rapidement que le degré d'hydratation.

Tableau I-7 : Valeurs des paramètres  $p_{Ri}$

	$p_{Rc}$ [-]	$p_{Rt}$ [-]	Remarque
Modèle iBMB (cité de (Briffaut 2010))	1,50	1	
(Lacarrière 2007)	1	2/3	
(Briffaut 2010)	1,1	0,81	
(Schutter & Taerwe 1996) (cité de (Stefan 2009))	0,84 à 1	0,46	CEM I
(Stefan 2009)	0,60		CEM I

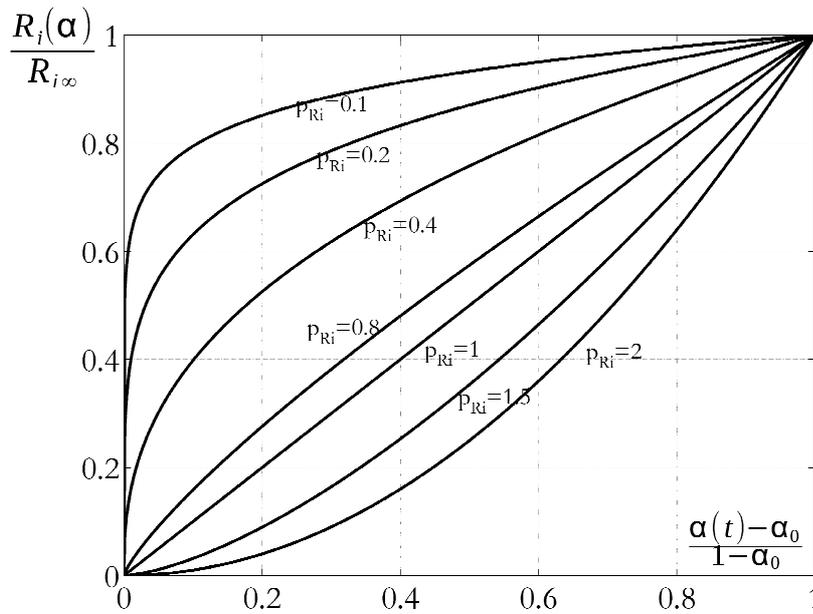


Figure I-14 : Forme du modèle pour différentes valeurs de l'exposant  $p_{Ri}$

$$R_i(\alpha) = R_{i,\infty} \left( \frac{\alpha(t) - \alpha_0}{\alpha_u - \alpha_0} \right)^{p_{Ri}} \quad \text{Eq. 56}$$

Avec :  $\alpha_u$  le degré d'hydratation ultime, [-]

#### I.10.4. Effet de la température de cure sur l'évolution des propriétés mécaniques

La vitesse d'hydratation d'un matériau cimentaire augmente avec la température, ce qui provoque une formation rapide des hydrates. Ces hydrates entourent les grains anhydres et forment ainsi une barrière qui limite l'accès de l'eau. Cela conduit à retarder la suite du processus d'hydratation. Les ciments hydratés à température élevée ont une porosité totale plus grande et une quantité plus importante de pores de grandes tailles (Kjellsen, Detwiler, & Gjrv 1990). Il existe une température optimale au-delà de laquelle l'effet de la température devient néfaste aux propriétés mécaniques du matériau. Ceci est illustrée sur la Figure I-15 sur laquelle on peut voir que durant les 70 premières heures d'hydratation, la résistance en compression du matériau étudié augmente quelle que soit la température de cure. Cependant, cette augmentation est plus rapide pour les fortes températures de cure, mais la résistance en compression tend alors rapidement vers une valeur ultime plus faible que celles observées pour les faibles températures de cure. Ceci montre que la température n'influe pas uniquement sur la vitesse des réactions mais également sur la nature des composés produits par les réactions d'hydratation, et par conséquent sur la microstructure du matériau.

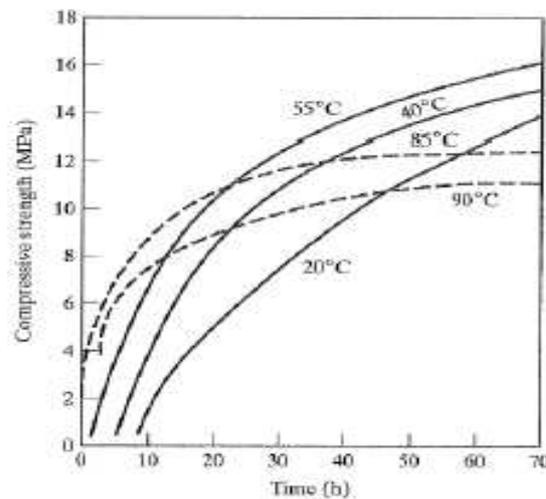


Figure I-15 : Effet de la température de cure sur l'évolution de résistance en compression du matériau cimentaire ,  
 [(Mindess S., Young J. F. 2003), vue à (Bourissai 2010)].

### Modèle de la prédiction d'hydratation multiphasique

#### I.11. Modèle proposé par (Meinhard & Lackner 2008)

Pour décrire le processus de libération de la chaleur d'hydratation du mélange composé (à base de laitier), ce modèle distingue deux sources de contribution de chaleur :

- la fraction de ciment
- la fraction d'additions minérales.

Il faut noter que ce modèle ne tient pas compte de l'accélération de l'hydratation de la fraction de ciment due à la présence d'additions minérales (laitier). Il n'y a donc pas de couplage direct entre les deux composés réactifs.

### I.11.1. Cinétique d'hydratation de la fraction de ciment (clinker)

Dans ce modèle, il faut tenir compte de l'hydratation des quatre composants minéraux majoritaires du clinker. De plus, le processus d'hydratation est supposé être divisé en 3 périodes décrites ci-dessous :

(a) Période d'introduction  $\alpha_i \in [0; \alpha_{i,0}]$

Durant cette période, la dissolution du clinker est supposée se dérouler jusqu'à  $t = t_0$  avec  $t_0$  déterminé par l'équation suivante :

$$t_{i,0} = \tau_i(T, E/C) \cdot \alpha_{i,0} \quad \text{Eq. 57}$$

Avec

$t_{i,0}$  : temps à la fin de phase d'introduction du composant  $i$ , (Bernard et al. 2003) [h]

$\tau_i$  : paramètre de temps du composant  $i$ , (Bernard et al. 2003), [h]

$\alpha_{i,0}$  : seuil de degré d'hydratation à la fin de phase d'introduction, (Bernard et al. 2003), [-]

(b) Période d'accélération  $\alpha_i \in [\alpha_{i,0} ; \alpha^*]$

Avec  $\alpha^*$  le seuil de degré d'hydratation qui correspond à la fin de la phase d'accélération, sa valeur est de l'ordre de 0,3 à 0,6.

Durant cette période, la cinétique d'hydratation est représentée par le modèle d'Avrami (selon Meinhard) :

$$\alpha_i = 1 - \alpha_{i,0} - \exp(-a^{\kappa}) \quad \text{Eq. 58}$$

En posant :

$$a = \frac{t - t_{i,0}}{\kappa_i \cdot \tau_i \cdot Arr} \quad \text{Eq. 59}$$

On obtient l'expression décrivant l'évolution du degré d'hydratation :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \exp(-a^{\kappa}) \cdot \kappa \cdot a^{\kappa-1} \frac{1}{\kappa_i \tau_i Arr} \quad \text{Eq. 60}$$

Où :

$$Arr = \exp \left[ \frac{E_{a,i}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad \text{Eq. 61}$$

Avec

$E_{a,i}$  :Energie d'activation du composant  $i$  dans clinker, (Meinhard & Lackner 2008) [J.mol<sup>-1</sup>]

$\kappa_i$  : un paramètre d'Avrami pour le composant  $i$ , (Bernard et al. 2003) [-]

$T_0$  : température de référence (293 K). [K]

(c) Période de diffusion  $\alpha_i > \alpha_i^*$

La cinétique d'hydratation du composant  $i$  est en régime de diffusion et décrit par [(Fuji & Kondo 1974), cité dans (Meinhard & Lackner 2008)] :

$$\alpha_i = 1 - \left[ -\frac{\sqrt{2D_i(t-t_i^*)}}{r_p \cdot \sqrt{Arr \cdot \frac{\phi_0}{\phi}}} + \sqrt[3]{1 + \alpha_i^*} \right]^3 \quad \text{Eq. 62}$$

Et par conséquent :

$$\frac{d\alpha}{dt} = -3 \left[ -\frac{\sqrt{2D_i(t-t_i^*)}}{r_p \cdot \sqrt{Arr \cdot \frac{\phi_0}{\phi}}} + \sqrt[3]{1 + \alpha_i^*} \right]^2 \cdot \left[ \frac{-\sqrt{2D_i}}{2r_p \cdot \sqrt{Arr \cdot (t-t_i^*) \cdot \frac{\phi_0}{\phi}}} \right] \quad \text{Eq. 63}$$

Avec

$D_i$  : coefficient de diffusion de la constituant  $i$  du clinker, [cm<sup>2</sup>/h]

$r_p$  : rayon moyen initial du grain de clinker, [cm]

$\phi$  : surface spécifique de Blaine du ciment (et  $\phi_0 = 3602$  cm<sup>2</sup>/g), [cm<sup>2</sup>/g]

$t_i^*$  : instant au seuil  $\alpha_i^*$  du constituant  $i$  de clinker, [h].

On remarque que les modèles mis en œuvre pour représenter l'évolution des quatre constituants principaux du clinker ne font pas intervenir de couplages entre les réactions d'hydratation.

### I.11.2. Cinétique d'hydratation des additions minérales

L'estimation du degré d'hydratation des additions minérales s'appuie sur la détermination préalable des quantités des produits hydratés formés (majoritairement le C-S-A-H) dans la pâte cimentaire composé.

La cinétique d'hydratation peut être décomposée en deux périodes essentielles pour les additions minérales :

- la période d'accélération qui peut être décrite grâce à l'expression d'Avrami (**Eq. 60**)
- la période de récession qui peut être décrite par une fonction exponentielle (dans le cas  $\alpha_{CSAH} \geq 0,4$ ) :

$$\frac{d\alpha_{CSAH}}{dt} = \frac{d\alpha_{CSAH,\infty}}{dt} + \left( \frac{d\alpha_{CSAH,0,4}}{dt} - \frac{d\alpha_{CSAH,\infty}}{dt} \right) \cdot \exp \left[ -\frac{t-t_{0,4}}{\tau_{CSAH}} \right] \quad \text{Eq. 64}$$

Avec

$t_{0,4}$  : l'instant correspondant à  $\alpha_{CSAH}=0,4$  [h]

$\frac{d\alpha_{CSAH,0,4}}{dt}$  ;  $\frac{d\alpha_{CSAH,\infty}}{dt}$  : vitesse de degré d'hydratation à l'instant  $t=t_{0,4}$  et à l'infini, respectivement, [h<sup>-1</sup>].

## I.12. Modèle proposé par (Baert, De Belie, & De Schutter 2010)

Comme le modèle proposé par (Meinhard & Lackner 2008), (Baert et al. 2010) considèrent deux sources de contribution de chaleur dans un matériau cimentaire composé (ciment et additions minérales), mais ce modèle tient compte de l'accélération de l'hydratation de la fraction cimentaire du fait de la présence de l'addition minérale (cendres volantes par exemple).

### I.12.1. Cinétique d'hydratation de la fraction de ciment (clinker) pure.

La cinétique d'hydratation du ciment « pur » est déduite ici de la cinétique d'hydratation des différentes phases qui le composent. Pour chaque phase, la cinétique peut être décomposée en trois périodes :

(a) Période de dissolution/ nucléation/ croissance

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_{1,i} \cdot N_i \cdot (1 - \alpha_i) \cdot (-\ln(1 - \alpha_i))^{\frac{-(N_i-1)}{N_i}} \quad \text{Eq. 65}$$

(b) Période d'inter-réaction

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = K_{2,i} \cdot N_i \cdot (1 - \alpha_i)^{\frac{2}{3}} \quad \text{Eq. 66}$$

(c) Période de diffusion

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = \frac{2}{3} K_{3,i} \cdot \frac{(1-\alpha_i)^{2/3}}{1-(1-\alpha_i)^{1/3}} \quad \text{Eq. 67}$$

avec

$K(1 ; 2 ; 3), i, N_i$ : Paramètres de modèle pour le composant  $i$  du clinker, [-].

$\alpha_i$ : Degré d'hydratation du composant  $i$  à la température de référence, [-].

(d) Effet du rapport E/L sur la cinétique d'hydratation :

$$f_i(E/C) = \begin{cases} \left[ 1 + 3,33 \cdot \left( H_i \cdot \frac{E}{C} - \alpha_i \cdot (t - \Delta t) \right) \right]^4 ; & \text{pour } \alpha_i > H_i \cdot \frac{E}{C} \\ 1 ; & \text{pour } \alpha_i < H_i \cdot \frac{E}{C} \end{cases} \quad \text{Eq. 68}$$

Avec

$H_i$ : un paramètre lié au seuil de degré d'hydratation, qui dépend du rapport E/C, pour le composant  $i$  de clinker, [-],  $H_i = 1,333$ , (Lothenbach & Winnefeld 2006)

(e) Effet de la température sur la cinétique d'hydratation

$$g_i(T) = K_{j,i} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{a,i}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad \text{Eq. 69}$$

Avec

$K_{j,i}$ : Paramètre du modèle  $j$  sur le composant  $i$  du clinker ;  $K_{j,i} = K_{(1;2;3),i}$

Enfin, la vitesse d'hydratation correspondant à une température  $T$  et un rapport E/C est donnée par la relation suivante, qui tient compte de la vitesse d'hydratation des différentes phases du clinker prises en compte et de termes correctifs permettant de tenir compte des effets cités plus haut.

$$\frac{d\alpha(T, E/C)}{dt} = \sum_i \frac{d\alpha_i(t)}{dt} \cdot f_i(E/C) \cdot g_i(T) \quad \text{Eq. 70}$$

### I.12.2. Cinétique d'hydratation de la fraction cimentaire (en présence de cendre volante)

La présence de cendre volante provoque un changement de la cinétique d'hydratation de la fraction de ciment. Ce changement est pris en compte dans le modèle par l'intermédiaire des paramètres de modèle :  $K', N'$ , qui sont définis de la manière suivante :

$$K'_{j,i} = K_{j,i} + \frac{CV}{L} \cdot k_{j,CV} \quad \text{Eq. 71}$$

$$N'_i = N_i + \frac{CV}{L} \cdot n_{CV} \quad \text{Eq. 72}$$

$$H'_i = H_i + \frac{CV}{L} \cdot h_{CV} \quad \text{Eq. 73}$$

$$E'_{a,i} = E_{a,i} + \frac{CV}{L} \cdot E_{a,CV} \quad \text{Eq. 74}$$

Avec

$CV/L$  : Rapport massique entre les cendres volantes et le liant composé, [-].

$k_{j,CV}$ ;  $n_{CV}$  : Paramètres de modèle à la période  $i$ , pour la fraction de cendres volantes, [-].

$E_{a,CV}$  : Energie d'activation apparente des cendres volantes, [J.mol<sup>-1</sup>].

$H_i$  : paramètre de modèle, lié au seuil de degré d'hydratation, sur la fraction de cendres volantes, [-].

### I.12.3. Cinétique d'hydratation de la fraction de cendres volantes

La cinétique d'hydratation de cendres volantes se divise en 2 périodes :

(a) Période de dissolution/ nucléation/ croissance

$$\frac{d\alpha_{CV}}{dt} \cdot (\alpha_{CV}) = k_{1,CV} \cdot n_{1,CV} \cdot (1 - \alpha_{CV}) \cdot (-\ln(1 - \alpha_{CV}))^{\frac{-(n_{CV}-1)}{n_{CV}}} \quad \text{Eq. 75}$$

(b) b. Période de diffusion

$$\frac{d\alpha_{CV}}{dt} \cdot (\alpha_{CV} \cdot (t - \Delta t)) = \frac{3}{2} \cdot k_{2,CV} \cdot \frac{(1 - \alpha_{CV} \cdot (t - \Delta t))^{2/3}}{1 - (1 - \alpha_{CV} \cdot (t - \Delta t))^{1/3}} \quad \text{Eq. 76}$$

Avec

$\alpha_v$  : Degré d'hydratation de la cendre volante, [-]

La valeur de l'énergie d'activation apparente des cendres volantes est donnée dans le Tableau I-8 :

Tableau I-8 : *Energie d'activation des cendres volantes, vue dans* (Lacarrière 2007)

	(Waller 2000)	(Biermacki, Williams, & Stutzman 2001)	(Kishi, T. Maekawa 1994)
$E_a$ , [J.mol <sup>-1</sup> ]	99768	36582 à 69006	41570

### I.13. Modèle proposé par (Lacarrière 2007)

Ce modèle est basé sur les paramètres effectifs de la cinétique d'hydratation du matériau cimentaire composé. (Lacarrière 2007) a proposé de distinguer ces paramètres sous des expressions distinctes. La détermination des paramètres de ce modèle est effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, un suivi de l'évolution de l'hydratation pour une pâte de ciment pure permet de déterminer les paramètres du modèle pour la fraction cimentaire seule. Dans un second temps, les paramètres complémentaires du modèle peuvent être déterminés à partir du suivi de l'hydratation du matériau cimentaire composé, *i.e.* contenant une certaine fraction de cendres volantes.

Il faut noter que ce modèle ne tient pas compte d'éventuels effets de couplage dus à la présence du matériau secondaire (ici les cendres volantes) sur la cinétique d'hydratation du matériau primaire (le ciment pur). En outre, ce modèle propose de représenter l'ensemble du processus d'hydratation et ne nécessite pas de le décomposer en différentes périodes. La cinétique d'hydratation pour chaque composant est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{d\alpha_i}{dt} = A_i \cdot G_i(\alpha, W) \cdot \Pi_i(\bar{r}_m) \cdot H_i(T) \cdot S_i \quad \text{Eq. 77}$$

Avec :

$A_i$  : Paramètre global de calage de la loi cinétique pour le composant  $i$ , [h<sup>-1</sup>]

$G_i$  : Activation chimique pour le composant  $i$ , [-]

où :

$$G_i = \frac{\alpha_i \cdot C_{p0anh_i}}{W_p} \quad \text{Eq. 78}$$

Avec

$C_{p0anh_i}$  : Concentration volumique initiale du composant, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

$W_p$  : Concentration volumique en eau, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

$\Pi_i$  : Capacité d'accessibilité de l'eau au composant  $i$ , [-]

avec :

$$\Pi_i = \exp(-B_i \cdot \bar{r}_m^{n_i}) \quad \text{Eq. 79}$$

Où

$B_i, n_i$  : paramètres de calage pour le composant  $i$ , [-].

$r_{mi}$  : une fonction de la teneur en eau, de la porosité et des phases solides, [-]

$$r_{mi} = \frac{C_{phyd_i} \cdot (1/\Phi_p)}{C_{panh_i} \cdot W_p} \quad \text{Eq. 80}$$

Avec

$C_{phyd_i}$  : Teneur volumique en hydrates, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>].

$C_{panh_i}$  : Teneur volumique en hydrates, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>].

$\phi_p$  : Porosité, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>].

$H_i$  : Fonction d'activation thermique pour le composant  $i$ , [-]

où :

$$H_i = \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 81}$$

Avec

$E_a$  : Energie d'activation du composant  $i$ , [J/mol]

$S_i$  : Effet retard pour les réactions secondaires, [-]

$$S_i = \begin{cases} 1, & \text{si } i = \text{ciment Portland} \\ C_{pCH}, & \text{si } i \neq \text{ciment Portland} \end{cases} \quad \text{Eq. 82}$$

Avec

$C_{pCH}$  : Concentration volumique de CH dans la pâte cimentaire, [m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>]

## Transferts au sein du matériau cimentaire au jeune âge

### I.14. Transfert de chaleur

Le transfert de chaleur sur la pâte de ciment en cours d'hydratation au jeune âge, a été abordée dans (Poullain et al. 2006), (Mounanga 2004).

#### I.14.1. Equation de conservation de la chaleur

On utilise l'équation de la chaleur avec terme de dissipation de puissance volumique car les réactions d'hydratation sont exothermiques et libèrent donc en volume une quantité de chaleur provoquant l'augmentation de la température du milieu :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \bar{V} (\lambda \bar{\nabla} T) + P \quad \text{Eq. 83}$$

Avec

$\rho$  : Masse volumique du matériau, [kg.m<sup>-3</sup>]

$C$  : Capacité thermique massique, [J.kg<sup>-1</sup>.K]

$P$  : puissance volumique de chaleur d'hydratation dégagée, [W.m<sup>-3</sup>]

où :

$$P = Q_{\text{inf}} \cdot f_m \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Eq. 84}$$

Avec

$Q_{\infty}$  : quantité chaleur d'hydratation libérée complète du liant, [J.kg<sup>-1</sup>]

$f_m$  : le dosage en liant dans la pâte cimentaire, [kg.m<sup>-3</sup>]

$\frac{d\alpha}{dt}$  : vitesse du degré d'hydratation du liant, [s<sup>-1</sup>]

#### I.14.2. Condition aux limites

L'équation de la chaleur est une équation aux dérivées partielles d'ordre 1 en temps et d'ordre 2 en espace. La résolution de l'équation nécessite donc la définition de conditions initiales (champ de température à l'instant t=0) et de deux conditions aux limites du milieu étudié par direction de l'espace (2 en monodimensionnel, 4 en bidimensionnel, 6 en tridimensionnel). Les conditions aux limites peuvent être de trois types.

##### (a) Condition de Dirichlet (première espèce)

Une température connue sur les frontières  $\Gamma$  du système :

$$T_r = T_0 \quad \text{Eq. 85}$$

Avec

$T_r, T_0$  : Température aux frontières et température connue, [K].

##### (b) Condition de Von Neumann (deuxième espèce)

Une densité de flux de chaleur connue sur les frontières  $\Gamma$  du système :

$$\left( -\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right)_{\Gamma} = \varphi_0 \quad \text{Eq. 86}$$

$\varphi_0$  : Densité de flux de chaleur connue, [W.m<sup>-2</sup>]

(c) Condition de Fourier (troisième espèce)

L'échange thermique à la frontière est modélisé par un coefficient d'échange entre une paroi à une température à définir et l'environnement loin de la paroi à température connue.

$$\left(-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x}\right)_{\Gamma} = h_0 \cdot (T_{\Gamma} - T_{ext}) \quad \text{Eq. 87}$$

Avec

$h_0$  : Coefficient d'échange thermique connu, [W.m<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>].

$T_{ext}$  : Température extérieure, [K]

### I.15. Transfert d'humidité

Le transfert d'humidité dans un matériau cimentaire en cours de prise a été abordé par (Di Luzio & Cusatis 2009a). Le flux d'humidité est modélisé par une loi de Fick dans laquelle le potentiel de transfert d'humidité est l'humidité relative du milieu.

#### I.15.1. Equation de conservation de l'humidité

L'équation de conservation de l'humidité tenant compte d'un terme source peut s'écrire :

$$\frac{\partial w_e}{\partial h} \frac{\partial h}{\partial t} = \bar{\nabla} \cdot (D_h \bar{\nabla} h) - F_h \quad \text{Eq. 88}$$

Avec

$h$  : Humidité relative, [-].

$\frac{\partial w_e}{\partial h}$  : capacité d'humidité, déduite de l'isotherme de sorption [-].

$w_e$  : Eau évaporable, [kg/m<sup>3</sup>]

où :

$$w_e = G_1 \cdot \left[ 1 - \frac{1}{e^{10 \cdot (g_1 \cdot \alpha_{\infty} - \alpha) \cdot h}} \right] + K_1 \cdot \left[ e^{10 \cdot (g_1 \cdot \alpha_{\infty} - \alpha) \cdot h} - 1 \right] \quad \text{Eq. 89}$$

Où :

$$G1 = k_{sg} \cdot a \cdot C \quad \text{Eq. 90}$$

Avec :

$k_{sg}$  : paramètre du matériau, [kg.m<sup>-3</sup>].

C : Dosage en liant dans la pâte cimentaire, [kg.m<sup>-3</sup>]

$$K_1 = \frac{W_{ini} - v_{eau} \cdot \alpha \cdot C - G_1 \cdot [1 - e^{-10 \cdot (g_1 \cdot \alpha_\infty - \alpha)}]}{e^{-10 \cdot (g_1 \cdot \alpha_\infty - \alpha)} - 1} \quad \text{Eq. 91}$$

Où

$W_{ini}$  : Quantité d'eau initiale, [kg.m<sup>-3</sup>].

$\alpha_\infty$  : Degré d'hydratation à l'infini, [-]

$$W_{ini} = C \cdot \left( \frac{E}{L} \right) \quad \text{Eq. 92}$$

$$v_{eau} = \overline{V_{eau, lia}} - \overline{V_{air, lia}} \quad \text{Eq. 93}$$

$D_h$  : diffusivité hydrique, [-]

Où :

$$D_h = \psi \cdot D_1 \cdot \left[ 1 + \left( \frac{D_1}{D_0} - 1 \right) \cdot (1-h)^n \right]^{-1} \quad \text{Eq. 94}$$

Avec

$D_0, D_1, n$  : Paramètres du matériau, [-]

$\psi$  : Effet de la température, [-]

Avec :

$$\psi = \exp \left( \frac{E_{ad}}{R \cdot T_{réf}} - \frac{E_{ad}}{R \cdot T} \right) \quad \text{Eq. 95}$$

Où :

$$\frac{E_{ad}}{R} = 2700K$$

$F_b$  : consommation d'eau, [kg.m<sup>-3</sup>.s<sup>-1</sup>].

$$F_h = \frac{dw_e}{dt} + \frac{dw_n}{dt} \quad \text{Eq. 96}$$

Où :

$$\frac{dwn}{dt} = \overline{V_{eau, lia}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \cdot C \quad \text{Eq. 97}$$

### I.15.2. Condition aux limites

De la même façon que pour le transfert de chaleur, la résolution de l'équation de transfert de masse nécessite des conditions aux limites qui peuvent être de différents types.

(a) *Condition de Dirichlet (première espèce)*

Une humidité relative connue sur les frontières du système :

$$h_r = h_0 \tag{Eq. 98}$$

Avec

$h_r, h_0$  : Humidité relative aux frontières connue, [-].

(b) Condition de Fourier (troisième espèce)

L'échange d'humidité peut se faire par convection en considérant un coefficient d'échange humidité connu sur les frontières du système.

$$\left(-D_h \cdot \frac{\partial h}{\partial x}\right)_\Gamma = i_0 \cdot (h_r - h_{ext}) \tag{Eq. 99}$$

Avec

$i_0$  : coefficient d'échange humidité relative connue, [kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>]

$h_{ext}$  : humidité relative extérieure, [K]

### I.16. Organigramme des transferts de chaleur et humidité relative couplage l'hydratation

La résolution du système constitué de l'équation de la chaleur, de l'équation de transfert d'humidité, de l'équation d'évolution du degré d'hydratation, complétées des conditions initiales et conditions aux limites doit être menée numériquement. Pour cela, on peut suivre l'organigramme proposé par (Poulain, Mounanga, Bastian, & Coue 2006) et présenté sur la Figure I-16. La résolution nécessite un découplage consistant à calculer, pour chaque instant  $t$ , les champs de température  $T(x,t)$  et d'humidité relative  $h(x,t)$ , puis le champ de degré d'hydratation  $\alpha(x,t)$  et pour finir la puissance volumique  $P(t)$  et le terme de consommation d'eau  $F_h(t)$ .

Cet enchaînement est dû au fait que l'équation traduisant l'évolution du degré d'hydratation est non linéaire et dépendante de la température.

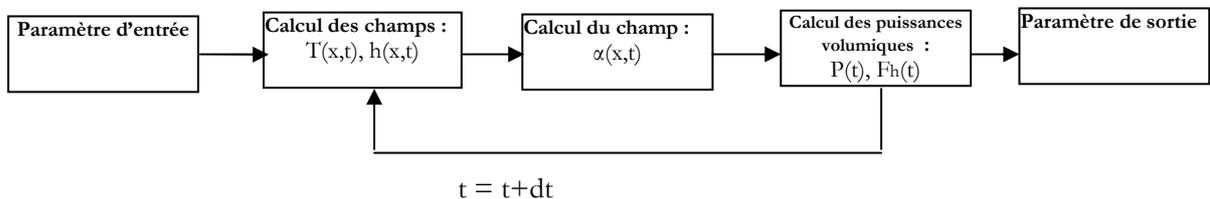


Figure I-16 : Organigramme du transfert de chaleur au sein de milieu de pâte cimentaire.

#### I.16.1. Paramètres d'entrée

- Sur le matériau :  $Q_{\infty, lia}, \lambda, \rho, C_p, C, E_a$ , fonction de  $\tilde{A}, \overline{V_{eau, lia}}, v_{eau}, k_{yg}, D_0, D_1, n$ .

### I.16.2. Paramètres de sortie

- Champ de température  $T(x,t)$ .
- Champ d'humidité relative  $h(x,t)$ .
- Champ de degré d'hydratation  $\alpha(x,t)$ .

## Conclusions

Dans ce chapitre on a rappelé les principes et connaissances de base nécessaires à la compréhension des développements ultérieurs. C'est une étape indispensable pour la bonne compréhension de toutes les caractéristiques du processus d'hydratation d'un matériau cimentaire incluant des cendres volantes.

Le jeune âge est une période importante pour les pâtes de ciment simples ou composées car c'est durant cette période que se développent une grande partie des caractéristiques du matériau : résistance en compression, résistance en traction, propriétés de transfert, microstructure... Tous ces paramètres traduisent l'évolution de l'avancement des réactions chimiques, c'est-à-dire du degré d'hydratation du matériau. Or, l'ajout de cendres volantes, ou plus généralement d'additions minérales, dans le matériau est susceptible de modifier la cinétique d'évolution du matériau et il est par conséquent nécessaire de comprendre le rôle de ces additions dans le développement des propriétés de la pâte de ciment. Le développement ou l'utilisation de modèles d'évolution fiables repose sur cette compréhension.

## CHAPITRE II - ETUDE EXPERIMENTALE DE L'HYDRATATION AUX JEUNE ET TRES JEUNE AGES

---

---

*Ce chapitre est dédié à la détermination des paramètres cinétiques des réactions d'hydratation, à savoir l'énergie d'activation apparente  $E_a$  et la fonction d'affinité chimique normalisée  $\tilde{A}$ . Pour cela des essais de microcalorimétrie isotherme et de thermogravimétrie ont été réalisés sur des pâtes de ciment composées d'un mélange de ciment CEM I, de cendres volantes et d'eau. Différents rapports eau/liant (E/L) et taux de remplacement du ciment par les cendres volantes (P) ont été étudiés. L'effet de la température sur le comportement des pâtes de ciment réalisées est également étudié, depuis les basses température (10°C) jusqu'aux hautes températures (60°C).*

---

---

## **Introduction**

Afin de mieux comprendre l'effet du remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes sur la cinétique d'hydratation d'un matériau cimentaire en conditions endogènes, plusieurs types d'essais ont été réalisés :

- Mesure de l'évolution de la chaleur d'hydratation dégagée par microcalorimétrie isotherme.
- Mesure de l'évolution de la résistance mécanique en fonction du temps.
- Mesure de la teneur en portlandite (CH) et en eau non évaporable ( $W_n$ ) dans la pâte cimentaire en cours d'hydratation.

Les essais ont été réalisés sur des pâtes de ciment à différents taux de remplacement du ciment par les cendres volantes en considérant différents rapports eau/liant (E/L).

## **Matériaux utilisés et plan expérimental**

### **I.1. Ciment utilisé**

Le ciment utilisé est de type CEM I 52,5N conforme à la norme Européenne (NF EN197-1 2001) d'un fournisseur de Ciments Calcia en France. Ses caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1: *Compositions et caractéristiques du ciment utilisé*

Composition élémentaire	% en masse
SiO <sub>2</sub>	19,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,30
TiO <sub>2</sub>	0,30
CaO	64,20
MgO	0,90
SO <sub>3</sub>	3,50
K <sub>2</sub> O	1,07
Na <sub>2</sub> O	0,07
P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20
S <sup>2-</sup>	< 0,02
Cl <sup>-</sup>	0,01
Na <sub>2</sub> O équivalent	0,77
Résidus insolubles	0,20
Perte au feu	2,40
Constituants du ciment	% en masse
Clinker	98
Calcaire	2
Teneur en additifs	% en masse
Gypse	6
Agent de mouture (AXIM)	0,046
Sulfate de fer	0,20
Principales phases du ciment (de Bogue) *	% en masse
C <sub>3</sub> S	64,46
C <sub>2</sub> S	2,61
C <sub>3</sub> A	9,89
C <sub>4</sub> AF	7,00
Gypse	7,53
C $\checkmark$	1,87
Caractéristiques physiques	Valeur
Spécifique de Blaine (cm <sup>2</sup> /g)	4000
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	3,09

\* Données obtenues selon la formule de Bogue, (Eq. 1)

## I.2. Cendres volantes utilisées

Les cendres volantes utilisées proviennent de la centrale thermique de Hornaing, France. La composition chimique des cendres correspond à la classe F (selon ASTM C618) ou au type II selon la norme européenne NF EN 450-1 (cendres silico-alumineuses). Le Tableau II-2 présente les caractéristiques des cendres volantes issues de la fiche technique.

Tableau II-2: *Compositions et caractéristiques de la cendre volante utilisée.*

Composition élémentaire	% en masse
Cl-	0,006
SO <sub>3</sub>	0,24
CaO libre	0,11
CaO total	2,05
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	82,88
Na <sub>2</sub> O	0,53
K <sub>2</sub> O	4,07
Caractéristiques physiques	Valeur
Finesse (refus à 45µm)	< 30
Perte au feu	2 à 7
Masse volumique réelle [g/cm <sup>3</sup> ]	2,10
Indice pouzzolanique (NF EN197-1 2001)	Valeur
28 jours	> 75%
90 jours	> 85%

### I.3. Eau utilisée

Elle est fournie par le réseau public de la ville de Saint-Nazaire.

### I.4. Formulations de matériau étudié

Le détail des formulations étudiées et les différentes températures de cure sont présentés dans le Tableau II-3. Afin de repérer les résultats relatifs aux différentes formulations étudiées dans ce document, chaque formulation est identifiée à partir du taux de remplacement du ciment par les cendres volantes et du rapport E/L de la formulation. Par exemple, la formulation contenant 40% de cendres volantes et un rapport E/L de 0,25 est notée P40-25.

Tableau II-3 : *Formulations d'essai*

	<i>Dosage (% en masse)</i>			Température de cure (°C)
	Ciment	Cendres volantes	Eau/liant	
P0-25	100	0	0,25	10-20-40-60
P0-50	100	0	0,50	10-20-40-60
P40-25	60	40	0,25	10-20-40-60
P40-50	60	40	0,50	10-20-40-60
P80-25	20	80	0,25	10-20-40-60
P80-50	20	80	0,50	10-20-40-60

Pour chaque formulation, trois types d'essais sont réalisés :

- des mesures de microcalorimétrie isotherme
- des mesures de la résistance mécanique après conservation en condition isotherme
- des mesures de la teneur en CH et Wn par la méthode d'analyse thermogravimétrique (ATG).

## **I.5. Fabrication des éprouvettes (4 x 4 x 16)cm<sup>3</sup>**

### **I.5.1. Température des matériaux**

Afin de s'affranchir de l'écart de température entre les différents matériaux, ceux-ci sont entreposés avant utilisation dans le local de malaxage durant une durée minimale de 8 h, ce qui permet aux matériaux d'atteindre l'équilibre thermique avec le milieu ambiant.

### **I.5.2. Malaxage**

Les matériaux sont ensuite pesés sur une balance à 0,01 gramme près. Le malaxage s'effectue à l'aide d'un malaxeur à mortier de 5 litres (conformément à la norme EN 196-1), le temps total de malaxage est de 4,5 minutes et divisé en trois phases de 1,5 minutes chacune :

- Première phase : vitesse lente (140 tours par minute) sur les matériaux minéraux secs
- Deuxième phase : ajout de l'eau et poursuite du malaxage à vitesse lente
- Troisième phase : vitesse rapide (285 tours par minute).

Les éprouvettes sont réalisées dès la fin du malaxage. Le matériau est mis en place dans des moules normalisés en acier, permettant de réaliser trois éprouvettes simultanément. Les moules sont remplis en déposant trois couches successives de matériau d'une hauteur équivalent au 1/3 de la hauteur totale du moule. Entre chaque couche, le moule est placé sur une table à chocs qui impose 60 chocs successifs (chute des éprouvettes de 15 mm  $\pm$  0,3 mm, à la fréquence d'une chute par seconde).

### **I.5.3. Conservation des éprouvettes**

Après remplissage des moules, ceux-ci sont recouverts d'une plaque de plexiglas pour empêcher tout échange de masse avec le milieu ambiant et placés dans une salle de cure (ou une étuve) à température contrôlée (à  $\pm 1^\circ\text{C}$  près ; plusieurs températures de cure sont étudiées). Après 24h dans la salle de cure (ou l'étuve), les éprouvettes sont démoulées et immédiatement placées dans des sacs de conservation imperméables à la vapeur d'eau. Les sacs sont hermétiquement scellés pour éviter le séchage des éprouvettes, puis placés dans la salle de cure (ou l'étuve) jusqu'à la date d'essai.

## **I.6. Mesure par la microcalorimétrie isotherme**

Dans cette méthode, deux échantillons de masse similaire sont placés dans deux puits de mesure parallèles dont les températures sont précisément contrôlées, les échantillons correspondent à la même composition de mélange. Le premier échantillon constitue la référence : le matériau est inerte car totalement hydraté (son âge doit être supérieur à six mois), le second échantillon est le matériau en cours

d'hydratation. La comparaison de la puissance thermique à extraire des deux échantillons, pour maintenir l'isothermie de l'ensemble, permet de connaître la quantité de chaleur dégagée par les réactions d'hydratation.

Après malaxage, une masse de pâte de ciment de 5 à 7 grammes est prélevée au sein de la gâchée et introduite dans un tube en plastique. Ce tube est lui-même placé dans une capsule métallique hermétiquement fermée. La température d'essai est fixée à la valeur désirée et le dégagement de chaleur mesuré sur une durée variant entre 7 et 10 jours. La mesure de microcalorimètre isotherme est réalisée sur une machine de TAM-air (Figure II-1). Quatre températures ont été testées : 10°C, 20°C (température de référence), 40°C et 60°C.



Figure II-1 : Dispositif de microcalorimétrie isotherme.

Afin d'évaluer le degré d'hydratation selon **Eq. 5**, la chaleur d'hydratation dégagée à l'infini ( $Q_{\infty}$ , J.g<sup>-1</sup>), pour chaque composant du matériau composé, a été déterminée par les équations : **Eq. 25** à **Eq. 30**. Les valeurs sont présentées dans le Tableau II-4.

Tableau II-4: Chaleur d'hydratation à l'infini pour les composants du matériau.

	$Q_{\infty}$ , [J.g <sup>-1</sup> ]	
	(Waller 2000)	(Schindler & Folliard 2005)
Ciment	473* (l'équation I.24)	474 (l'équation I.25)
Cendre volante	560* (l'équation I.28)	

\*: Valeur utilisée dans cette étude.

Les valeurs de  $Q_{\infty, lia}$  pour chaque formulation de matériau étudiée ont été déterminées selon **Eq. 30** et sont récapitulées dans le

Tableau II-5 :

Tableau II-5: Valeurs de  $Q_{\infty, lia}$  pour les formulations d'essai.

Teneur en CV	0% CV (P0)	40% CV (P40)	80% CV (P80)
$Q_{\infty, lia}$ [J.g <sup>-1</sup> ]	473	507	542

## I.7. Analyse thermo gravimétrique

L'analyse thermo gravimétrique (ATG) consiste à placer un échantillon de pâte cimentaire à l'intérieur d'une enceinte isolée et contrôlée en température. L'échantillon est chauffé à différentes températures allant de 25°C à 1050°C, avec une vitesse de montée de 10°C/min. L'évolution de la masse de l'échantillon est mesurée et reliée à la température. Des pertes en masse rapides peuvent avoir lieu pour certaines températures caractéristiques et sont la signature de la décomposition de certains composés chimiques. La perte en masse permet d'identifier la présence de ces composés ainsi que leur quantité. Par exemple, entre 460 et 510°C, il se produit une dés-hydroxylation sur  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (Baroghel, Chaussandent, Croquette, Divet, & Gawsewitch 2002). Une perte de masse proportionnelle à la teneur en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sur cette gamme de température peut être observée (Figure II-4).

Cette perte de masse de l'échantillon devient plus facile d'identification sur les courbes présentant la dérivée de la perte de masse. Cette perte de masse apparaît alors sous la forme de pics centrés autour de la température caractéristiques (DTG). La méthode de détermination de la quantité de CH et  $W_n$  est décrite dans [(Lam, Wong, & Poon 2000), (Baroghel et al. 2002), (Mounanga 2004), (Zeng, Li, Fen-Chong, & Dangla 2012)].

Chaque essai est réalisé sur un échantillon de 30 à 60 mg de pâte cimentaire hydratée en poudre obtenue par broyage d'environ 50g d'échantillon tamisé à 125 $\mu\text{m}$ .

Les essais sont réalisés sur un appareil METTLER TOLEDO TGA/DSC (Figure II-2)



Figure II-2 : Appareil d'analyse thermo gravimétrique (ATG).

Une dérive de l'appareil en fonction de la température peut être déterminée par un essai réalisé sur un creuset vide dans un intervalle de température de 25 à 1050°C. Les résultats de cet essai sont présentés sur la Figure II-3 et permettent la correction des données expérimentales.

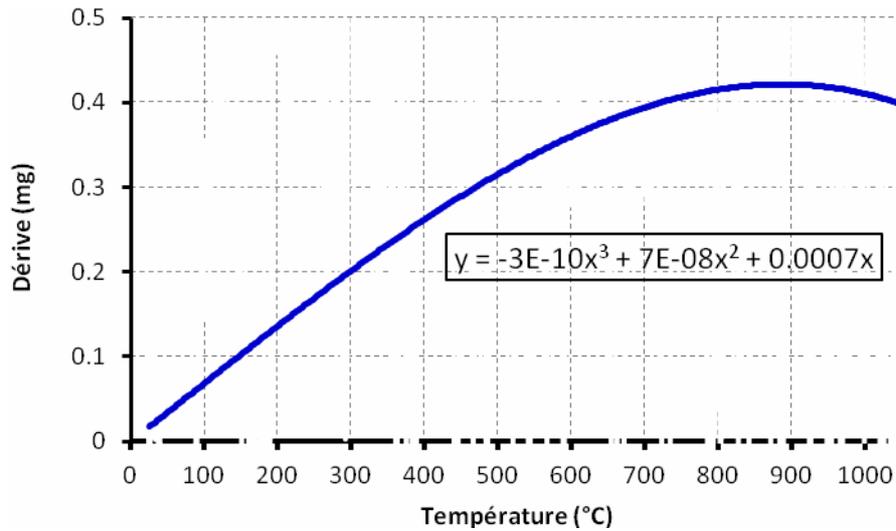


Figure II-3 : Dérive massique de l'appareil d'ATG

### I.7.1. Détermination la teneur en portlandite (CH)

En considérant une gamme de température correspondant à la dés-hydroxylation de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , (voir Figure II-4), l'équation **Eq. 100** permet la détermination de la teneur en portlandite ainsi que de la masse de ciment anhydre :

$$m_{CH}(t) = \frac{|\Delta m_{420^\circ\text{C} \rightarrow 510^\circ\text{C}}(t)| + |\Delta m_{d420^\circ\text{C} \rightarrow 510^\circ\text{C}}|}{m_c} \cdot \frac{M_{CH}}{M_H} \quad \text{Eq. 100}$$

$m_{CH}$  : teneur en CH , [g/g<sub>ciment</sub>]

$\Delta m_{420^\circ\text{C} \rightarrow 510^\circ\text{C}}(t)$  : perte de masse d'échantillon entre 420 et 510°, [g]

$M_{CH}$  : masse molaire de la portlandite, [g.mol<sup>-1</sup>]

$M_H$  : masse molaire de l'eau, [g.mol<sup>-1</sup>]

$\Delta m_{d420^\circ\text{C} \rightarrow 510^\circ\text{C}}$  : dérive de l'appareil entre 420 et 510°C , (voir à Figure II-3), [g]

$m_c$  : masse de ciment anhydre, [g]

$$m_c = \frac{m_{950^\circ\text{C}} \cdot (1 + PaF_{CV})}{(1 + PaF_{CV}) + \frac{f_{CV}}{f_C} (1 + PaF_C)} \quad \text{Eq. 101}$$

$m_{950^\circ\text{C}}$  : masse d'échantillon à T=950°C, [g]

$PaF_C$  : perte au feu de ciment anhydre, [-]

$PaF_{CV}$  : Perte au feu de cendres volantes anhydres, [-]

$f_{CV}/f_C$  : Rapport en masse entre fraction de CV et ciment dans la pâte cimentaire, [-]

La Figure II-4 représente la masse résiduelle de l'échantillon (TG) et la dérivée de la perte en masse par le rapport de température (DTG) sur la formulation P0-25 (température de cure 20°C) après un jour d'hydratation.

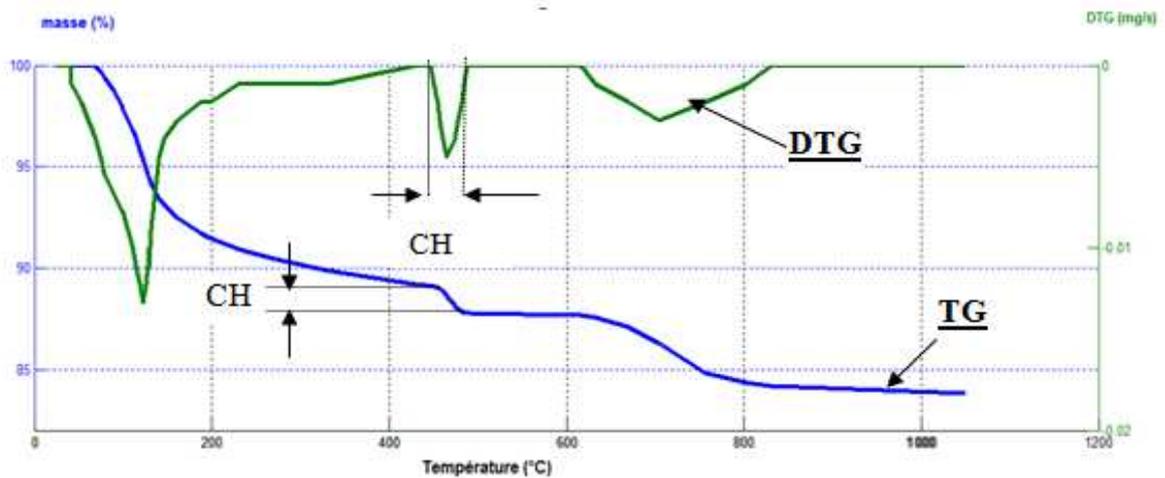


Figure II-4: Courbes TG et DTG de la formulation d'essai P0-25 à 20°C et après un jour d'hydratation.

### I.7.2. Détermination la teneur en eau non évaporable (Wn)

Il est de plus possible de déterminer la quantité d'eau non évaporable dans l'échantillon testé en tenant compte des données mesurées sur la gamme 900 à 1050°C. Cette quantité est déterminée selon l'équation **Eq. 102**

$$Wn(t) = \frac{|\Delta m_{105^{\circ}C \rightarrow 950^{\circ}C}(t)| + |\Delta m_{d105^{\circ}C \rightarrow 950^{\circ}C}|}{m_{950^{\circ}C}} - (f_C \cdot PaF_C + f_{CV} \cdot PaF_{CV}) \quad \text{Eq. 102}$$

Avec

$Wn(t)$  : teneur en eau non-évaporable, [g/g de liant]

$\Delta m_{105^{\circ}C \rightarrow 950^{\circ}C}(t)$  : perte de masse d'échantillon entre 105 et 950°C, [g]

$\Delta m_{d105^{\circ}C \rightarrow 950^{\circ}C}$  : la dérive de l'appareil entre 105 et 950°C, [g]

$f_{CV}$ ,  $f_C$  : Fraction massique de cendres volantes et ciment dans la pâte cimentaire, respectivement [-]

### I.7.3. Détermination la teneur en eau adsorbée (Wp)

L'eau adsorbé (physiquement) dans la pâte cimentaire est adsorbée par des liaisons hydrogènes. La détermination de sa quantité peut être effectuée par la méthode d'ATG en considérant la perte de masse entre 60°C et 105°C (Bich 2005).

$$Wp(t) = \frac{|\Delta m_{60^{\circ}C \rightarrow 105^{\circ}C}(t)| + |\Delta m_{d60^{\circ}C \rightarrow 105^{\circ}C}|}{m_{95^{\circ}C}} \quad \text{Eq. 103}$$

Avec

Wp : Teneur en eau adsorbée, [g/g de liant]

$\Delta m_{60^{\circ}C \rightarrow 105^{\circ}C}(t)$  : Perte de masse d'échantillon entre 60 et 105°C, [g]

$\Delta m_{d60^{\circ}C \rightarrow 105^{\circ}C}$  : Dérive de l'appareil entre 60 et 105°C, [g]

### I.8. Mesure des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des différentes formulations sont également mesurées au cours du temps. La résistance en traction et la résistance en compression sont mesurées sur les éprouvettes 4x4x16 cm<sup>3</sup> à l'aide d'une presse à mortier. Pour limiter l'effet de l'incertitude sur la mesure de ces résistances, les essais sont menés sur 3 éprouvettes pour chaque formulation.

*Mesure de la résistance en traction par la flexion 3 points (indirect)*: l'essai est réalisé selon la norme NF-P 18-407 sur la machine présentée sur la Figure II-5, la force est appliquée à une vitesse de 0,5kN par seconde jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues sur **trois éprouvettes**.

*Mesure de la résistance en compression*: cet essai se déroule après un essai de flexion de l'éprouvette 4x4x16 cm<sup>3</sup> (Figure II-5), conformément à la norme européenne NF EN 196-1. La force est appliquée à une vitesse de 2kN par seconde jusqu'à rupture de l'éprouvette. Les valeurs présentées sont les moyennes obtenues sur **six éprouvettes** pour chaque formulation d'essai. Les essais de compression sont en effet réalisés sur les deux parties de l'éprouvette récupérées à l'issue de l'essai en flexion 3 points.



a. Essai de résistance en traction



b. Essai de résistance en compression

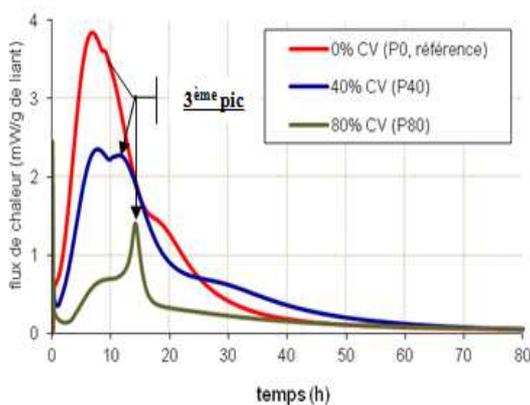
Figure II-5: Dispositifs de mesure des caractéristiques mécaniques sur éprouvettes 4x4x16cm<sup>3</sup>.

## Microcalorimétrie isotherme

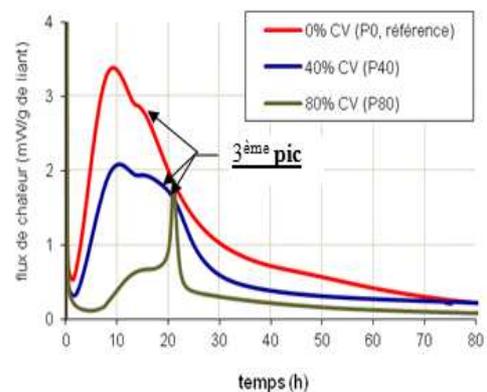
### I.9. Suivi de l'hydratation

#### I.9.1. Evolution du flux de chaleur d'hydratation dégagé

En général, le remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes conduit à un retard dans la libération de la chaleur d'hydratation du mélange cimentaire et à une atténuation des pics de puissance. La Figure II-6 présente l'évolution du flux de chaleur d'hydratation dégagé en fonction du temps sur les trois formulations étudiées.



a. E/L = 0,25



b. E/L = 0,50

Figure II-6: Evolution temporelle du flux de chaleur d'hydratation pour les formulations, T=20°C.

Ces courbes présentent trois pics de dégagement de chaleur. Si le premier pic et le deuxième pic correspondent respectivement à la période de dissolution et d'accélération des réactions alors le troisième pic correspond au renouvellement de formation d'ettringite. L'instant d'apparition et surtout la vitesse de montée du troisième pic dépendent du rapport E/C et également de la teneur en cendres volantes.

### I.9.2. Influence de la présence de cendres volantes sur la cinétique d'hydratation

Les données de microcalorimétrie mesurées sont rapportées à la valeur de  $Q_{\infty, \text{cim}}$  fournie dans le

Tableau II-5 afin d'obtenir le degré d'hydratation. La Figure II-7 et la Figure II-8 présentent le processus d'hydratation de la pâte cimentaire, pour toutes les formulations étudiées. Ces figures montrent qu'après 10 à 15h d'hydratation, le processus d'hydratation s'accélère, surtout pour la formulation 80% CV (P80), c'est à dire qu'il y a une accélération de l'hydratation de la fraction de ciment du fait de la présence de cendres volantes.

De plus, la Figure II-8 montre que cet effet devient très important pour le cas du rapport E/L = 0,25, ce point est expliqué par (De Sensale, Ribeiro, & Gonçalves 2008), (Nguyen 2011): l'eau s'adsorbe à la surface des cendres volantes qui offrent une grande surface spécifique. Ceci entraîne dans un premier temps un appauvrissement des pores en eau libre et retarde l'hydratation du ciment. Ensuite, l'eau adsorbée à la surface des cendres volantes est libérée progressivement et alimente les réactions d'hydratation du ciment, provoquant une accélération de l'hydratation.

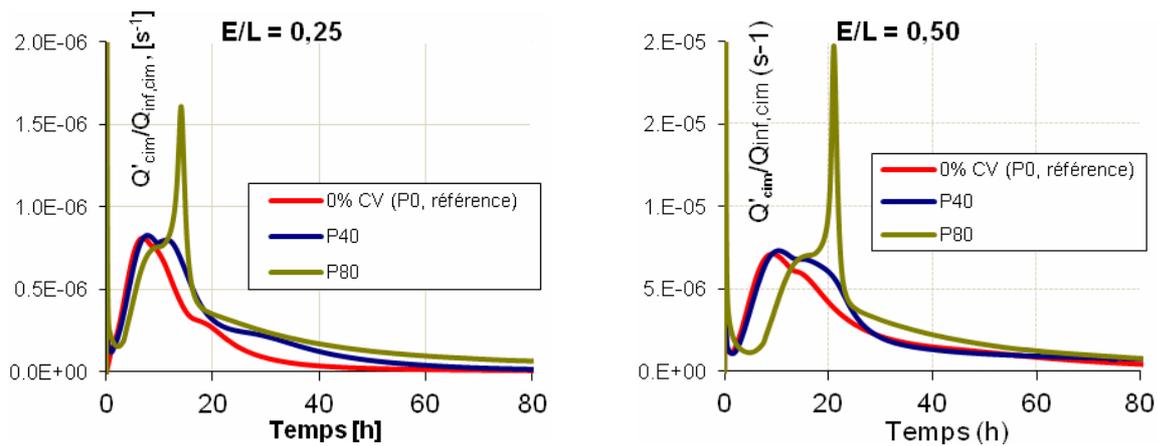


Figure II-7: Evolution de vitesse d'hydratation de la pâte de ciment en fonction du temps des formulations.

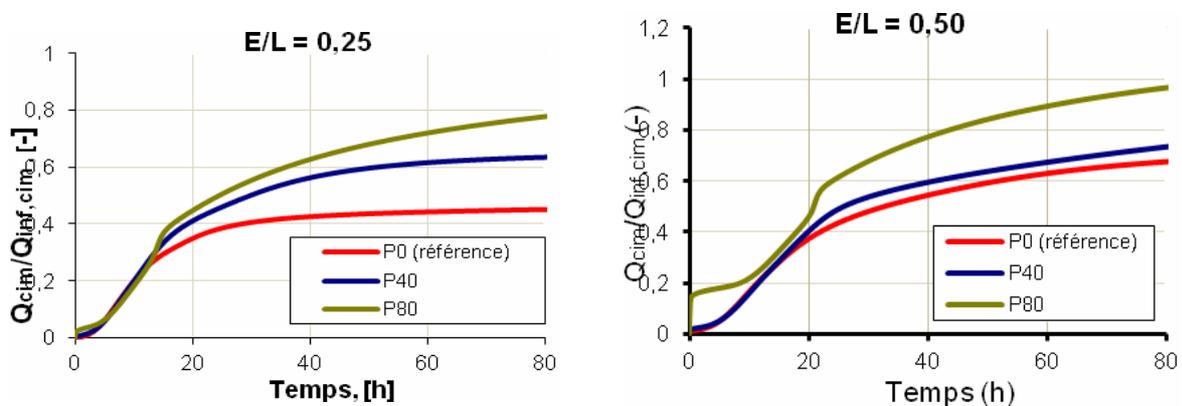


Figure II-8: Evolution du degré d'hydratation de la pâte cimentaire en fonction du temps

### **I.10. Détermination de l'énergie d'activation apparente $E_a$**

L'effet de la température sur le processus d'hydratation globale se traduit par l'énergie d'activation apparente de la pâte cimentaire (Lacarrière 2007). Cependant, la simultanéité de plusieurs réactions chimiques thermoactivées et suivant une loi d'Arrhénius implique plusieurs énergies d'activation. L'effet de la température est cependant représenté par une valeur d'énergie d'activation apparente représentative de l'ensemble du matériau. La Figure II-9 et la Figure II-10 présentent les évolutions de l'hydratation pour les formulations aux différentes températures de cure.

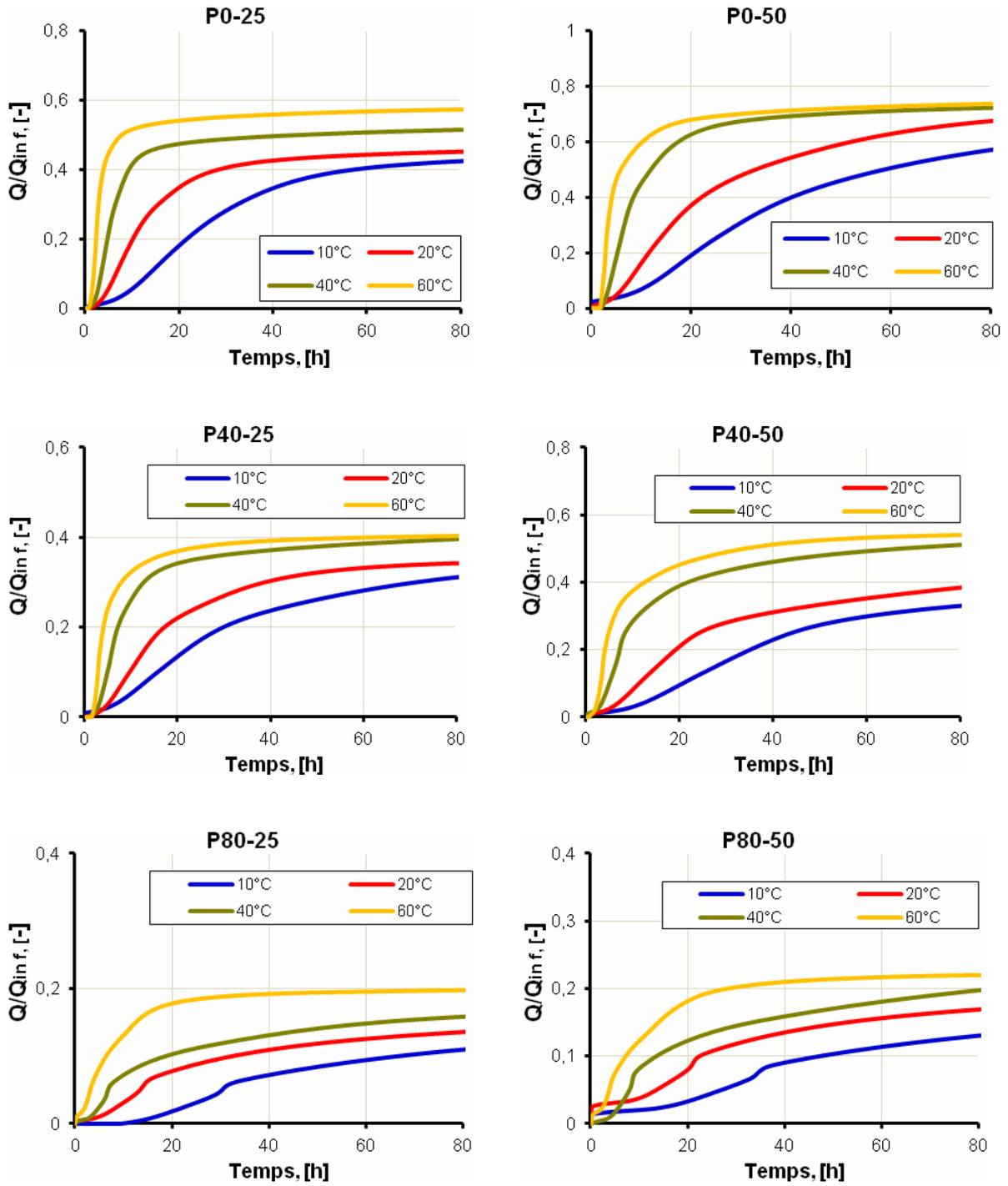


Figure II-9 : Effet de la température de cure sur le degré d'hydratation de la pâte cimentaire.

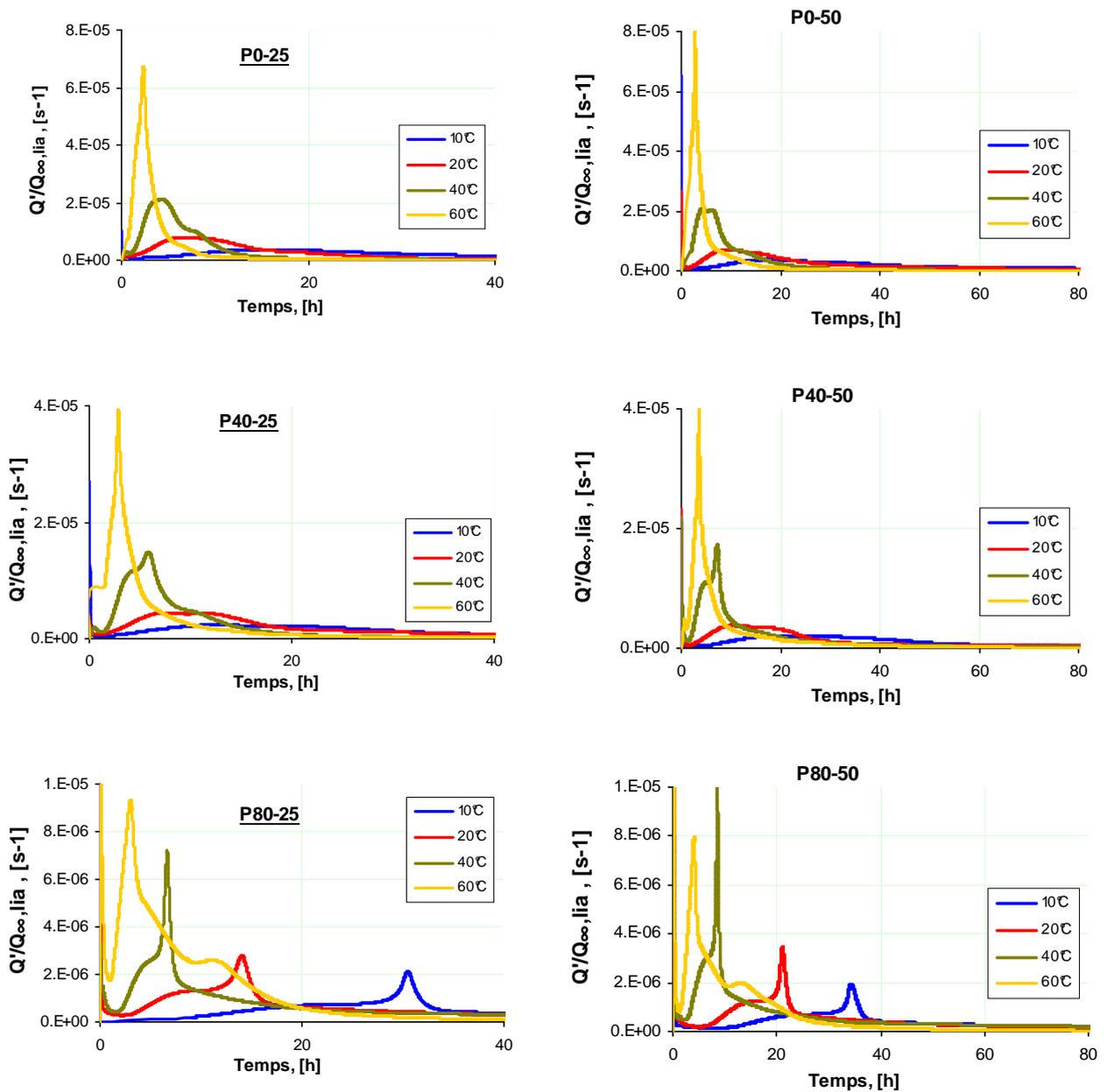


Figure II-10 : Effet de température de cure sur la cinétique d'hydratation de la pâte cimentaire.

Les courbes obtenues par microcalorimétrie isotherme permettent également de déterminer l'énergie d'activation associée à la réaction d'hydratation. Il s'agit ici de l'énergie d'activation apparente, c'est-à-dire une énergie d'activation macroscopique caractérisant un ensemble de réactions thermoactivées, couplées et simultanées. L'énergie d'activation apparente  $E_a$  est déterminée dans cette thèse de deux manières : selon l'équation **Eq. 32** de (Kada-Benameur et al. 2000), et selon l'équation **Eq. 33** de (Poole 2007).

**I.10.1. Détermination de  $E_a$  selon la méthode de (Kada-Benameur et al. 2000)**

La valeur de  $E_a$ , déterminée selon cette méthode, est la moyenne des valeurs calculées dans un intervalle de degré d'hydratation pour la pâte cimentaire, par conséquent, l'écart obtenu dépend fortement du choix de cet intervalle.

Les résultats de  $E_a$  obtenus, en fonction du degré d'hydratation des formulations, sont présentés à la Figure II-11 en considérant une valeur de température de référence à 20°C.

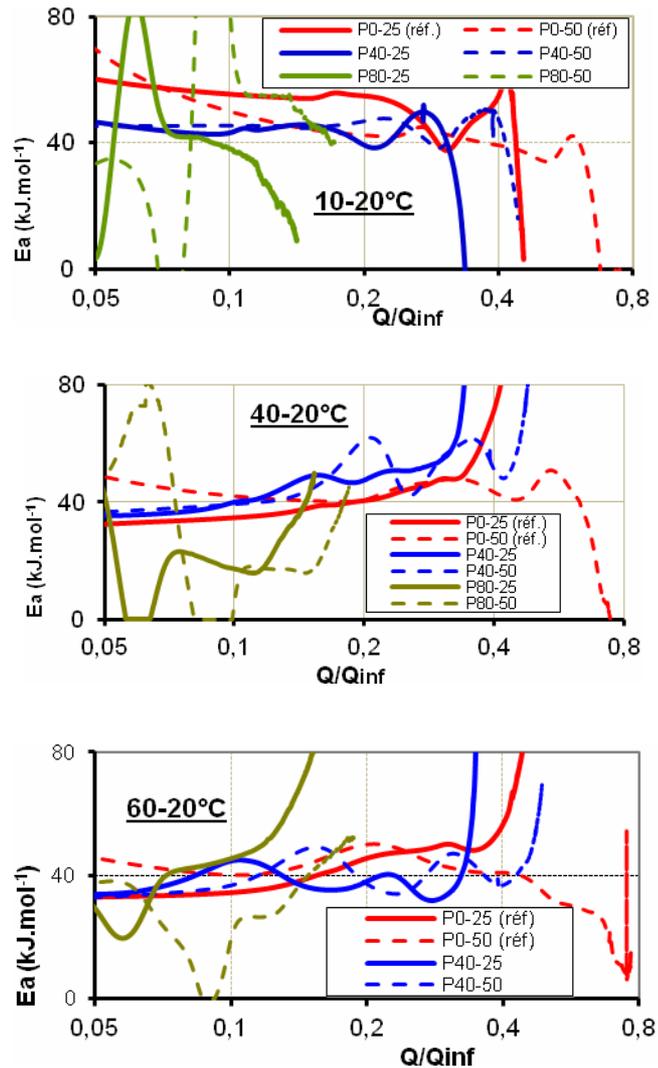


Figure II-11 : Energie d'activation apparente pour différentes formulations aux différentes températures de cure.

On constate que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  varie peu dans un intervalle de degré d'hydratation noté  $[\alpha_1; \alpha_2]$ . En dehors de cet intervalle, la loi d'Arrhenius s'adapte mal à l'ensemble des réactions chimiques. Cependant, pour les formulations à forte teneur en cendres volantes (P80), il est difficile de trouver un intervalle dans lequel  $E_a$  est constante.

L'intensité du troisième pic sur les courbes d'évolution du flux de chaleur dégagé des formulations P80 (Figure II-6) montre qu'il n'existe pas d'intervalle  $[\alpha_1; \alpha_2]$  sur lequel l'énergie d'activation est constante. Les valeurs de  $E_a$  indiquées dans le Tableau II-6 pour les formulations P80 sont des valeurs moyennes sur un intervalle de  $\alpha$  où  $E_a$  présente de fortes variations. Par conséquent  $E_a$  est difficile à déterminer pour les fortes teneurs en cendres volantes ce qui se traduit par un écart-type important.

La Figure II-12 représente l'intervalle  $[\alpha_1; \alpha_2]$  dans lequel  $E_a$  est considéré le plus stable. Les résultats de cette étude sont comparés à ceux de (Nguyen 2011) obtenus à partir de pâtes de ciment contenant de la cendre de balle de riz (RHA) et déterminés par la méthode de Kada-Benameur.

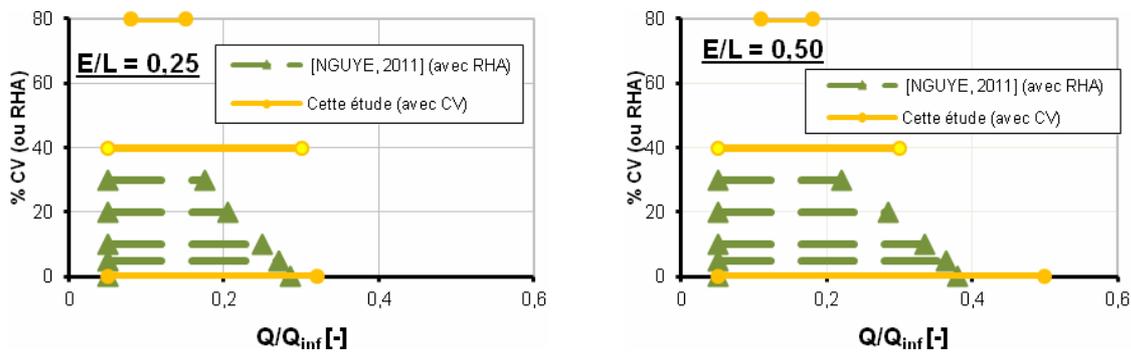


Figure II-12: Intervalle de degré d'hydratation dans lequel l'énergie d'activation est considéré comme stable (avec cendres de balle de riz de (Nguyen et al. 2010) et avec cendres volantes).

On constate que la valeur  $\alpha_2$  dépend de la teneur en cendres volantes et en eau dans la pâte cimentaire. La valeur de  $E_a$  pour chaque gamme de température de cure est une moyenne dans un intervalle de degré d'hydratation  $[\alpha_1; \alpha_2]$  et la valeur de  $E_a$  pour chaque formulation est une moyenne de valeurs sur toutes les gammes de température (trois gammes).

Le Tableau II-6 récapitule les résultats d'énergie d'activation apparente pour les six formulations.

	$\alpha_1$	$\alpha_2$	Gamme de température (°C)			Moyenne [kJ/mol]	Ecart type [kJ/mol]	Coefficient de variation
			10-20°C	40-20°C	60-20°C			
P0-25	0,05	0,30	52,1	40,2	42,3	44,9	6,3	14%
P0-50	0,05	0,50	43,5	43,8	42,8	43,4	0,5	1%
P40-25	0,05	0,30	44,6	48,6	37,5	43,6	5,6	13%
P40-50	0,05	0,30	44,8	46,6	36,6	42,7	5,3	13%
P80-25	0,08	0,15	31,8	23,8	53,2	36,3	15,2	42%
P80-50	0,11	0,18	48,3	21,3	37,6	35,7	13,6	38%

Tableau II-6 : Valeurs de l'énergie d'activation apparente  $E_a$  (kJ/mol) (le coefficient de variation est défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne)

### I.10.2. Détermination de $E_a$ selon le méthode de (Poole 2007)

La valeur du degré d'hydratation ultime  $\alpha_u$  utilisée dans cette méthode s'appuie sur les résultats expérimentaux de microcalorimétrie isotherme pour les différentes températures de cure (voir à la Figure II-9). On présente ici la moyenne des valeurs  $\alpha_u$  aux différentes températures de cure pour toutes les formulations étudiées.

Tableau II-7: Valeurs de  $\alpha_u$  utilisées dans la méthode de (Poole 2007)

	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$\alpha_u$ , [-]	0,518	0,796	0,395	0,560	0,210	0,284
Ecart type, [-]	0,042	0,044	0,015	0,026	0,013	0,021

Les valeurs d'écart type du paramètres  $\alpha_u$ , présentées dans le Tableau II-7, est d'environ 0,04 pour la formulation 0% CV (P0) et 0,02 pour les formulations 40% CV (P40) et 80% CV (P80). Celle-ci montre que l'effet de la température, sur la valeur du degré ultime  $\alpha_u$ , est faible.

Pour déterminer l'énergie d'activation selon cette méthode, on cherche les paramètres du modèle défini par **Eq. 33**, permettant d'adapter l'évolution temporelle du degré d'hydratation prédite par le modèle à l'évolution temporelle mesurée expérimentalement. Ceci revient à minimiser l'écart entre modèle et expérience par la méthode des moindres carrés en prenant comme paramètres d'ajustement le paramètre  $\beta$  et la constante de temps  $\tau$ . Les résultats de ces ajustements sont présentés dans le Tableau II-8 ainsi que sur la Figure II-13. On peut noter une bonne adéquation entre modèle et expérience. Les

écarts tendent cependant à augmenter pour les fortes teneurs en cendres volantes. Ceci peut être dû au fait que le degré d'hydratation ultime est mal prédit par les modèles disponibles pour ces taux élevés.

Une fois ces paramètres déterminés, la représentation de l'évolution de  $\ln(\tau)$  en fonction de  $1/T$  permet de déterminer la pente de la droite obtenue. La valeur de cette pente est égale à  $\frac{E_a}{R}$ . La Figure II-14 représente les résultats obtenus pour les différentes formulations. Les valeurs de l'énergie d'activation déterminée sont quant à elles rappelées dans le Tableau II-8. L'avantage de cette méthode est d'obtenir une énergie d'activation apparente globale valable quelle que soit la température de cure. On rappelle que la méthode de (Kada-Benameur et al. 2000) vue précédemment permet d'obtenir une énergie d'activation valable pour un *couple de températures*.

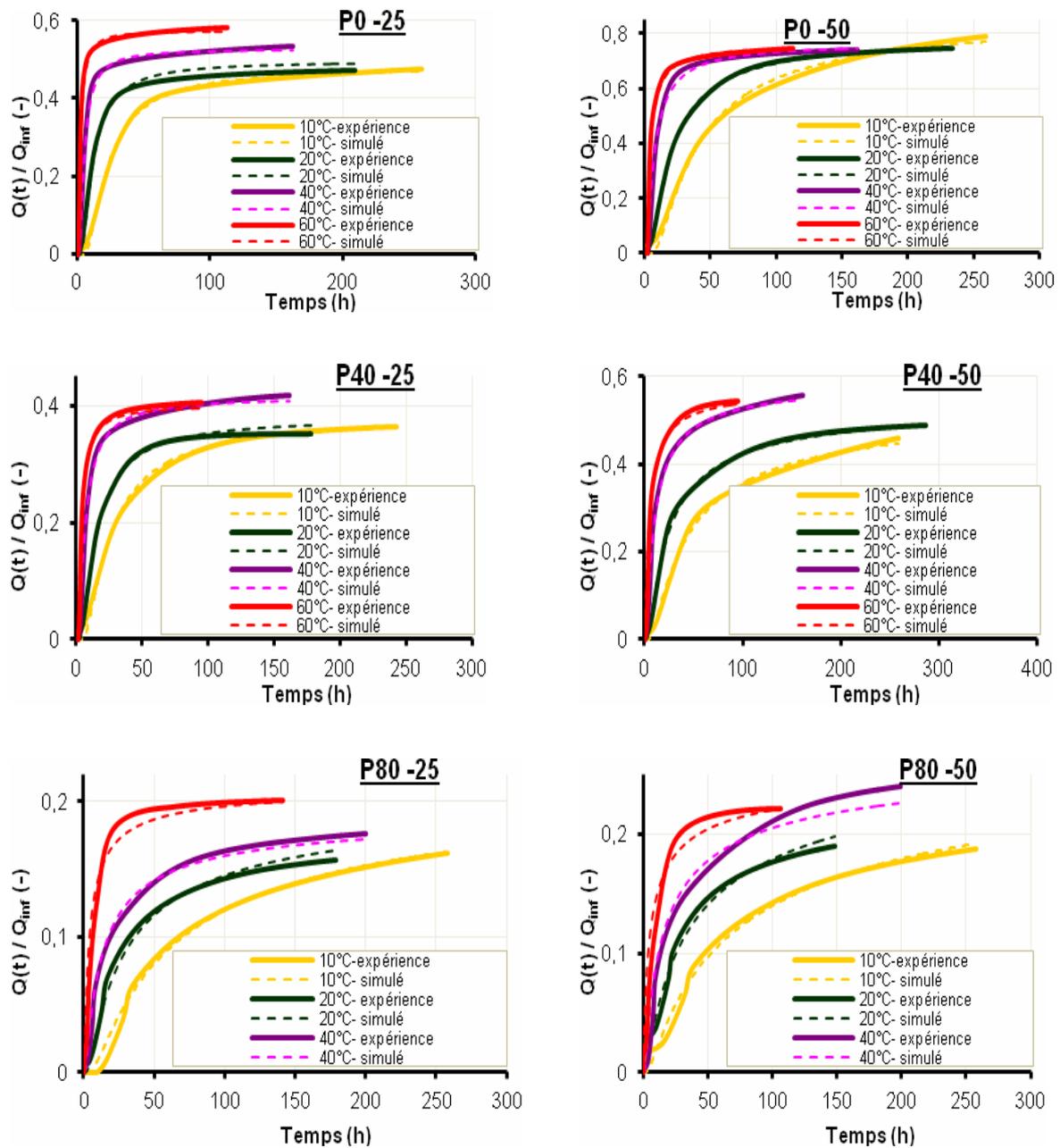


Figure II-13 : Simulation de l'évolution temporelle du degré d'hydratation.

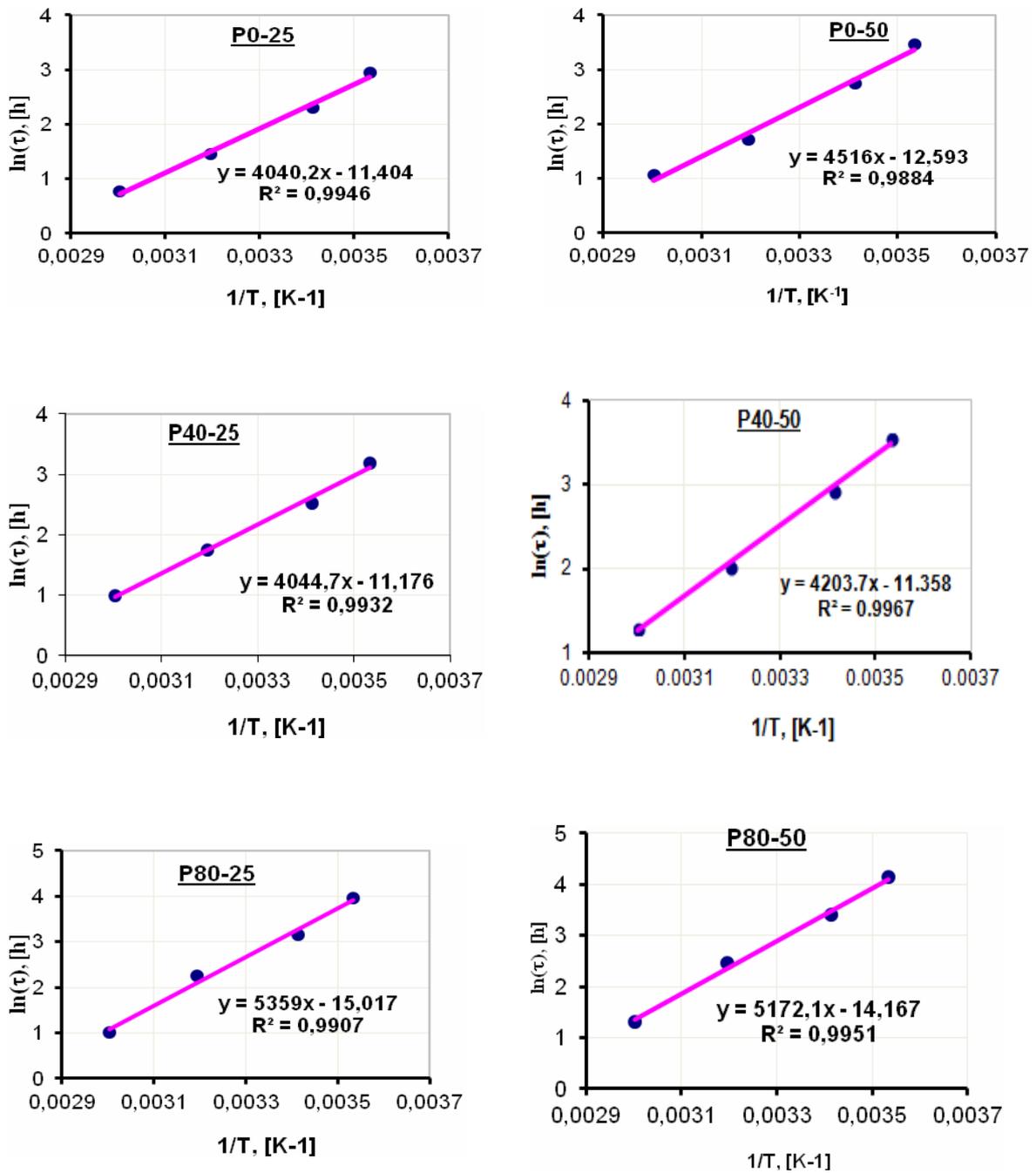


Figure II-14: Relation entre les paramètres:  $\ln(\tau)$  et  $1/T$  – application de la méthode de (Poole 2007) aux mesures de microcalorimétrie isotherme

Tableau II-8 : *Récapitulation des paramètres de la méthode de (Poole 2007)*

	<i>Formulation</i>					
	<u>E/L = 0,25</u>			<u>E/L = 0,50</u>		
	P0-25 (réf)	P40-25	P80-25	P0-50 (réf)	P40-50	P80-50
$\beta$	1,451	1,248	0,703	1,062	0,849	0,561
$\tau$ (à 10°C)	19,026	24,471	52,594	32,063	34,982	62,680
$\tau$ (à 20°C)	10,087	12,451	23,252	15,503	18,708	29,930
$\tau$ (à 40°C)	4,312	5,755	9,552	5,565	7,662	11,740
$\tau$ (à 60°C)	2,168	2,696	2,743	2,981	3,676	3,734
$E_a$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	<b>33,6</b>	<b>33,6</b>	<b>44,6</b>	<b>37,5</b>	<b>34,9</b>	<b>43,0</b>

**I.10.3. Comparaison des résultats de  $E_a$  : méthode de (Kada-Benameur et al. 2000) et méthode de (Poole 2007)**

En récapitulant les résultats de  $E_a$  du Tableau II-6 et du Tableau II-8, on peut déduire que :

- Les deux méthodes de détermination de  $E_a$ , fournissent des valeurs sensiblement différentes lorsqu'elles sont déterminées selon **Eq. 32** de (Kada-Benameur et al. 2000) ou **Eq. 34** de (Poole 2007). En général, la valeur de  $E_a$  obtenue selon (Kada-Benameur et al. 2000) est plus grande que celle obtenue selon (Poole 2007) sur les formulations de 0% CV (P0) et 40% CV (P40).
- Par contre, la valeur de  $E_a$  pour la formulation 80% CV (P80) déterminée par la méthode de (Poole 2007) est plus grande que (Kada-Benameur et al. 2000).

On remarque que l'augmentation de la teneur en cendres volantes dans la pâte cimentaire n'a pas beaucoup d'influence sur la valeur de l'énergie d'activation apparente  $E_a$ . Cela est tout à fait en accord avec les résultats de  $E_a$  pour les formulations 0% CV (P0) et 40% CV (P40), sauf la formulation 80% CV (P80). En revanche, on note avec les deux méthodes une influence minimale de la teneur en eau sur l'énergie d'activation apparente pour l'ensemble des formulations.

Pour les différentes formulations,  $E_a$  varie en moyenne entre 30 et 45 kJ/mol, soit  $\frac{E_a}{R}$  compris entre 4300 et 5400 K<sup>-1</sup>. Ce résultat est cohérent avec les valeurs déterminées par (D'Aloia & Chanvillard 2002) qui donnent une valeur de 4000 K<sup>-1</sup> pour le C<sub>3</sub>S ou bien (Kada-Benameur et al. 2000) qui ont déterminé une énergie d'activation allant de 33 kJ/mol à 45 kJ/mol pour un béton à base de CEM I 42,5 R. Les valeurs de  $E_a$  pour les formulations de 0% CV (P0) et 40% CV (P40) sont relativement stables, ce qui se traduit par un écart-type de l'ordre de 5 kJ/mol. En revanche, pour la formulation 80% CV (P40), les valeurs sont très disparates et les écart-types très importants. Il est donc difficile de déterminer l'énergie d'activation apparente de la pâte de ciment contenant le plus fort taux de cendres volantes. Ceci est dû à la

forme particulière de l'évolution temporelle du degré d'hydratation, déjà notée précédemment (troisième pic très marqué).

La différence de valeur de  $E_a$  est importante entre les formulations 80% CV (P80) et les autres (P0 et P40). Il faut rappeler que la valeur d'écart type présentée dans le Tableau II-6 est de 13,6 à 15,2 kJ/mol sur la valeur de  $E_a$  pour cette formulation (P80). En outre, la valeur de  $E_a$  pour les cendres volantes varie dans un large intervalle : de 36,5 à 69,0 kJ/mol (Biermacki et al. 2001)

Une comparaison de la valeurs de  $E_a$ , déterminée par les deux méthodes, est présentée sur la Figure II-15 ci-dessous.

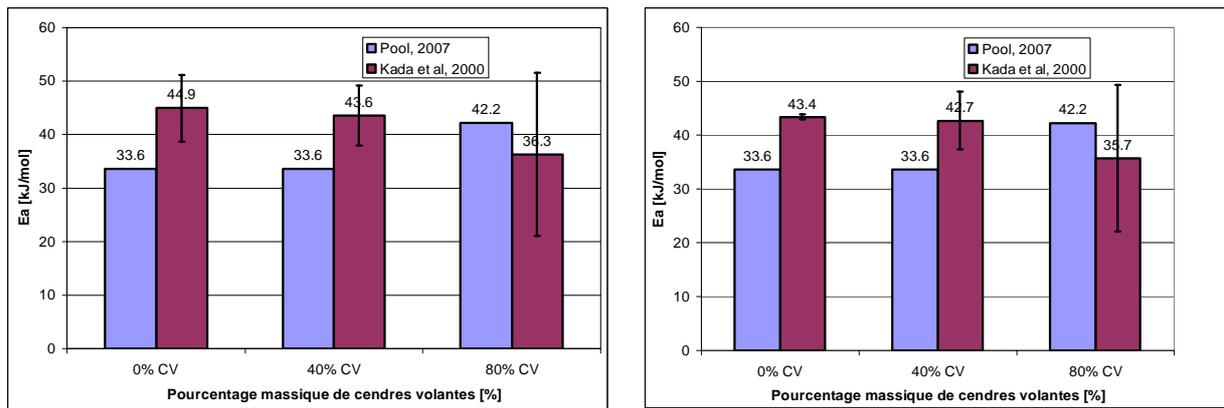


Figure II-15: Energies d'activation apparente déterminées par les méthodes de (Poole 2007) et (Kada-Benameur et al. 2000)

### I.11. Détermination de l'affinité chimique normalisée apparente

Dès lors que l'énergie d'activation apparente a été déterminée pour chaque formulation, on peut déterminer l'évolution de l'affinité chimique normalisée  $\tilde{A}$ , ce qui sert de base à la détermination de l'évolution du degré d'hydratation selon l'équation **Eq. 41**.

La détermination de la fonction d'affinité chimique est basée sur les mesures de microcalorimétrie isotherme, ainsi que sur les valeurs de l'énergie d'activation apparente présentées dans la partie précédente (voir au Tableau II-8).

La Figure II-16 présente les évolutions de l'affinité chimique normalisée  $\tilde{A}$  pour chaque formulation à chaque température de cure. En effet, l'énergie d'activation dépend de la gamme de température à partir de laquelle elle a été déterminée, donc les évolutions de  $\tilde{A}(\alpha)$  déterminées dépendent également de la température comme  $E_a$ .

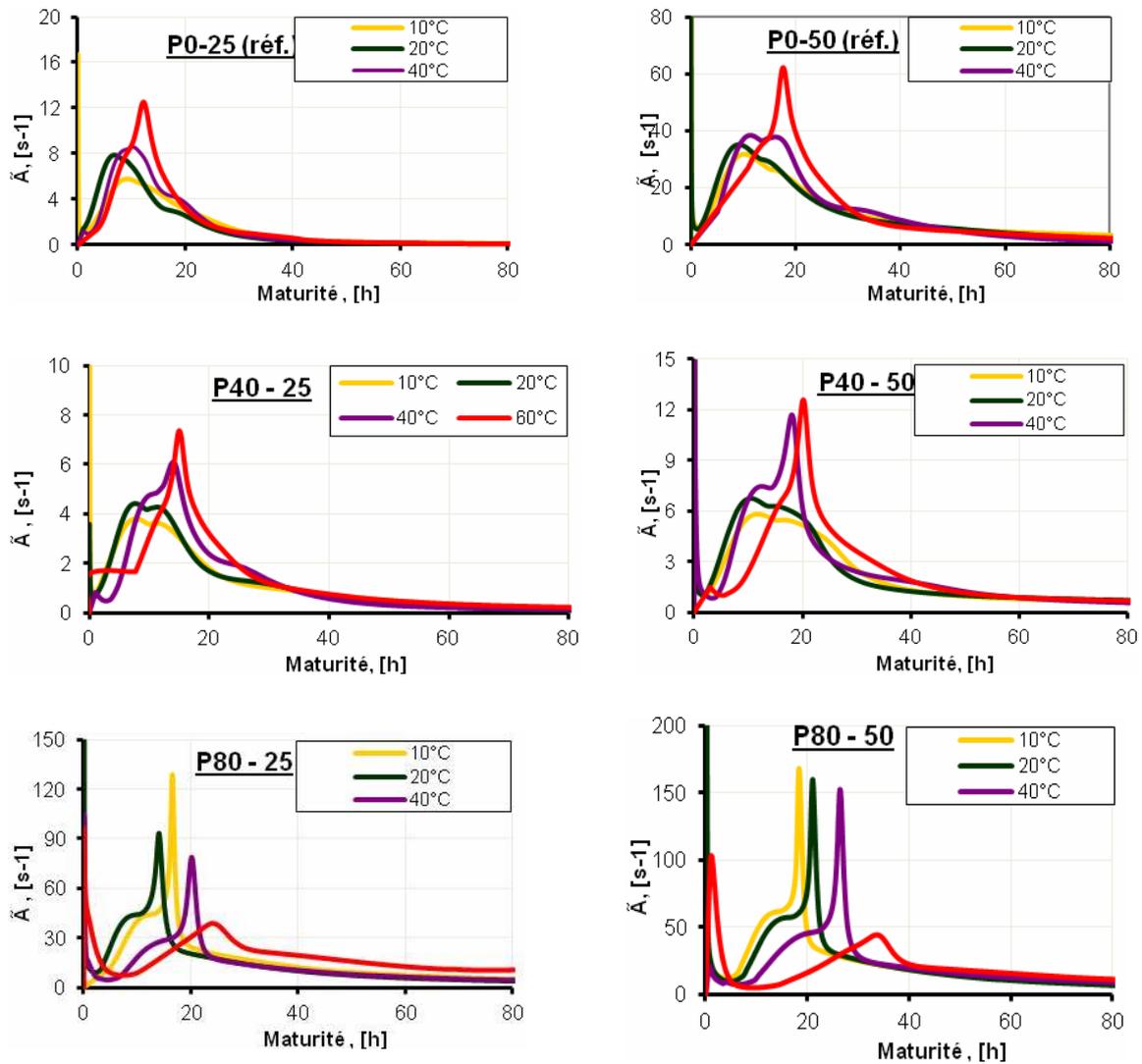


Figure II-16: Fonction d'affinité chimique  $\tilde{A}$  aux différentes températures de cure.

### Analyse des résultats obtenus de l'ATG

La teneur en portlandite (CH) dans la pâte cimentaire exprime le degré d'influence de la présence des cendres volantes dans le mélange. L'évolution de la teneur en portlandite CH exprime donc l'évolution de la réaction pouzzolanique des cendres volantes. Le but de ce paragraphe est la détermination de la teneur en CH et de la quantité d'eau non-évaporée. La Figure II-17 représente les courbes d'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de la température pour des échantillons conservés préalablement à une température de cure de 20°C. Le paramètre  $P_{105^\circ C}$  présenté dans la Figure II-17 est le pourcentage de perte en masse sur la masse d'échantillon sec  $m_{105}$  (masse d'échantillon pour la température de 105°C).

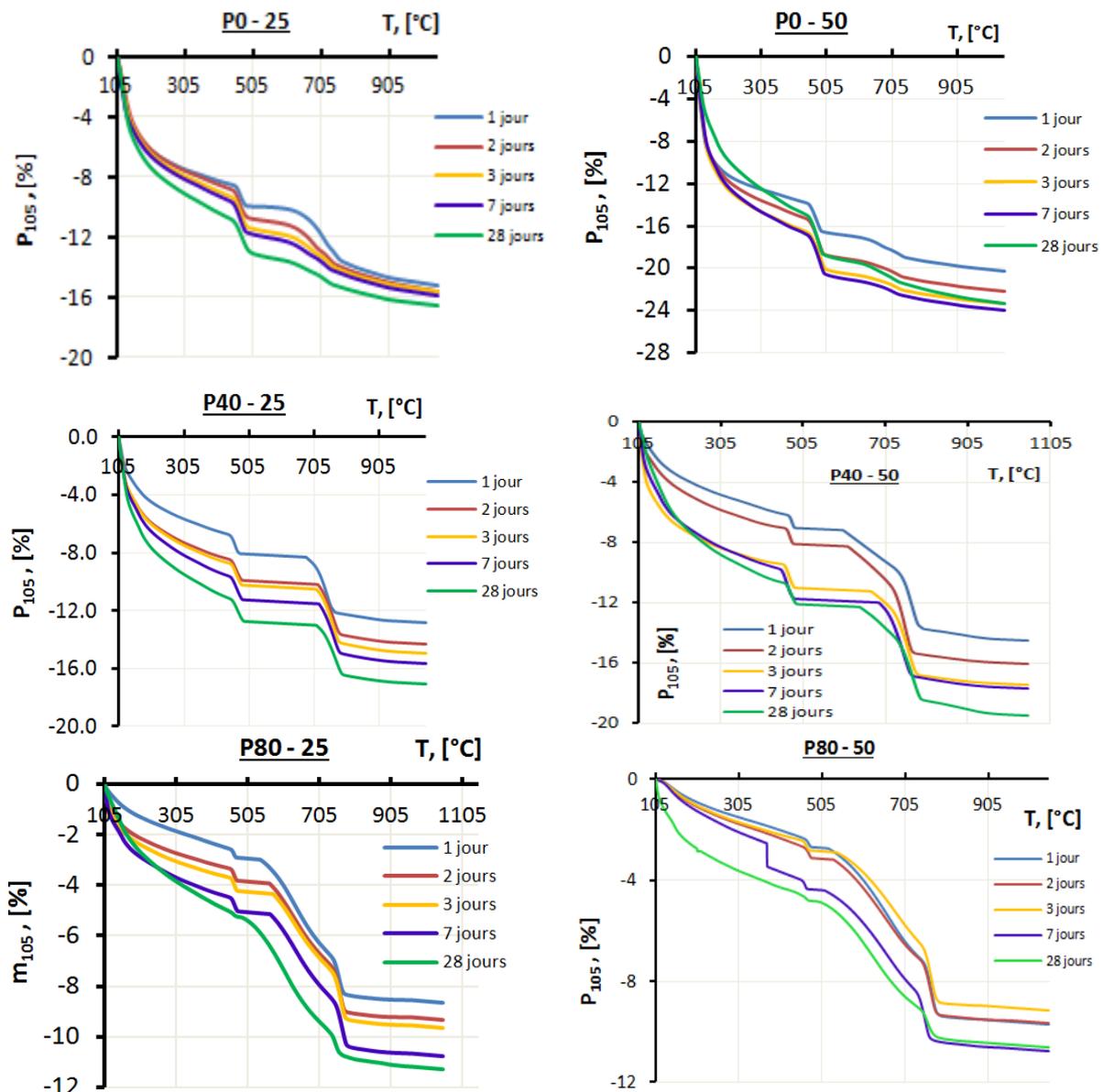


Figure II-17 : Evolution de la masse des échantillons en fonction de la température de cuisson en essais d'ATG.

On note que la masse d'échantillon  $m_{105}$  est normalement d'environ 40mg, lorsque la dérive de machine est proche de 0,42 mg ( $\cong 1\%$  sur  $m_{105}$ ).

Sur la Figure II-17, on constate que la perte de masse par la dés-hydroxylation sur CH se déroule dans un intervalle de température de 430 à 505°C pour toutes les formulations.

Dans les paragraphes qui suivent, les données représentées correspondent toute au résultat d'un essai ATG.

### I.12. Evolution temporelle de la teneur en portlandite (CH)

La détermination de la teneur en CH s'effectue à partir de l'équation **Eq. 100** et les résultats sont présentés sur la Figure II-18.

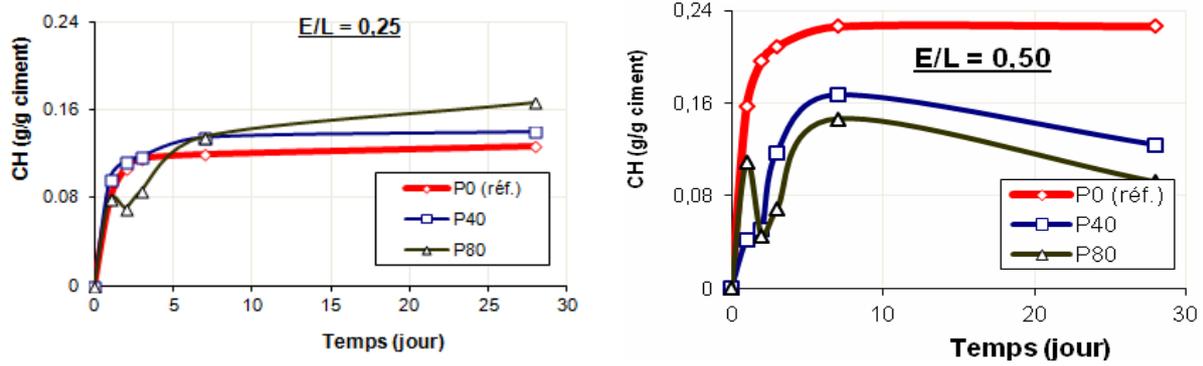


Figure II-18: Teneur en portlandite (CH) -  $T = 20^{\circ}\text{C}$

La Figure II-18 montre que :

- Le rôle du taux de cendres volantes est très important sur l'accélération de l'hydratation de la fraction de ciment, notamment pour les rapports E/L faible .
- Après 7 jours d'hydratation, l'activité pouzzolanique devient faible pour les cas de E/L faible (E/L = 0,25), en revanche, elle est prolongée pour les cas de E/L fort (E/L = 0,50).

### I.13. Evolution temporelle de la teneur en eau non évaporable (Wn)

La teneur en eau non évaporée a été déterminée par l'équation Eq. 103 et les résultats pour toutes les formulations sont présenté sur la Figure II-19.

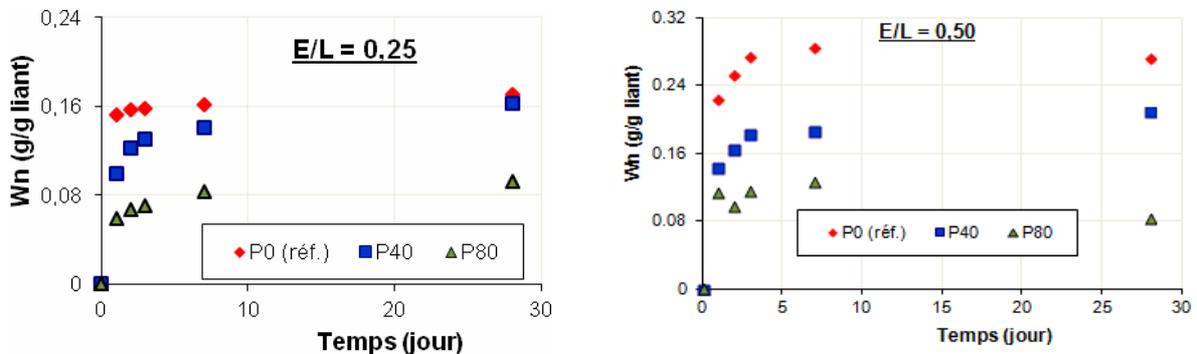


Figure II-19 : Evolution temporelle de la teneur en eau non évaporée,  $T = 20^{\circ}\text{C}$

### I.14. Evolution temporelle de la teneur en eau adsorbée (Wp)

La teneur en eau adsorbée est déterminée par l'équation Eq. 103. Son évolution est présentée sur la Figure II-20 ci-dessous :

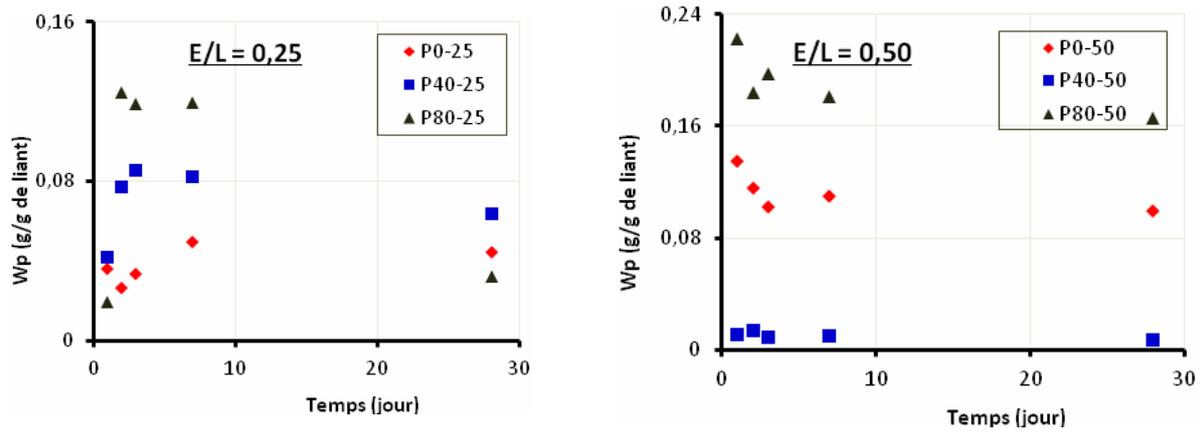


Figure II-20 : Evolution temporelle de la teneur en eau absorbé des formulations,  $T = 20^{\circ}\text{C}$

A partir des évolutions de la teneur en eau adsorbée des formulations ci-dessus, on constate que la capacité d'adsorption d'eau des formulations en isotherme est très différente, cela peut être relié à la finesse des matériau, aux micropores formés par les hydrates et à l'humidité relative du matériau.

On a déterminé pour chaque formulation, l'évolution du rapport  $R_{eau}$  entre  $W_n$  et  $W_b$  (Eq. 104). Les résultats sont présentés dans le Tableau II-9

$$R_{eau} = \frac{W_b}{W_n} \quad \text{Eq. 104}$$

Avec

$R_{eau}$  : Rapport entre les teneurs en eau : non-évaporable et adsorbée, [-].

Temps	$R_{eau}$ , [-]					
	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
1 jour	0,24	0,60	0,42	0,08	0,33	4,17
2 jours	0,17	0,46	0,63	0,08	1,87	3,45
3 jours	0,21	0,37	0,66	0,05	1,69	4,30
7 jours	0,31	0,38	0,58	0,05	1,43	2,93
28 jours	0,26	0,37	0,39	0,03	0,35	1,99

Tableau II-9 : Coefficient  $R_{eau}$  des formulations,  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

## Evolution des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des éprouvettes correspondant aux différentes formulations ont été mesurées à plusieurs instants. Par recoupement avec les données de microcalorimétrie isotherme, il est possible de représenter l'évolution de la résistance en traction et de la résistance en compression en fonction du degré d'hydratation de la pâte de ciment. Le but est d'étudier l'influence du remplacement du ciment par les cendres volantes sur l'évolution des résistances, le seuil de percolation mécanique et sur les résistances à 28 jours (résistances ultimes).

Dans cette étude, les mesures des propriétés mécaniques ont été réalisées à 1, 3, 5, 7 et 28 jours après la réalisation des éprouvettes. Dans certains cas, ce nombre d'échéances s'est avéré insuffisant pour déterminer précisément le seuil de percolation. On s'est donc basé sur les articles de (Bernard et al. 2003), (Lacarrière 2007), (Briffaut 2010) afin de déterminer ce seuil. Une bonne concordance des résultats expérimentaux avec le modèle a cependant été observée sur les formulations pour lesquelles la détermination du seuil était possible.

### I.15. Détermination du seuil de percolation mécanique

La Figure II-21 représente l'évolution de la résistance en compression en fonction du degré d'hydratation pour les formulations aux différentes températures de cure.

Le Tableau II-10 récapitule les seuils de percolation mécaniques ( $\alpha_0, t_0$ ) des formulations pour une température de cure à 20°C. Ils ont été déterminés à partir des données de la Figure II-21.

	<i>0% de CV</i>		<i>40% de CV</i>		<i>80% de CV</i>	
	<i>P0-25</i>	<i>P0-50</i>	<i>P40-25</i>	<i>P40-50</i>	<i>P80-25</i>	<i>P80-50</i>
$\alpha_0, [-]$	0,15	0,17	0,12	0,15	0,07	0,07
$t_0, [h]$	8,99	10,26	10,90	14,74	16,77	18,11

Tableau II-10 : *Seuil de percolation mécanique des formulations à 20°C.*

On note que, sur les données du Tableau II-10, le remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes retarde l'apparition du seuil de percolation en degré d'hydratation, par exemple pour la formulation P80-50 à 20°C, ce seuil apparaît à un degré d'hydratation de 7% alors qu'il est de 17% pour la formulation P0-50 (référence). Un seuil mécanique, en degré d'hydratation, semble se développer « tôt » dans le matériau cimentaire à base de cendres volantes. Pourtant les seuils en temps apparaissent plus tardivement sur les matériaux contenant des cendres volantes que dans les matériaux à base de ciment CEMI. Ceci est une observation couramment effectuée sur les pâtes de ciment et mortiers comportant des cendres volantes.

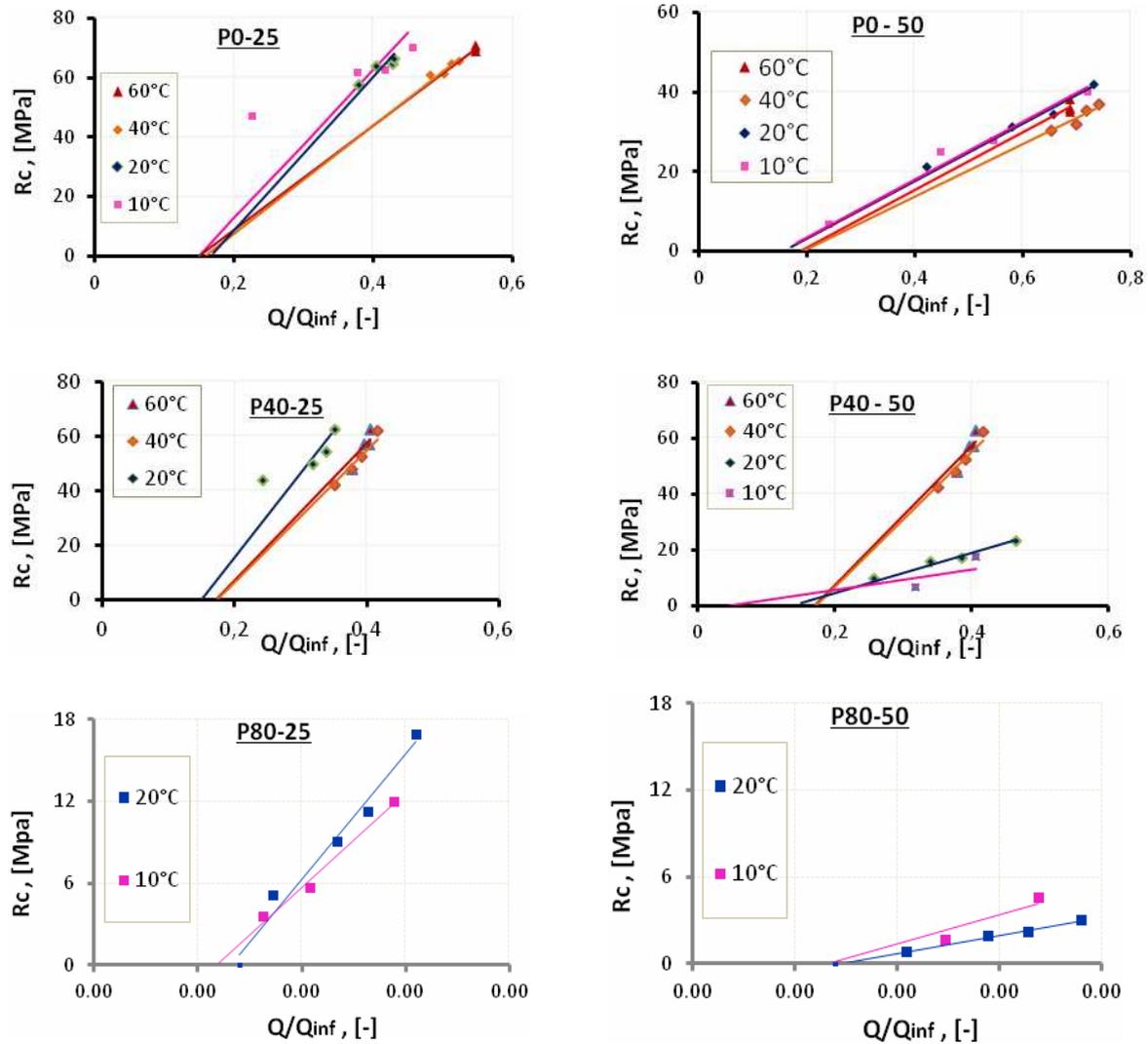


Figure II-21: Détermination du seuil de percolation mécanique des formulations

$$\alpha(t) - \alpha_0 = \frac{R_c(t)}{R_{c,\infty} \cdot (1 - \alpha_0)} \quad \text{Eq. 105}$$

Avec

$R_{c,\infty}$ : Résistance en compression ultime, [MPa]

### I.16. Détermination des résistances mécaniques ultimes : $R_{c,\infty}$ et $R_{t,\infty}$

On suppose que les résistances mécaniques ultimes  $R_{c,\infty}$  et  $R_{t,\infty}$  correspondent aux résistances mesurées à un an (365 jours) et elles peuvent être déterminées selon l'équation **Eq. 54**. La valeur  $t_0$ , a été déterminée précédemment par la mesure de microcalorimètre, présenté au Tableau II-10. Les résultats de  $R_{c,\infty}$  et  $R_{t,\infty}$  obtenues, en considérant une valeur du coefficient **S** dépendante du matériau étudiée.

La valeur des paramètres  $S$ ,  $R_{c,\infty}$ ,  $R_{t,\infty}$  des formulations sont récapitulées dans le Tableau II-11 .

	<u>0% de CV</u>		<u>40% de CV</u>		<u>80% de CV</u>	
	<i>P0-25</i>	<i>P0-50</i>	<i>P40-25</i>	<i>P40-50</i>	<i>P80-25</i>	<i>P80-50</i>
$S$ , [-]	0,95	0,40	0,30	0,25	0,30	0,75
$R_{c,\infty}$ [MPa]	141,0	59,0	85,5	38,6	34,9	21,7
$R_{t,\infty}$ [MPa]	11,7	9,9	9,9	6,4	5,6	4,9

Tableau II-11 : Paramètres  $S$ ,  $R_{c,\infty}$  et  $R_{t,\infty}$  pour les différentes formulations

On constate qu'un taux de cendres volantes trop élevé conduit à une diminution significative des résistances ultimes, notamment avec un rapport E/L important. Ce point peut s'expliquer par la fraction d'excès de cendres volantes est comme une fraction inerte chimiquement.

### I.17. Évolution des résistances mécaniques ( $R_c$ et $R_t$ ) en fonction du degré d'hydratation

A partir des évolutions de la résistance mécanique en fonction du degré d'hydratation, présentées sur la Figure II-21, déjà utilisé pour la détermination du seuil de percolation mécanique, il est possible également de comparer les évolutions de  $R_t$  et  $R_c$  aux évolutions prédites par le modèle de (Schutter & Taerwe 1996) (équation Eq. 55). Les comparaisons ont été effectuées, pour les formulations conservées à 20°C. Parmi les paramètres de ce modèle le seuil de percolation mécanique  $\alpha_0$  (Tableau II-10) et les résistances mécaniques ultimes  $R_{c,\infty}$  et  $R_{t,\infty}$  (Tableau II-11) ont été déterminés dans les paragraphes précédents. Les autres paramètres,  $p_{R_c}$  et  $p_{R_t}$ , ont été déterminés par adaptation du modèle aux données expérimentales (équation Eq. 55). Les valeurs de ces paramètres sont présentées dans le

Tableau II-12. La Figure II-22 présente quant à elle la comparaison entre les résultats expérimentaux et le modèle d'évolution des caractéristiques mécaniques.

	<u>Formulation</u>					
	<i>P0-25</i>	<i>P0-50</i>	<i>P40-25</i>	<i>P40-50</i>	<i>P80-25</i>	<i>P80-50</i>
$p_{R_c}$ [-]	0,70	0,92	0,77	1,40	2,20	1,40
$p_{R_t}$ [-]	0,84	0,88	1,00	0,70	1,50	1,30

Tableau II-12 : Valeur des paramètres du modèle de (Schutter & Taerwe 1996),  $T=20^\circ C$  .

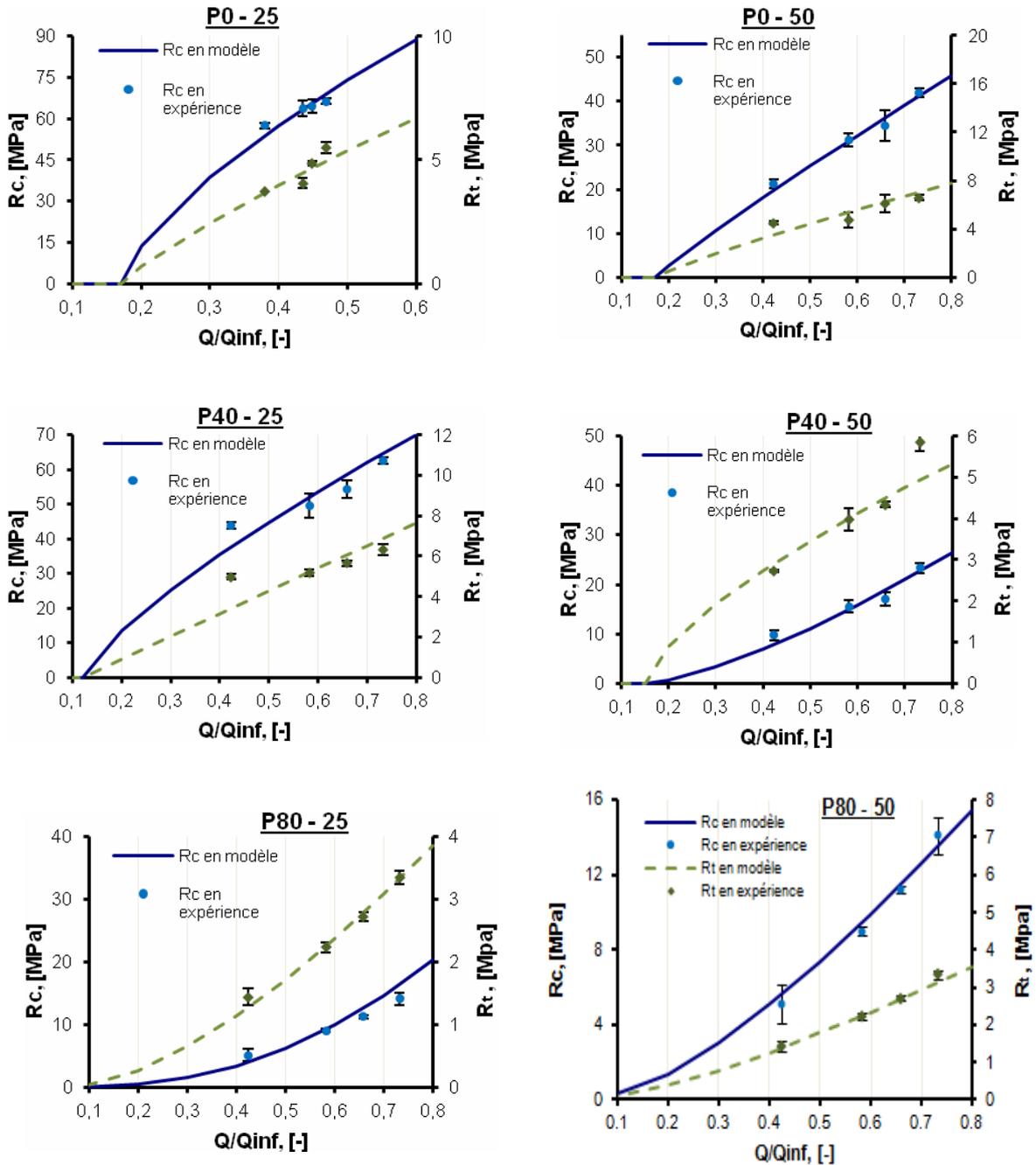


Figure II-22: Comparaison entre résultats expérimentaux et modèle de (Schutter & Taerwe 1996)

Dans le modèle, le paramètre  $p_{Ri}$  est très important dans la mesure où il nous renseigne sur les évolutions relatives de la résistance et du degré d'hydratation. Comme le montre la Figure I-14, si  $p_{Ri}$  est inférieur à 1, alors la résistance mécanique évolue plus rapidement que le degré d'hydratation. Dans le cas contraire ( $p_{Ri} > 1$ ), c'est le degré d'hydratation qui croît plus vite que la résistance mécanique.

On constate que :

- Plus le taux de remplacement du ciment par les cendres volantes est élevé, plus le paramètre  $p_{Ri}$  est grand, aussi bien pour la résistance en compression que pour la

résistance en traction. Ceci traduit le fait que la résistance mécanique croît plus lentement que le degré d'hydratation.

- Cependant, comme on l'a vu, même si cette croissance est plus lente, il semblerait que le seuil de percolation mécanique soit plus faible. Ainsi, pour les matériaux contenant des cendres volantes, l'apparition d'une résistance mécanique est plus précoce, mais en revanche, une fois la prise débutée, l'évolution de la résistance mécanique est plus lente. Ce comportement peut être relié à l'accélération précoce de l'hydratation du ciment du fait des effets physiques des cendres volantes (adsorption du  $\text{Ca}^{2+}$  et sites de nucléation à la surface des particules pour les AFT et CSH), ainsi que du fait de l'effet de dilution provoqué par les cendres volantes (plus d'eau est disponible pour l'alimentation des réactions d'hydratation). Par la suite, la réaction pouzzolanique démarrante et consommant une partie de la portlandite initialement produite ralentit la prise.
- Le paramètre  $p_{Ri}$  est bien un paramètre qui traduit l'évolution mécanique d'un matériau en particulier et doit être déterminé pour chaque formulation.
- Une concordance, entre modèle de (Schutter & Taerwe 1996) et résultats expérimentaux sur les matériaux à base cendres volantes, est un point intéressant.

### **I.18. Rôle de la présence de cendres volantes dans l'évolution de la résistance mécanique**

Comme mentionné auparavant, le remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes entraîne plusieurs effets d'ordre morphologique, chimique et physique :

- Dilution du ciment
- Augmentation du rapport E/C
- Adsorption de  $\text{Ca}^{2+}$  en surface et apparition de sites de nucléation pour les AFT et les CSH
- Modification de la cinétique d'hydratation de la fraction cimentaire
- Réaction pouzzolanique de la fraction de cendres volantes.

La Figure II-23 représente les évolutions de résistance mécanique  $R_c$ ,  $R_t$  et de la teneur en portlandite CH des formulations en considérant une température de cure de 20°C.

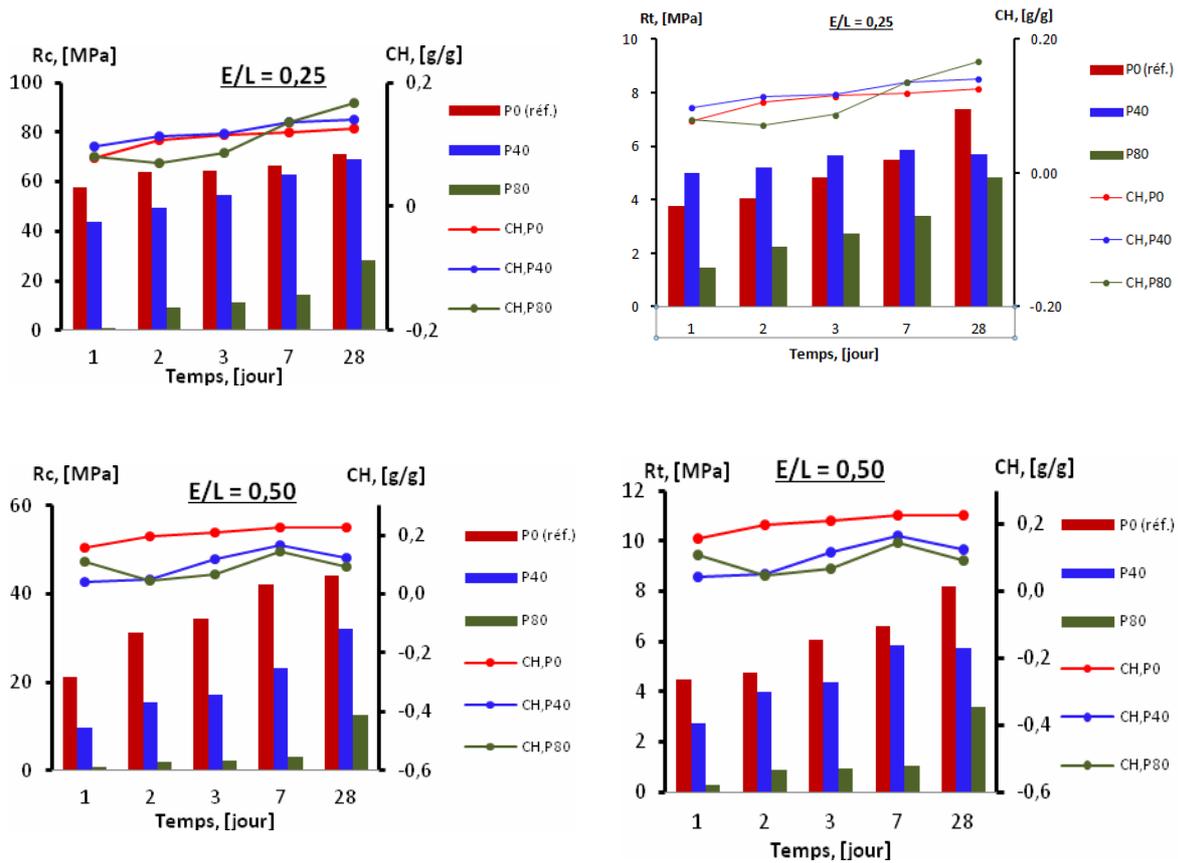


Figure II-23: Evolution temporelle de la résistance en compression pour une température de cure de 20°C.

Elle montre que dans le cas d'un teneur en eau faible ( $E/L=0,25$ ), la résistance mécanique devient appréciable après 1 jour d'hydratation pour la formulation de 40% CV (P40), alors qu'elle ne devient importante qu'après 7 jours pour la formulation 80% CV (P80). Ceci indique que durant les 7 premiers jours de l'hydratation, la résistance en compression  $R_c$  est le résultat de l'hydratation de la fraction de ciment. D'ailleurs, il y a une prolongation de la période d'accélération de l'activité pozzolannique des cendres volantes pour les formulations de 80% CV jusqu'à 3 jours d'hydratation.

Un point intéressant ici est que durant les 7 premiers jours de l'hydratation, la valeur de la résistance en traction de la formulation P40-25 ( $E/L = 0,25$ ) est plus élevée que pour la formulation de référence (P0-25). Cela exprime une relation de la taille des pores formés le entre matériau cimentaire ordinaire et à base de cendres volantes, ce qui a déjà été abordé au chapitre I.

### I.19. Influence de la température de cure sur l'évolution de résistance mécanique

L'influence de la température de cure a été mentionnée au chapitre I. La Figure II-24 présentent l'évolution des résistances mécaniques ( $R_c$  et  $R_t$ ) aux différentes températures de cure pour les formulations de 0% CV (P0) et de 40% CV (P40).

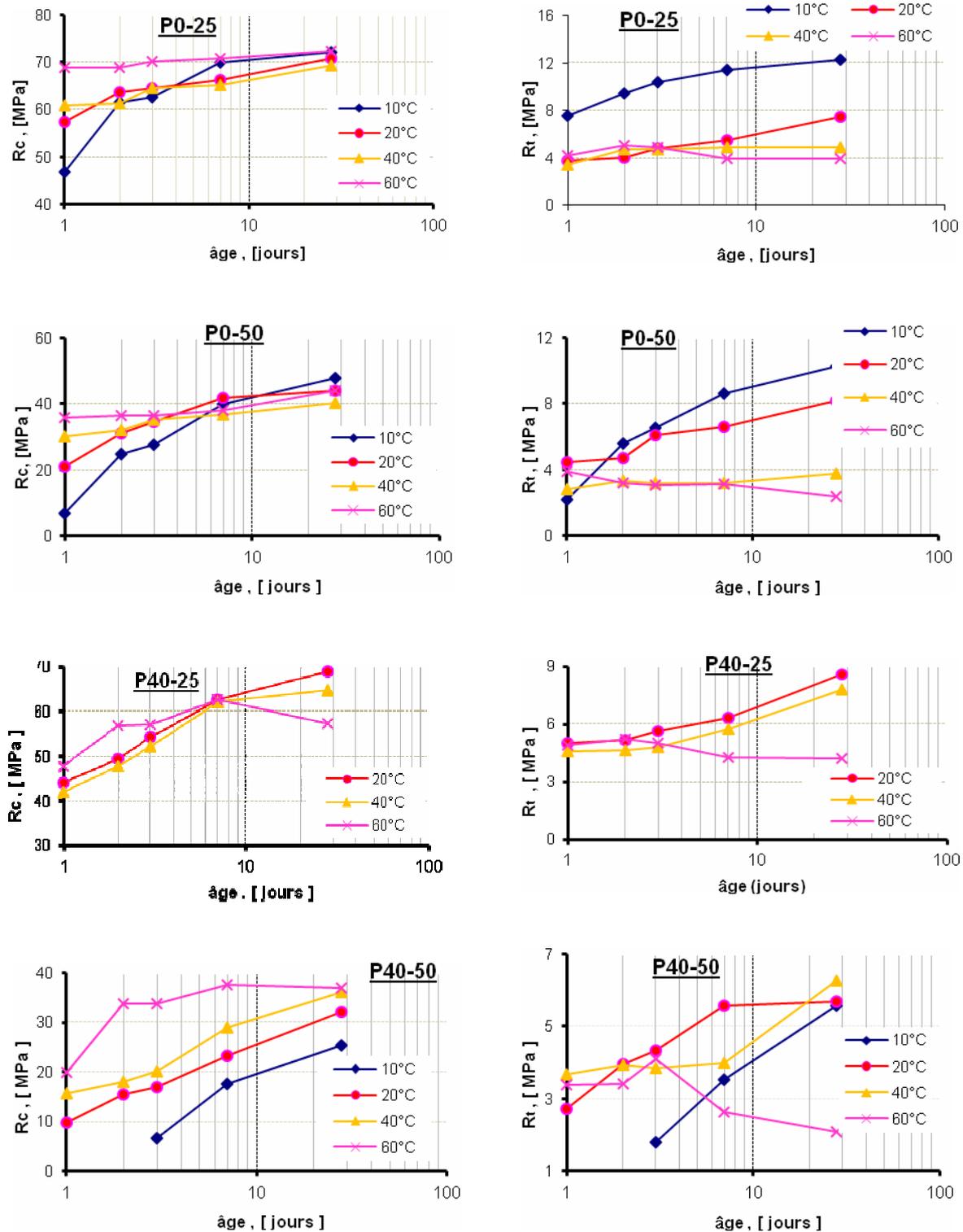


Figure II-24: Evolution temporelle des résistances mécaniques des formulations.

On a vu que la majorité des résultats d'essai sont en accord avec plusieurs chercheurs (voir au chapitre I), cependant, ici, il y a deux points à noter :

- Pour la température de cure  $T=60^\circ\text{C}$ , la résistance en traction  $R_t$  de toutes les formulations (0% CV (P0) et 40% CV (P40)) diminue après deux à trois jours d'hydratation. De plus, la

résistance en compression  $R_c$  de la formulation 40% CV (P40) est diminuée après 7 jours d'hydratation. Pour l'expliquer, on posera deux hypothèses :

- ✓ La vitesse d'hydratation est trop élevée ce qui entraîne l'apparition de microfissures au sein du matériau.
- ✓ Il y a (ou pas) : une relation avec la formation différée de l'ettringite (DEF) au sein du matériau.
- Les courbes de la résistance en compression  $R_c$  pour la formulation de 40% CV (P40) et le rapport de E/L = 0,5 montrent que le rôle de la réaction pouzzolanique dans l'augmentation de résistance en compression devient très important après 7 jours d'hydratation pour la formulation de P40-50.

## I.20. Détermination de l'énergie d'activation apparente selon (Tikalsky, Tepke, & Camisa 2003).

### I.20.1. Valeur de la résistance en compression ultime $R_{c,u}$ .

La valeur de  $R_{c,u}$ , utilisée dans la méthode de (Tikalsky et al. 2003), n'est pas considérée à long terme. Elle peut être déterminée à partir des résultats expérimentaux durant 28 jours d'essai (voir Tableau II-13).

Tableau II-13 : Valeur de résistance en compression ultime  $R_{c,u}$  pour différentes température de cure.

Formulation	$R_{c,u}$ (MPa) aux différentes températures de cure						
	10°C	20°C	40°C	60°C	Moyenne [MPa]	Ecart type [%]	Coefficient de variation
P0-25	68,9	69,2	66,9	72,3	69,3	3,17	4,6%
P0-50	48,2	45,2	41,4	43,7	44,6	6,38	14,3%
P40-25		67,8	63,9	62,7	64,8	4,15	6,4%
P40-50	27,5	34,1	38,0	41,6	35,4	17,44	49,3%

On peut voir que l'écart type pour la formulation P40-50 est très grand, ce qui signifie que pour un rapport E/L élevé, le suivi jusqu'à 28 jours n'est pas suffisant pour déterminer  $R_{c,u}$  car la contribution de l'activité pouzzolanique sur l'augmentation de résistance en compression est forcément en cours.

### I.20.2. Energie d'activation apparent $E_a$

A partir du seuil de percolation mécanique  $t_0$  présenté au Tableau II-10 et la valeur de  $R_{c,u}$  au Tableau II-13, on peut déterminer  $E_a$  selon la méthode de (Tikalsky et al. 2003) (équation **Eq. 38**), voir Tableau II-14.

	Température de cure	0% CV (P0, référence)		40% CV (P40)	
		E/C = 0,25	E/C = 0,50	E/L = 0,25	E/L = 0,50
Seuil mécanique en temps $t_0$ , [h]	10°C	20,0	19,2	-	24,8
	20°C	8,9	10,3	10,9	14,7
	40°C	6,1	5,1	6,3	6,6
	60°C	2,1	2,8	4,1	3,7
K, [jour <sup>-1</sup> ]	10°C	9,80	1,20	-	0,33
	20°C	10,45	1,39	3,11	0,42
	40°C	11,69	1,69	3,53	0,52
	60°C	13,66	1,93	3,96	0,67
Ea, [kJ.mol <sup>-1</sup> ]		<b>42,6</b>	<b>39,5</b>	<b>38,3</b>	<b>44,5</b>

 Tableau II-14 : Paramètres utilisés et valeurs de  $E_a$  pour les différentes formulations

La Figure II-25 reprend les courbes d'évolution de la résistance en compression  $R_c$  et la relation linéaire  $1/T \sim \ln(K)$  pour les formulations de 0% CV (P0) et 40% CV (P40), aux différentes températures de cure.

En pratique, on a vu que sur la même de pâte cimentaire, la valeur de l'énergie d'activation est différente et dépend de la méthode de détermination. Une comparaison entre les valeurs de  $E_a$  des trois méthodes : (Kada-Benameur et al. 2000), (Tikalsky et al. 2003) et (Poole 2007) est présentée sur la Figure II-26. On remarque que l'ordre de grandeur des énergies d'activation est le même quelle que soit la méthode. Cependant des différences apparaissent systématiquement en fonction des méthodes. La méthode de Kada-Benameur tend à surestimer les valeurs de  $E_a$  par rapport aux deux autres méthodes. Ceci montre la difficulté à déterminer ce paramètre pour les pâtes de ciment composées au sein desquelles plusieurs réactions simultanées ou successives ont lieu. Le concept de maturité appliqué à l'intégralité du mélange, en supposant un comportement macroscopique moyen de l'ensemble du même type que le comportement d'une pâte de ciment pur montre ainsi ses limites. L'étude des matériaux composés incluant du clinker pur et des phases réactives s'en trouve donc plus ardue.

Ceci présente donc une difficulté lorsqu'il s'agit de déterminer l'âge équivalent, ou maturité, d'un matériau cimentaire composé. En revanche, ceci peut être sans effet sur la simulation de l'évolution temporelle du degré d'hydratation ou de la chaleur dégagée en conditions isothermes. En effet, la fonction d'affinité chimique déterminée à partir des mesures de microcalorimétrie isotherme, bien que basée sur la valeur de l'énergie d'activation, compense les erreurs faites sur ce dernier paramètre. Une erreur ou une incertitude sur l'énergie d'activation entraîne une incertitude sur les valeurs de la fonction d'affinité chimique, mais cette erreur est sans conséquence sur la simulation de la cinétique globale en *conditions isothermes*. Cependant, dès lors que des simulations à température variable sont effectuées, l'incertitude sur  $E_a$  peut entraîner des écarts avec la réalité.

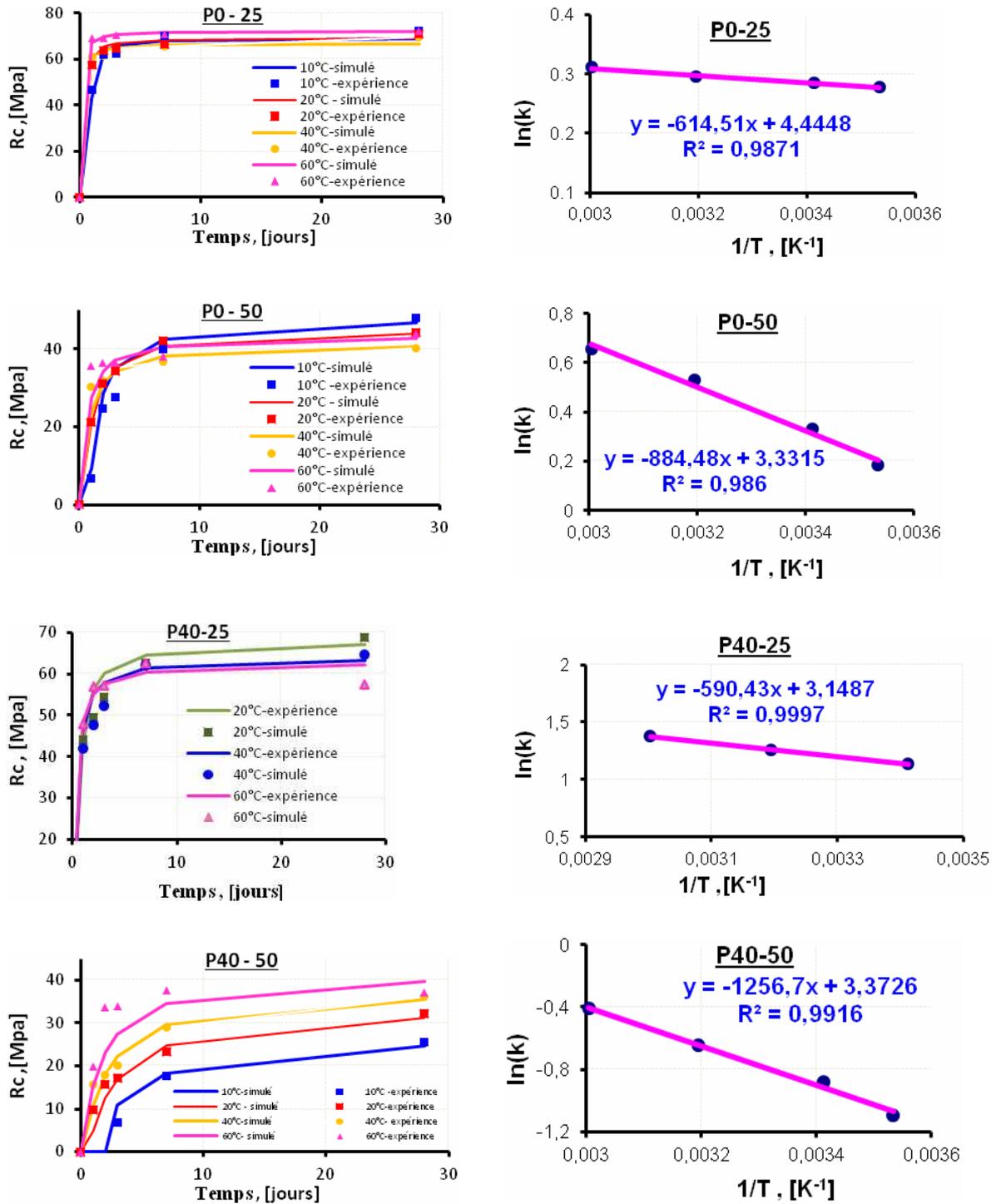


Figure II-25 : Evolution de Rc en fonction du temps et la relation linéaire 1/T-ln(K)

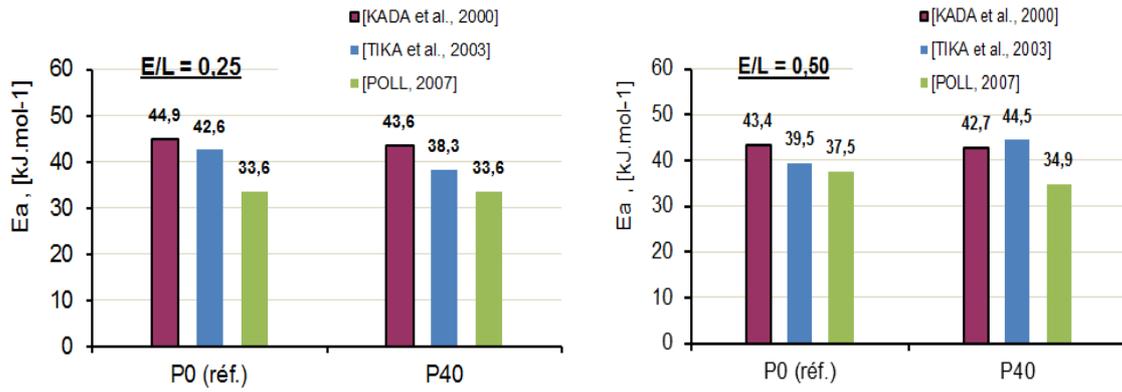


Figure II-26: Comparaison des valeurs de  $E_a$  évaluées par les deux méthodes de mesure : microcalorimétrie isotherme et résistance en compression isotherme.

### I.21. Comparaison des résultats de différentes méthodes

Avec un taux de remplacement du ciment par les cendres volantes jusqu'à 40%, la Figure II-26 montre que en général, l'influence du rapport E/L et de la teneur en cendres volantes sur la valeur de l'énergie d'activation apparente n'est pas sensible. Une valeur moyenne de résultats obtenus par les trois méthodes est présentée dans le Tableau II-15.

	<u>E/L = 0,25</u>		<u>E/L = 0,50</u>	
	P0-25	P40-25	P0-50	P40-50
[KADA et al., 2000]	44,9	43,6	43,4	42,7
[TIKA et al., 2003]	42,6	38,3	39,5	44,5
[POLE, 2000].	33,6	33,6	37,5	34,9
$E_a$ en moyenne, [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	<b>40,4</b>	<b>38,5</b>	<b>40,1</b>	<b>40,7</b>
Ecart type, [%]	14,8	13,0	7,5	12,5
Coefficient de variation	36,6%	33,7%	18,7%	30,7%

Tableau II-15 : Récapitulation des résultats de  $E_a$  obtenus à partir des trois méthodes.

## Conclusion

A partir de l'exploitation des résultats expérimentaux, on a mis en évidence le rôle de la fraction de cendres volantes dans le processus d'hydratation du mélange. En plus, l'effet de la teneur en cendres volantes sur la valeur des paramètres de modèle thermochimique ( $E_a$  et  $\tilde{A}$ ) a été montré.

Associer le résultat de mesure de la résistance mécanique ( $R_c$ ,  $R_t$ ) à la teneur en CH dans la pâte cimentaire, donc le rôle de la réaction pouzzolanique sur l'évolution de l'augmentation de résistance mécanique de la pâte cimentaire composée a été soulevé.

Une comparaison des résultats de  $E_a$  estimés par les différents modèles a été effectuée dans ce chapitre.



## CHAPITRE III - MODELISATION D'HYDRATATION DE LA PATE CIMENTAIRE

---

*Ce chapitre est dédié à la prédiction du processus d'hydratation de la pâte cimentaire à base de cendres volantes. L'application de divers modèles sur les évolutions temporelles du degré d'hydratation du mélange permet d'en déduire les caractéristiques hydrauliques, les caractéristiques microstructurelles du matériau étudié et les paramètres des modèles thermochimiques appliqués aux pâtes de ciment composées. Les modèles utilisés (Lacarrière 2007), (Meinhard & Lackner 2008) et (Baert et al. 2010) mettent en évidence les avantages du modèle thermochimique sur l'estimation de ces caractéristiques.*

*On montre également que pour des taux de remplacement du ciment par les cendres volantes ou les hautes températures des couplages importants entre l'hydratation du ciment et la réaction pouzzolanique deviennent importants. Ainsi, les modèles découplant ces différents effets montrent ici leurs limites et incitent à privilégier les modèles tenant compte de ces couplages.*

---

## **Introduction**

Le processus d'hydratation d'un matériau cimentaire est un résultat global qui dépend de plusieurs facteurs : constitution du matériau, rapport des différents constituants... Comprendre le processus d'hydratation d'un matériau nécessite d'étudier ses évolutions au cours du temps, principalement au jeune âge. Ceci permet de comprendre l'influence :

- ✓ des conditions initiales du matériau en termes de température, voire d'humidité (ces paramètres sont liés aux conditions environnementales)
- ✓ de la composition du matériau étudié.

Ces influences se traduisent par des différences sur :

- ✓ La cinétique d'hydratation du matériau
- ✓ L'évolution de la microstructure du matériau

La prise en compte de ces divers facteurs a mené différents chercheurs [(Lacarrière 2007), (Meinhard & Lackner 2008) et (Baert et al. 2010)] à proposer des modèles pour décrire le processus d'hydratation. Ils sont basés sur la libération de la chaleur d'hydratation du matériau cimentaire, intégrant des additions minérales. Ces modèles nécessitent la détermination de paramètres qui permettent de représenter au mieux les évolutions du matériau au jeune âge citées plus haut.

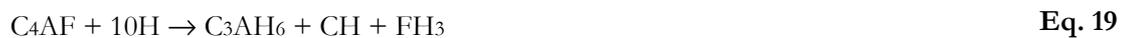
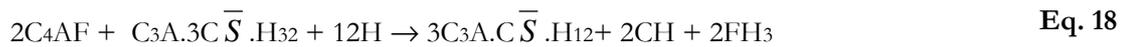
Dans le cadre de cette thèse, ces modèles sont appliqués aux matériaux cimentaires intégrant des cendres volantes afin de déterminer ces paramètres.

## **Principes de l'hydratation multiphasique**

### **I.1. Rappel des réactions d'hydratation retenues**

Dans cette étude, les réactions chimiques entre les matériaux anhydres et l'eau que l'on va prendre en compte pour modéliser le processus d'hydratation des matériaux étudiés, sont récapitulées dans le Tableau III-1 ci-dessous :

*Pour les constituants principaux du clinker*



*Pour les constituants principaux des cendres volantes*




---

Tableau III-1 : Récapitulation des réactions d'hydratation prises en compte

## I.2. Propriétés physiques des constituants de la pâte cimentaire

Les valeurs des propriétés physiques des constituants chimiques du matériau cimentaire sont à la base de la détermination de l'évolution microstructurale du matériau. Elles sont rappelées dans le Tableau III-2 :

Constituants	Masse molaire Mmol [g.mol <sup>-1</sup> ]	Densité $\rho$ [g.cm <sup>-3</sup> ]	Volume molaire Vmol [cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> ]	Références
<b>Clinker</b>				
C <sub>3</sub> S	228,33	3,120	73,18	
C <sub>2</sub> S	172,25	3,326	51,79	
C <sub>3</sub> A	270,20	3,060	88,30	(Brouwers 2005)
C <sub>4</sub> AF	485,97	3,730	130,29	
$\overline{C_3S}_{H_{0,5}}$	145,15	2,733	53,11	
$\overline{C_3S}_{H_2}$	172,18	2,31	74,54	
<b>Produits hydratés</b>				
C <sub>1,7</sub> SH <sub>4</sub>	217,08	2,01	108,00	
C <sub>1,1</sub> SH <sub>3,9</sub>	191,97	1,89	101,80	(D. Bentz 1997)
$\overline{C_3A.3C}_H.H_{32}$	1308,30	1,78	735,00	
$\overline{C_3A.C}_H.H_{12}$	632,26	2,02	313,00	
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	378,00	2,52	150,00	(Mindess & Young 1981)
FH <sub>3</sub>	209,4	3,00	69,80	
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub>	418,37	1,94	216,10	(Brouwers 2005)
CH	74,10	2,24	33,05	
<b>Autres</b>				
H	18,02	1	18,02	(Brouwers 2005)
S	60,09	2,23	27,00	(D. Bentz 1997)
A	101,96	3,97	25,68	-
F	159,69	5,24	30,48	<a href="http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_fer%28III%29">http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_fer%28III%29</a>
C	56,07	3,35	16,74	<a href="http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_calcium">http://fr.wikipedia.org/wiki/Oxyde_de_calcium</a>

Tableau III-2 : *Propriétés physiques des constituants de matériau cimentaire.*

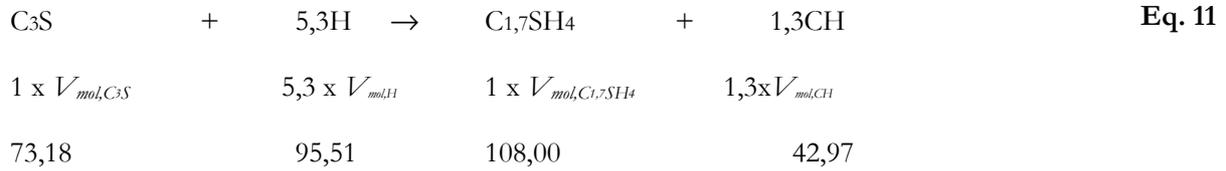
### I.3. Principes de détermination des fractions volumiques des phases

Lors de l'hydratation des matériaux cimentaires, différents composants réagissent, menant à la formation de produits hydratés. Ces différentes transformations au sein du matériau ne se font pas à volume constant. En effet, il y a une différence entre la somme des volumes d'anhydres et d'hydrates formés. L'évolution de ces volumes dépend de plusieurs paramètres : conditions ambiantes, composants du matériau utilisés...

Connaissant la stœchiométrie et la cinétique des réactions chimiques, il est possible de déterminer la variation volumique temporelle (ou plutôt en cours d'hydratation) des différentes phases constituant la

pâte cimentaire. Cette méthode a été largement appliquée par (Bernard et al. 2003), (Lacarrière 2007), (Meinhard & Lackner 2008) ...

On présente ci-dessous un exemple de calcul sur l'**Eq. 11**, montrant la différence entre les volumes des réactifs et les volumes des produits.



On peut alors calculer la différence de volume absolu entre les réactifs et les produits. Cette différence de volume correspond à un volume d'air formé, noté  $V_{\text{air}}$  pour chaque mole de  $\text{C}_3\text{S}$  ayant réagi complètement lors de cette réaction :

$$\begin{aligned}
 V_{\text{air,C}_3\text{S}} &= \left( \sum V_{\text{réactif}} + V_{\text{eau}} \right) - \sum V_{\text{hydraté}} && \text{Eq. 106} \\
 &= (73,18 + 95,51) - (108,00 + 42,97) \\
 &= 17,73 \text{ cm}^3/\text{mol C}_3\text{S} = 0,24 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ C}_3\text{S}
 \end{aligned}$$

On définit également le rapport volumique  $R_i$  entre le volume d'hydrates formés et le volume d'anhydres (ici  $\text{C}_3\text{S}$ ) en supposant l'hydratation complète d'une mole de  $\text{C}_3\text{S}$  (**Eq. 107**).

$$R_{i,\text{C}_3\text{S}} = \frac{\sum V_{\text{hydraté}}}{\sum V_{\text{anhydre}}} = (108,00 + 42,97) / 73,18 = 2,06 \quad \text{Eq. 107}$$

La demande en eau ( $V_{\text{eau,i}}$ ) pour hydrater complètement une mole de  $\text{C}_3\text{S}$  est définie dans l'équation (**Eq. 108**):

$$V_{\text{eau,C}_3\text{S}} = \frac{95,51}{1} = 95,51 \text{ cm}^3/\text{mol C}_3\text{S} = 1,31 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ C}_3\text{S} \quad \text{Eq. 108}$$

De plus, le volume de CH formé pour hydrater complètement une mole de  $\text{C}_3\text{S}$  est donné par l'équation (**Eq. 109**):

$$V_{\text{CH,C}_3\text{S}} = 42,97 / 1 = 42,97 \text{ cm}^3/\text{mol C}_3\text{S} = 0,59 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ C}_3\text{S} \quad \text{Eq. 109}$$

Les résultats de calcul des paramètres :  $V_{\text{CH}}$ ,  $V_{\text{eau}}$ ,  $V_{\text{air}}$ ,  $R_i$ , pour les compositions de matériau étudié, peuvent être trouvés dans le Tableau III-3. Dans ce tableau, on rappelle les paramètres déterminés par le calcul et la réaction chimique prise en compte pour l'évaluation de ces paramètres, c'est pourquoi chaque hydrate peut apparaître plusieurs fois dans le tableau en fonction de la réaction chimique dans laquelle il intervient.

Tableau III-3 : *Récapitulation des paramètres de variation volumique des phases dans la pâte cimentaire en cours d'hydratation.*

<i>Anhydre - Hydrate</i>	<i>Expression</i>	<i>Rapport volumique</i> $R_i$	<i>Volume d'air,</i> $V_{air,i} (cm^3/mol)$	<i>Demande en eau</i> $V_{eau,i} (cm^3/mol)$	<i>CH</i> $V_{CH,i} (cm^3/mol)$
<b><i>Hydratation du clinker</i></b>					
$\overline{C}S H_{0,5}$	I.9	1,42	5,60	27,03	-
C <sub>3</sub> S	1.10	2,06	17,73	95,51	+ 42,97
C <sub>2</sub> S	1.11	2,19	15,88	77,49	+ 9,92
C <sub>3</sub> A	1.13	1,70	46,42	108,12	-
C <sub>3</sub> A	1.14	2,36	45,44	468,52	-
C <sub>3</sub> A	1.15	1,03	21,89	36,04	-
C <sub>4</sub> AF	1.16	2,32	71,71	540,60	+ 33,05
C <sub>4</sub> AF	1.17	1,12	48,61	108,12	+ 33,05
C <sub>4</sub> AF	1.18	1,83	72,69	180,20	+ 33,05
<b><i>Activité pouzzolanique</i></b>					
C <sub>1,1</sub> SH <sub>3,9</sub> *	I.19	1,60	12,63	50,46	- 36,36
S			(0,21)	(0,84)	(- 0,61)
C <sub>2</sub> ASH <sub>8</sub> *	I.20	1,82	10,80	108,12	- 66,10
A + S			(0,06)	(0,67)	(- 0,41)
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> *	I.21	1,20	28,89	54,06	(-) 99,15
A			(0,28)	(0,53)	(- 0,98)
CH*	I-22	1,97	1,71	18,02	+ 33,05
C			(0,03)	(0,32)	(+ 0,59)

+ : quantité de CH formée.

- : quantité de CH consommée

\* : produit hydraté par l'activité pouzzolanique.

( ) : les valeurs entre parenthèses correspondent à l'hydratation complète de 1 gramme de composant anhydre de cendres volantes.

Ces grandeurs déterminées à partir des coefficients stoechiométriques des différentes réactions « microscopiques » ont des effets sur le liant pris dans sa globalité. En prenant en compte la contribution

de chacune de ces réactions, il est donc possible d'évaluer ces mêmes paramètres pour l'ensemble de la pâte cimentaire. La moyenne des paramètres de variation volumique peut être déterminée à partir des fractions volumiques de chaque composant  $i$  :

$$\bar{X}_i = \sum x_i \cdot f_{v,i} \quad \text{Eq. 110}$$

Avec

$x_i$  : Paramètre de variation volumique de la composition  $i$  du ciment ou de cendres volantes (Ex. : C3S de ciment, A de cendres volantes).

$\bar{X}_i = \{ \bar{R}_i; \bar{V}_{air}; \bar{V}_{eau}; \bar{V}_{CH} \}$ , est la moyenne de paramètres de variation volumique pour le composant  $i$  de liant.

$f_{v,i}$  : Fraction volumique du composant  $i$  dans le liant.

Le rôle des paramètres  $\bar{X}_i$  est très important sur la prédiction de l'évolution microstructurale du liant. Par conséquent, afin de prédire l'évolution de la microstructure de la pâte cimentaire, il faut définir les valeurs moyennes de  $\bar{X}_i$  pour chaque composant du liant. Le Tableau III-4 présente une récapitulation des moyennes de paramètres de variation volumique pour le ciment et les cendres volantes. On rappelle que  $\bar{R}_i$  et  $\bar{V}_{eau}$  sont déterminés selon le modèle de (Lacarrière 2007) sur les cendres volantes.

Tableau III-4 : Moyenne des paramètres de variation volumique pour le ciment et les cendres volantes.

Composant	Paramètres		
	$\bar{R}_i$	$\bar{V}_{air}$ , [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	$\bar{V}_{eau}$ , [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]
Ciment	1,76 à 1,86	0,217 à 0,254	1,00 à 1,68
Cendres volantes	1,19 à 1,33	0,15 à 0,36	0,90 à 0,92

Les valeurs maximale et minimale de  $\bar{X}_i$ , présentées dans le Tableau III-4, sont déterminées à partir des réactions d'hydratation présentées dans le Tableau III-1, en considérant 1cm<sup>3</sup> de liant et une hydratation complète des grains anhydres.

Le choix des valeurs des paramètres  $\bar{X}_i$  dépend des caractéristiques du modèle utilisé. En pratique,  $\bar{X}_i$  est obtenu à partir d'un ajustement à partir de résultats expérimentaux.

## Modèles de prédiction de la cinétique d'hydratation multiphasique

Comme précédemment mentionné, en s'appuyant sur le fait que les matériaux cimentaires dégagent une chaleur d'hydratation, notamment les pâtes cimentaires composées (ciment et additions minérales), plusieurs chercheurs ont proposé des modèles de prédiction du processus d'hydratation. La répartition de la chaleur d'hydratation dégagée entre différentes sources, est une spécificité du modèle multiphasique. Ci-dessous on présente quelques modèles qui peuvent être appliqués aux pâtes cimentaires composées. Il s'agit des modèles de :

- Buffo-Lacarrière (Lacarrière 2007)
- Meinhard (Meinhard & Lackner 2008)
- Baert (Baert et al. 2010)

Dans cette étude, les paramètres des modèles sont déterminés à l'aide d'ajustements sur les résultats expérimentaux obtenus par la méthode de microcalorimétrie isotherme (déjà présentée au chapitre III). Les formulations étudiées dans cette partie sont les mêmes que celles qui ont été étudiées dans le chapitre II. On restreint ici l'étude à une seule température de cure, qui est la température de référence de 20°C.

Le degré d'hydratation est ici défini comme le rapport entre la chaleur d'hydratation cumulée dégagée par les différentes réactions  $Q(t)$  et la chaleur d'hydratation totale dégagée lors de l'hydratation complète  $Q_{mf}$ , (voir à l'équation **Eq. 5**).

#### **I.4. Modèle de (Lacarrière 2007)**

Dans ce modèle, en s'appuyant sur la loi d'Arrhenius, l'affinité chimique de la réaction d'hydratation pour chaque composant peut être déterminée à partir de trois paramètres indépendants :

- l'activation chimique
- l'accessibilité de l'eau aux anhydres
- l'atténuation de réactions secondaires (pour les additions minérales).

Les détails de ce modèle ont été présentés au chapitre II. Dans cette partie, on a déterminé les paramètres du modèle  $A$ ,  $B$  et  $n$ , pour le ciment et les cendres volantes, en effectuant un ajustement des résultats du modèle sur les résultats expérimentaux. On a choisi de minimiser l'écart entre le degré d'hydratation calculé et mesuré. Les résultats de ces calculs sont présentés sur la Figure III-1, où l'on peut voir les données expérimentales en pointillés et les résultats du modèle en trait plein.

En considérant la valeur d'énergie d'activation  $E_{a,cim}$  pour le ciment donnée dans le Tableau II-15, et  $E_{a,ven} = 50$  kJ/mol pour les cendres volantes (Tableau I-8), les paramètres du modèle d'hydratation, pour chaque composant, ont été regroupés dans le

Tableau III-5 ci-dessous :

Tableau III-5 : *Récapitulation des paramètres du modèle* (Lacarrière 2007) à  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

Paramètre	<i><math>E/L = 0,25</math></i>			<i><math>E/L = 0,50</math></i>		
	<u>Ciment</u>	<u>Cendres volantes</u>		<u>Ciment</u>	<u>Cendres volantes</u>	
		<i>P40-25</i>	<i>P80-25</i>		<i>P40-50</i>	<i>P80-50</i>
A	$3,0 \times 10^6$	$9,0 \times 10^{10}$	$5,0 \times 10^{11}$	$3,5 \times 10^5$	$7,0 \times 10^{19}$	$5,0 \times 10^7$
B	6,19	8,40	11,90	4,67	21,50	3,80
n	0,232	0,204	0,030	0,249	0,250	1,10
$E_a$ , [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	40,4	50,0		40,1	50,0	

Sur ce modèle, la cinétique d'hydratation de la fraction de ciment est la même dans les deux cas. En effet, comme on l'a vu dans le chapitre I, la détermination des paramètres du modèle doit être réalisée en deux étapes : sur la pâte de ciment pure puis sur la pâte de ciment avec additions minérales. Les paramètres cinétiques liés à l'hydratation de la fraction cimentaire sont donc supposés identiques quel que soit le taux de remplacement du ciment par les cendres volantes. Ceci est dû au fait que ce modèle ne tient pas compte d'un éventuel effet de la présence des cendres volantes sur la cinétique de prise du ciment. Les cinétiques sont donc découplées. Les évolutions temporelles du degré d'hydratation déterminées à partir du modèle pour les différentes formulations étudiées sont présentées sur la Figure III-1. On remarque que la prédiction par ce modèle est correcte dans le sens où elle permet de retrouver l'ordre de grandeur de la chaleur dégagée. On note toutefois un décalage temporel dans les évolutions pour les différents taux de remplacement et pour les deux rapports E/L étudiés. Le décalage observé est de l'ordre de plusieurs heures quelle que soit la formulation. On remarque de plus que le modèle, appliqué à la pâte de ciment pure ne permet pas de retrouver parfaitement la cinétique. Ceci peut être dû :

- à un défaut du modèle
- à la méthode d'adaptation du modèle par la méthode des moindres carrés sur les données expérimentales qui privilégie les fortes valeurs du degré d'hydratation (l'ordre de grandeur du degré d'hydratation est correct). Ceci pourrait expliquer pourquoi le modèle est très efficace sur la valeur finale du degré d'hydratation. Cependant, une meilleure adaptation des courbes privilégiant la première partie de la cinétique mènerait à une surestimation du degré d'hydratation final.

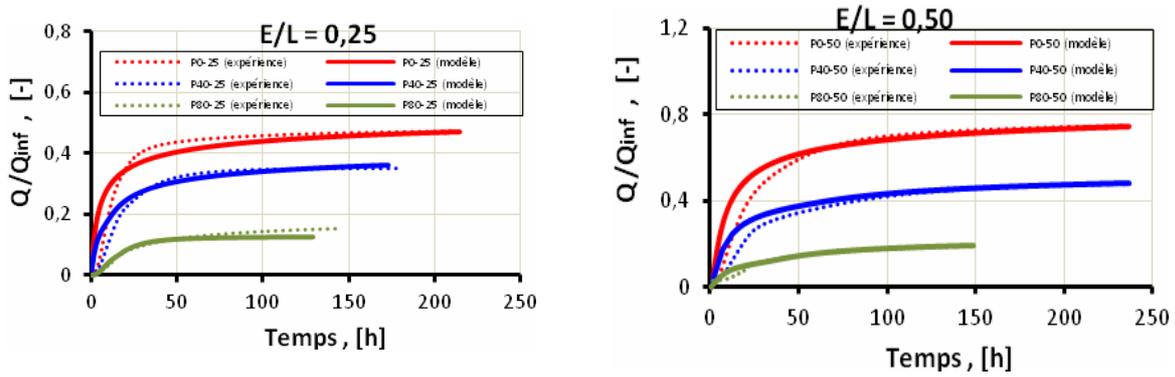


Figure III-1 : Degré d'hydratation de pâtes cimentaires en fonction du temps,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , modèle de (Lacarrière 2007).

### I.5. Modèle de (Meinhard & Lackner 2008)

De la même manière, pour le modèle de (Meinhard & Lackner 2008), la chaleur d'hydratation dégagée par la pâte cimentaire se divise en deux sources :

- la fraction de ciment
- les additions minérales.

Ce modèle ne tient pas compte des effets d'interaction entre les deux composants du liant composé sur la cinétique d'hydratation.

#### I.5.1. Estimation des paramètres de cinétique d'hydratation des constituants du ciment étudié.

Les paramètres de ce modèle pour les quatre principaux constituants du clinker sont déduits de (Bernard et al. 2003) et (Meinhard & Lackner 2008). Alors que le paramètre de seuil de degré d'hydratation ( $\alpha^*$ ), pour chaque constituant du clinker, est déduit de l'ajustement sur les résultats expérimentaux, de même que les paramètres  $\kappa$  et  $\tau$  pour les cendres volantes. L'ajustement se fait par minimisation de l'écart absolu entre les données expérimentales et les résultats fournis par le modèle. La fonction ajustée est le degré d'hydratation du mélange, déduit de la quantité de chaleur dégagée, et les paramètres d'ajustement sont :  $\alpha^*$ ,  $\kappa_{CV}$  et  $\tau_{CV}$ . Les résultats de ces ajustements pour les formulations conservées à une température de  $20^{\circ}\text{C}$  sont présentés sur la Figure III-2.

Le Tableau III-6 récapitule, quant à lui, les autres paramètres du modèle, dont les valeurs sont issues de la littérature, pour les quatre principaux constituants du clinker.

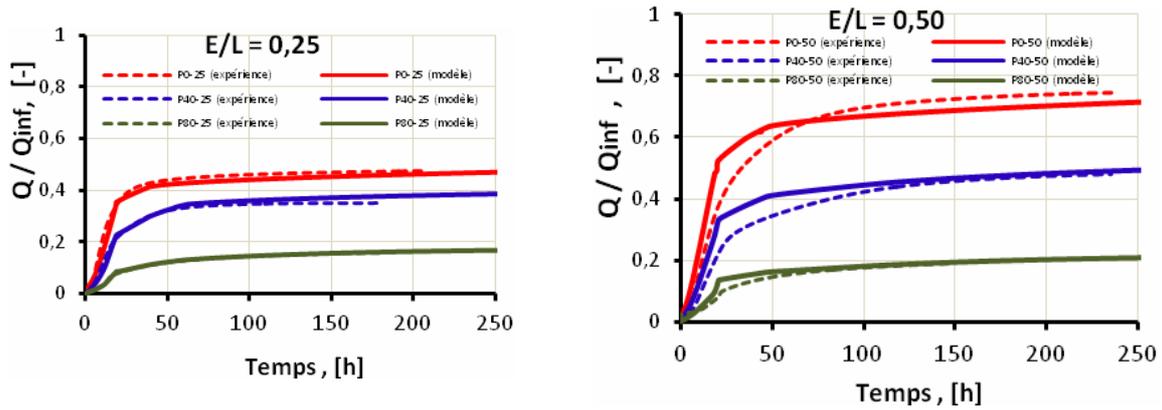


Figure III-2 : Evolution temporelle de degré d'hydratation des formulations,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , modèle de (Meinhard & Lackner 2008).

Tableau III-6 : Paramètres de la cinétique d'hydratation sur quatre principaux constituants de clinker, à  $T=20^{\circ}\text{C}$  (modèle de (MEINHARD, et al., 2008)).

Paramètres	<u>Constituants du clinker</u>							
	<u><math>E/C = 0,25</math></u>				<u><math>E/C = 0,50</math></u>			
	C3S	C2S	C3A	C4AF	C3S	C2S	C3A	C4AF
$\alpha_s$ , [-]	0,02	0,00	0,04	0,40	0,02	0,00	0,04	0,40
$\tau(20^{\circ}\text{C})$ , [h]	14,5	73,0	60,0	29,0	11,9	60,9	49,2	21,4
$t_0(20^{\circ}\text{C})$ , [h]	0,29	0	2,40	11,60	0,24	0	1,97	8,56
$\kappa$ , [-]	1,89	1,15	1,17	2,50	1,72	0,96	1,00	2,30
$D$ , [ $\text{cm}^2/\text{h}$ ]	$2,00 \cdot 10^{-13}$	$6,64 \cdot 10^{-15}$	$2,64 \cdot 10^{-12}$	$2,00 \cdot 10^{-13}$	$3,00 \cdot 10^{-12}$	$6,64 \cdot 10^{-15}$	$2,64 \cdot 10^{-12}$	$9,00 \cdot 10^{-12}$
$\alpha^*$ , [-]	0,40				0,60			

### I.5.2. Estimation des paramètres de cinétique d'hydratation pour les cendres volantes.

On considère que toutes les réactions chimiques des constituants de cendres volantes sont uniques et que la cinétique d'hydratation peut être divisée en trois périodes :

- première période : la formation des productions d'alumine
- deuxième période : nucléation/croissance et formation des produits de C-A-S-H

- troisième période : diffusion et formation des produits de C-A-S-H.

Comme la fraction de ciment, les paramètres du modèle sur la fraction de cendres volantes ont été déduits de l'ajustement à partir des données expérimentales de microcalorimétrie isotherme (voir Figure III-2). Ils sont regroupés dans la Tableau III-7 ci-dessous :

Tableau III-7 : Paramètres de cinétique d'hydratation de la fraction de cendres volantes étudiées, à  $T=20^{\circ}\text{C}$  (modèle de (Meinhard & Lackner 2008)).

Paramètres	Périodes de la cinétique					
	<u>E/L = 0,25</u>			<u>E/L = 0,50</u>		
	Produits d'alumine	C-A-S-H accélération	C-A-S-H diffusion	Produits d'alumine	C-A-S-H accélération	C-A-S-H diffusion
$\alpha_0, [-]$	0	0	0	0	0	0
Début à	$\alpha_{\text{cim}} = 0,40$	$\alpha_{\text{Al}} = 0,85$	$\alpha_{\text{CASH}}=0,70$	$\alpha_{\text{cim}} = 0,40$	$\alpha_{\text{Al}} = 0,85$	$\alpha_{\text{CASH}}=0,82$
Fin à	$\alpha_{\text{cim}} = 0,85$	$\alpha_{\text{CASH}}= 0,70$	-	$\alpha_{\text{cim}} = 0,85$	$\alpha_{\text{CASH}}=0,82$	-
$\pi(20^{\circ}\text{C}), [\text{h}]$	3,0	30	90	0,8	35	95
$\kappa, [-]$	1,9	1,3	-	14,9	2,4	-
$Q_{\text{cen,inf}}, [\text{J/g}]$ (pour 40%CV)	44	120	12	47	40	26
$Q_{\text{cen,inf}}, [\text{J/g}]$ (pour 80% CV)	14	29	22	28	16	12
Borne de temps, [h]	10 à 18	18 à 62	après 62	9 à 21	21 à 125	après 125
$\alpha'_{\text{cen,inf}}, [\text{h}^{-1}]$	10 <sup>-8</sup>					

La valeur  $\alpha'_{\text{cen,inf}} = \left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{\infty}$  présentée au Tableau III-7 est comme une hypothèse de calcul.

Dans ce modèle, la cinétique d'hydratation de la fraction cimentaire est indépendante de la présence de cendres volantes. Par conséquent, la contribution des cendres volantes au dégagement de chaleur est calculée comme la différence entre la quantité de chaleur totale dégagée par le mélange et la quantité de chaleur dégagée par la fraction cimentaire seule, **Eq. 111** .

$$Q_{\text{cen}}(t) = Q_{\text{tot}}(t) - Q_{\text{cim}}(t) \quad \text{Eq. 111}$$

Avec

$Q_{\text{cen}}(t)$ ,  $Q_{\text{cim}}(t)$ : Chaleur d'hydratation dégagée par les cendres volantes et le ciment,

respectivement, [j.g<sup>-1</sup>]

$Q_{tot}(t)$  : Chaleur d'hydratation dégagée par l'ensemble du mélange, [j.g<sup>-1</sup>]

Une comparaison de l'évolution temporelle du degré d'hydratation  $\left(\frac{Q_{cen}}{Q_{inf,cen}}\right)$ , de la vitesse de degré d'hydratation  $\left(\frac{Q'_{cen}}{Q_{inf,cen}}\right)$  sur la fraction de cendres volantes dans la pâte cimentaire composée 40% CV (P40) et 80% CV (P80), est présentée à la Figure III-3 et la Figure III-4, respectivement, en considérant une valeur de  $Q_{inf,cen}$  pour les cendres volantes utilisées de 560 J/g (Waller 2000)

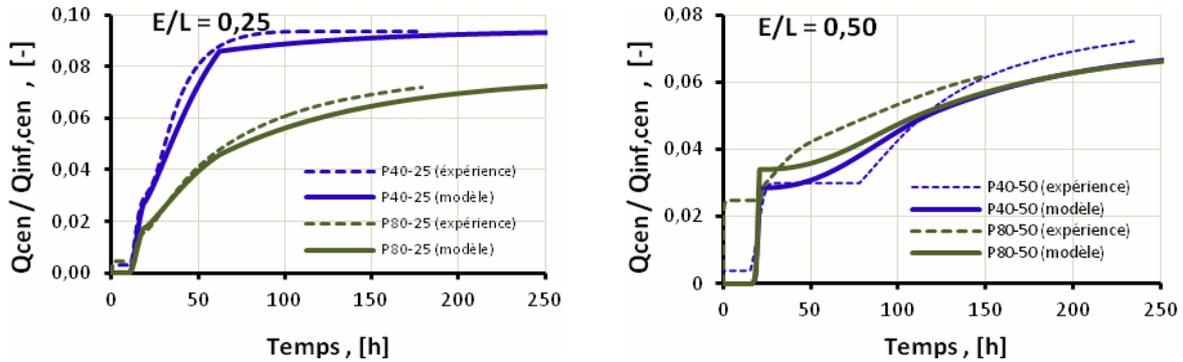
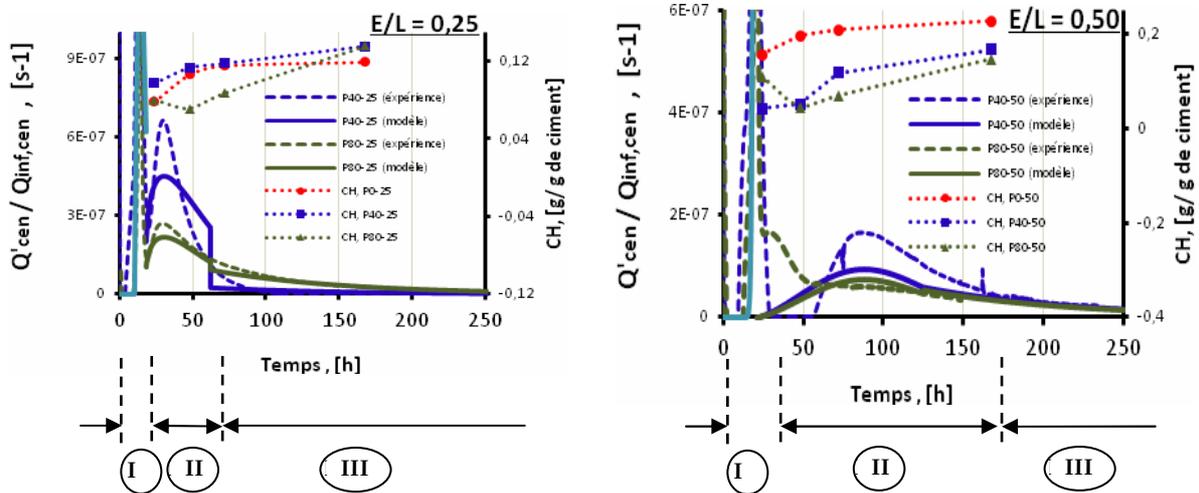


Figure III-3 : Evolution de l'hydratation de la fraction de cendres volantes dans la pâte cimentaire composée,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , modèle de (Meinhard & Lackner 2008).



I, II, III : Périodes de la cinétique d'hydratation des cendres volantes.

Figure III-4 : Cinétique d'hydratation de la fraction de cendres volante,  $T=20^{\circ}\text{C}$ , modèle de (Meinhard & Lackner 2008).

Les seuils de temps correspondant à la période d'accélération (deuxième période), sont présentés dans le Tableau III-8 ci-dessous :

Tableau III-8 : *Seuils de temps pour la cinétique d'hydratation des cendres volantes, T=20°C.*

	Seuils à la période de CASH	
	Commencé après [h]	Terminé après [h]
E/L = 0,25	10,2	62,2
E/L = 0,50	9,0	125,0

Les données présentées dans le Tableau III-8 montrent qu'après 3 jours d'hydratation, l'activité pouzzolanique de cendres volantes devient faible pour toutes les formulations. Ce point est confirmé par les résultats expérimentaux obtenus par ATG, c'est-à-dire que la teneur en portlandite (CH) est généralement supérieure à 7 jours qu'à 3 jours.

D'ailleurs, les seuils de temps correspondant *au début* de la période d'accélération des réactions (période II) ont les mêmes valeurs quelles que soient les formulations étudiées et sont de surcroît inférieurs à 24h. La durée de cette période dépend de la teneur en eau dans la pâte (rapport E/L) : elle finit à environ 3 jours d'hydratation pour le cas E/L = 0,25 et environ 7 jours pour le cas E/L = 0,50, ceci est concordant avec les résultats de (Meinhard & Lackner 2008).

On note que, pour le cas E/L = 0,25, il y a une diminution de l'activité pouzzolanique très rapide pour la formulation P40 (40% CV) à la fin de cette période, alors que cette diminution est plus lente et régulière pour la formulation P80 (80% CV). Une diminution régulière est aussi à remarquer pour le cas E/L = 0,50 pour toutes les formulations.

## I.6. Modèle de (Baert et al. 2010)

Comme les modèles d'hydratation multiphasiques présentés dans les sections précédentes, la prédiction du processus d'hydratation d'une pâte cimentaire composée, selon modèle de (Baert et al. 2010), s'appuie sur la contribution de deux sources à la chaleur d'hydratation : ciment et cendres volantes. Cependant et contrairement aux deux modèles précédents, ce modèle prend en compte l'interaction entre le ciment et les cendres volantes. Il suppose donc un effet de la présence de cendres volantes sur la cinétique d'hydratation de la fraction cimentaire dans le liant composé. Les points essentiels du modèle sont présentés au chapitre I. Des trois modèles évoqués, il est le seul à proposer un couplage entre les cinétiques du ciment et des cendres volantes par l'intermédiaire de facteurs correctifs agissant sur les paramètres cinétiques des différentes phases du clinker.

### I.6.1. Estimation des paramètres de la cinétique d'hydratation des constituants du clinker pour les formulations à 0% CV (P0)

Les paramètres de cinétique d'hydratation pour les quatre principaux constituants du clinker sont déterminées à partir de (Baert et al. 2010) et de (Lothenbach & Winnefeld 2006). Le Tableau III-9

présente les valeurs de ces paramètres, qui s'appliquent seulement sur la pâte de ciment pure (0% CV ou P0).

Tableau III-9: Paramètres introduits dans le modèle pour la pâte de ciment pure (P0), T=20°C.

Paramètres	Constituants du clinker							
	<u>E/C = 0,25</u>				<u>E/C = 0,50</u>			
	C3S	C2S	C3A	C4AF	C3S	C2S	C3A	C4AF
$K_1$	0,019	0,021	0,083	0,015	0,025	0,042	0,021	0,015
$n$	1,429	1,0	1,176	1,429	1,429	1,0	1,176	1,429
$K_2$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$
$t_0$ [h]	0,02	0,00	0,04	0,00	0,02	0,00	0,04	0,00

### I.6.2. Estimation des paramètres de la cinétique d'hydratation des constituants de la pâte cimentaire composée.

Pour les formulations de pâte cimentaire composée : 40% CV (P40) et 80% CV (P80), les paramètres du modèle pour les quatre principaux constituants du clinker et pour les cendres volantes, sont présentés dans le Tableau III-10 et le

Tableau III-11.

Le paramètre  $t_0$  (temps d'induction des anhydres) est déterminé selon (Bernard et al. 2003) pour les quatre principaux constituants du clinker, ou déduit des résultats expérimentaux (de microcalorimétrie isotherme) pour les cendres volantes.

Tableau III-10 : Récapitulation des paramètres du modèle pour les formulations de 40% CV (P40), T=20°C.

Paramètres	Composants du liant composé (P40)									
	<u>E/L = 0,25</u>					<u>E/L = 0,50</u>				
	C3S	C2S	C3A	C4AF	CV	C3S	C2S	C3A	C4AF	CV
$K_1$	0,01936	0,02119	0,08369	0,01578	0,0009	0,02532	0,04199	0,02115	0,01574	0,0008
$N$	1,701	1,272	1,448	1,701	0,680	1,701	1,272	1,448	1,701	0,680
$K_2$	$2,9 \times 10^{-3}$	$2, \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-3}$	-	$1,0 \times 10^{-2}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-2}$	$9,7 \times 10^{-3}$	-
$K_3$					$1 \times 10^{-8}$					$1 \times 10^{-6}$
$k$					0,41					0,12
$t_0$ [h]	0,29	0,0	2,40	11,60	15,0	0,24	0,0	1,97	8,56	19,4

Tableau III-11 : Récapitulation des paramètres du modèle pour les formulations de 80% CV (P80),  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

Paramètres	Composants du liant composé (P80)									
	$E/L = 0,25$					$E/L = 0,50$				
	C3S	C2S	C3A	C4AF	CV	C3S	C2S	C3A	C4AF	CV
$K_1$	0,01906	0,02089	0,08339	0,01547	0,00007	0,02507	0,04174	0,02091	0,01549	0,00009
$N$	1,949	1,520	1,697	1,949	0,650	1,973	1,544	1,721	1,973	0,680
$K_2$	2,9 $\times 10^{-3}$	2,5 $\times 10^{-4}$	4,2 $\times 10^{-2}$	9,7 $\times 10^{-3}$	-	1,0 $\times 10^{-2}$	2,5 $\times 10^{-3}$	4,6 $\times 10^{-2}$	1,3 $\times 10^{-2}$	-
$K_3$					$1 \times 10^{-6}$					$2 \times 10^{-6}$
$k$					0,41					0,12
$t_0$ [h]	0,29	0,0	2,40	11,60	15,0	0,24	0,0	1,97	8,56	19,4

Les paramètres du modèle présentés des tableaux Tableau III-10 et Tableau III-11, pour la fraction de cendres volantes, sont déterminés par un ajustement à partir des données expérimentales de microcalorimétrie isotherme.

D'après ce modèle, la valeur  $k$  peut être considérée comme une caractéristique du type de cendres volantes utilisées (BAERT, et al., 2010). La différence observée sur la valeur du paramètre  $k$ , entre les deux cas  $E/L$  à 0,25 et à 0,50, exprime le rôle de la teneur en eau sur l'accélération de l'hydratation du ciment du fait de la présence de cendres volantes.

Une comparaison de l'évolution temporelle du degré d'hydratation des formulations étudiées à  $T = 20^{\circ}\text{C}$ , entre le modèle et les résultats expérimentaux de microcalorimétrie isotherme, est présentée sur la Figure III-5 ci-dessous.

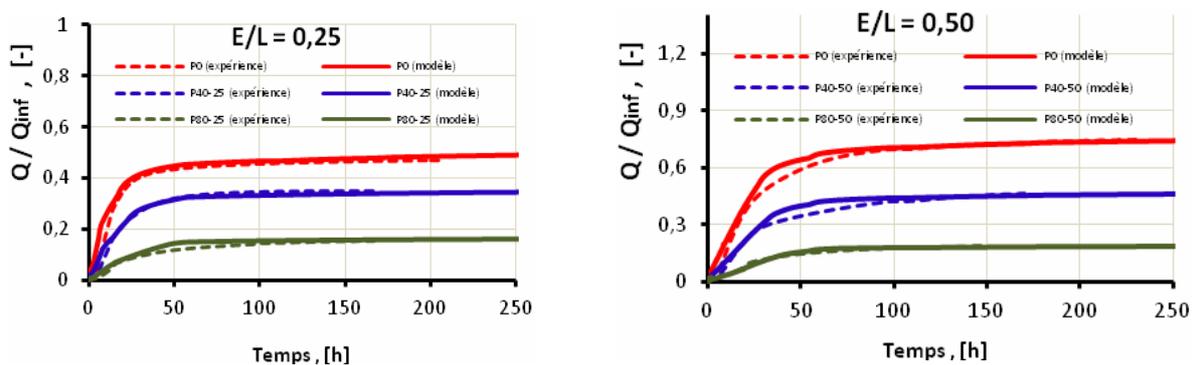


Figure III-5 : Evolution du degré d'hydratation : résultats expérimentaux et modèle de (BAERT, et al., 2010)

## Prédiction de l'évolution de la microstructure

La prédiction de l'évolution microstructurale de la pâte cimentaire au cours du processus d'hydratation est abordé par plusieurs chercheurs : (Brouwers 2005), (Bouasker, Grondin, Mounanga, & Khelidj 2006)... Cette prédiction repose sur la connaissance :

- des substances participant aux réactions d'hydratation (anhydre et hydraté)
- des cinétiques de réaction de ces substances

La prédiction des substances participant aux réactions d'hydratation est toujours une hypothèse, notamment sur les hydrates formés, parce que cela dépend de plusieurs conditions :

- conditions environnementales (température ambiante, humidité relative, régime de conservation ...)
- matériaux et formulations étudiées (ciment, addition minérale, E/C, coordination des matériaux)

En conséquence, la prédiction de la cinétique d'hydratation dépend des hypothèses du modèle utilisé.

### I.7. Prédiction de l'évolution de la teneur en portlandite (CH)

La quantité de CH formée peut être déterminée directement à partir des réactions chimiques présentées dans le Tableau III-1 pour les modèles : (Baert et al. 2010) et (Meinhard & Lackner 2008), tandis qu'il faut définir une valeur fixée du paramètre  $\overline{V_{CH,cim}}$  sur la fraction de ciment pour le modèle de (Lacarrière 2007).

Quant aux cendres volantes, le choix d'une valeur  $\overline{V_{CH, cen}}$  sur la fraction de cendres volantes est nécessaire pour tous les modèles présentés dans cette étude. Cependant, avec les hypothèses de réactions chimiques présentées dans le Tableau III-1, le choix de cette valeur ne peut pas être en dehors d'un intervalle de valeur présenté au Tableau III-4.

Les valeurs  $\overline{V_{CH}}$  pour les composants utilisés dans les modèles d'hydratation multiphasique présentés dans cette étude, sont récapitulées dans le Tableau III-12

Tableau III-12 : Valeurs de  $\overline{V_{CH}}$  utilisées,  $T=20^{\circ}C$

	$\overline{V_{CH}}, [cm^3/cm^3]$	
	<u>Ciment</u>	<u>Cendres volantes*</u>
(Lacarrière 2007)	0,394	(-) 0,75
(Meinhard & Lackner 2008)	Directement**	(-) 0,75
(G. Baert, N. De Belie 2010)	Directement	(-) 0,75

\* : Signe moins entre parenthèses exprime une consommation de CH.

\*\* : Déterminé directement à partir des réactions d'hydratation.

La teneur en CH (g/g de ciment) dans la pâte cimentaire, à l'aide du paramètre  $\overline{V_{CH}}$  au Tableau III-12, est déterminée à partir de l'équation **Eq. 112** :

$$\text{Teneur en CH} = \frac{\sum_i \frac{\alpha_i \cdot f_{v,i} \cdot \overline{V_{CH,i}}}{\rho_{CH}}}{f_{v,cim} \cdot \rho_{cim}} \quad \text{Eq. 112}$$

Avec :

$i$  : Composant du liant (ciment ou cendres volantes).

$\overline{V_{CH,i}}$  : Paramètre de volume de CH sur composant  $i$ , [-]

$\rho_{CH}, \rho_{cim}$  : Masse volumique de CH et de ciment, respectivement, [g.cm<sup>-3</sup>]

L'évolution temporelle de la teneur en CH des formulations, déterminée à partir de la cinétique d'hydratation des modèles multiphasiques, est présentée à la Figure III-6. Les résultats de ces modèles sont comparés avec les résultats expérimentaux obtenus par la méthode d'ATG.

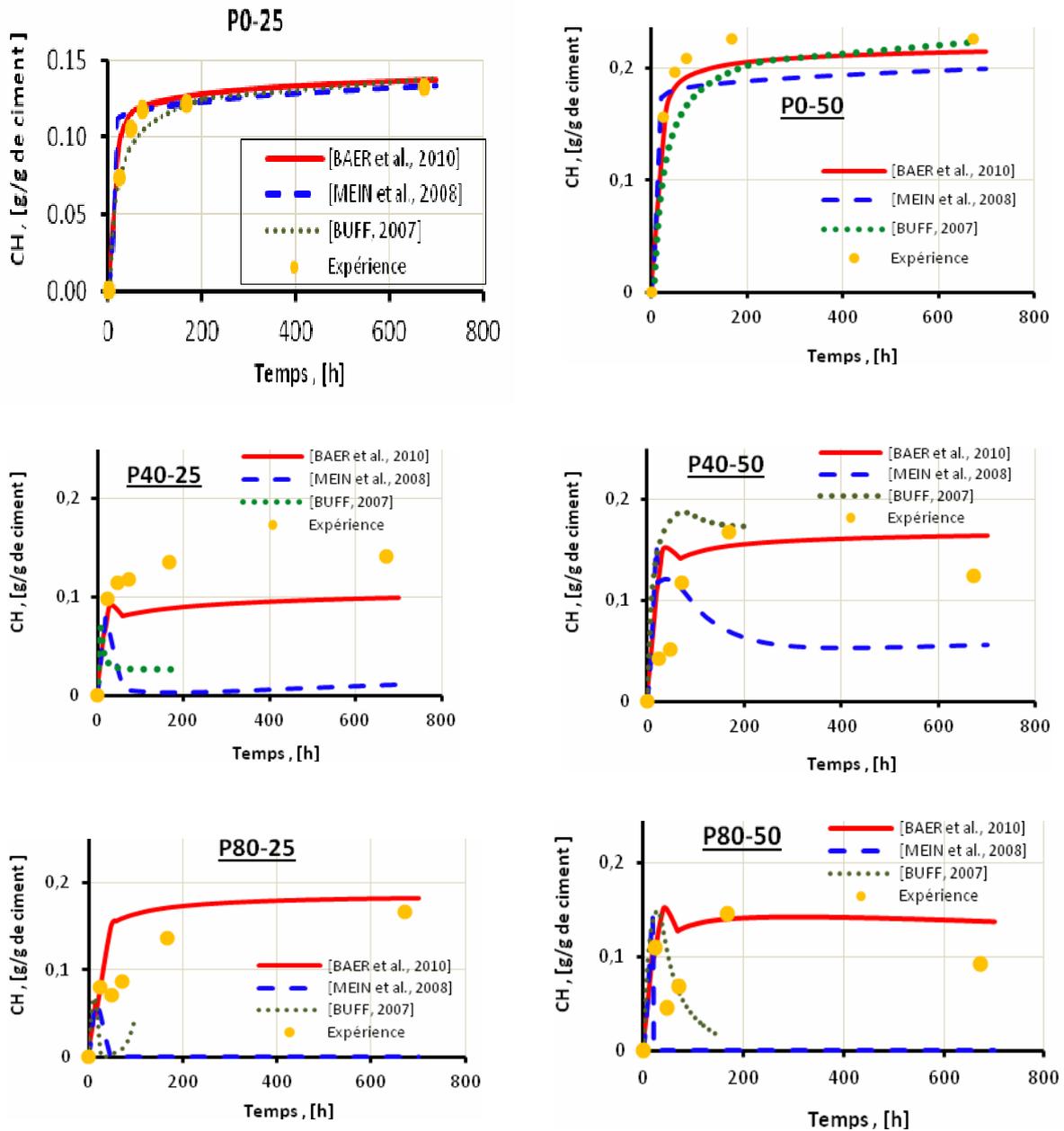


Figure III-6 : Comparaison de la teneur en CH entre modèles et résultats expérimentaux sur les formulations étudiées,  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

On peut remarquer que les modèles prédisent tous des valeurs correctes de la teneur en portlandite au cours du temps pour les formulations n'intégrant pas de cendres volantes. Les modèles reproduisent donc convenablement les cinétiques sur les matériaux de référence, quelle que soit la quantité d'eau dans le mélange. En revanche, pour les formulations intégrant des cendres volantes en remplacement d'une partie du ciment, les modèles ne sont pas tous aussi performants. On constate que :

- La concordance entre les résultats obtenus par le modèle de (Baert et al. 2010) et les résultats expérimentaux est la meilleure. Cela tient au fait que les hypothèses du modèle sont plus réalistes que les hypothèses de base des deux autres modèles.

- Les modèles de (Lacarrière 2007) et (Meinhard & Lackner 2008) prédisent une chute rapide de la teneur en CH alors que les données expérimentales montrent une décroissance plus lente. Cette décroissance lente est correctement modélisée par le modèle de (Baert et al. 2010).
- Pour toutes les formulations, sauf la formulation P40-25, la teneur en CH selon modèle de (Baert et al. 2010) est presque toujours plus grande que les valeurs expérimentales. Ceci montre que l'accélération de l'hydratation du ciment par les cendres volantes, dépend du rapport E/L et du taux de cendres volantes dans la pâte cimentaire composée.

### I.8. Prédiction de l'évolution de la teneur en eau non-évaporable (W<sub>n</sub>)

Comme pour la teneur en CH, la détermination de la teneur en eau non-évaporable peut être réalisée de deux manières :

- Soit déterminée directement à partir des réactions d'hydratation pour les modèles de (Baert et al. 2010) et (Meinhard & Lackner 2008). La quantité d'eau non évaporable est en effet la somme de l'eau liée chimiquement, c'est-à-dire l'eau ayant participé aux réactions d'hydratation (Tableau III-1 pour la fraction cimentaire).
- Soit déterminée à l'aide des paramètres  $\overline{V_{eau}}$  du ciment et des cendres volantes par l'intermédiaire de l'équation **Eq. 113** ci-dessous :

$$W_n(t) = \alpha_{cim}(t) \cdot f_{v,cim} \cdot \overline{V_{eau,cim}} + \alpha_{cen}(t) \cdot f_{v,cen} \cdot \overline{V_{eau,cen}} \quad \text{Eq. 113}$$

Avec

$\alpha_{cim}$ ,  $\alpha_{cen}$  : Degré d'hydratation de la fraction de ciment et la fraction de cendres volantes, respectivement, [-].

$f_{v,cim}$ ,  $f_{v,cen}$  : Fraction en volume de la fraction de ciment et de cendres volantes, respectivement, dans la pâte cimentaire, [-].

$\overline{V_{eau,cim}}$ ,  $\overline{V_{eau,cen}}$  : Paramètres de la demande en eau moyenne pour hydrater complète 1 cm<sup>3</sup> de ciment ou de cendres volantes, respectivement, [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>].

$W_n$  : Teneur en eau non évaporable dans la pâte cimentaire, [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> de pâte cimentaire].

La récapitulation des valeurs de  $\overline{V_{eau}}$ , pour les composants de formulations étudiées, est présentée dans le Tableau III-13.

		$\overline{V_{eau}}$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]			
		(Lacarrière 2007)	(Meinhard & Lackner 2008)	(Baert et al. 2010)	
E/L = 0,25	P0-25	Ciment	1,10	Directement	Directement
		Cendres volantes	-	-	-
	P40-25	Ciment	1,10	Directement	Directement
		Cendres volantes	0,92	0,92	0,92
	P80-25	Ciment	1,68	Directement	Directement
		Cendres volantes	0,92	0,92	0,92
E/L = 0,50	P0-50	Ciment	1,20	Directement	Directement
		Cendres volantes	-	-	-
	P40-50	Ciment	1,20	Directement	Directement
		Cendres volantes	0,92	0,92	0,92
	P80-50	Ciment	1,68	Directement	Directement
		Cendres volantes	0,92	0,92	0,92

Tableau III-13 : Valeurs de  $\overline{V_{eau}}$  introduits dans les modèles pour les composants de formulations, T= 20°C

Une comparaison entre résultats de données des modèles et résultats expérimentaux d'ATG, est présentée à la Figure III-7 ci-dessous :

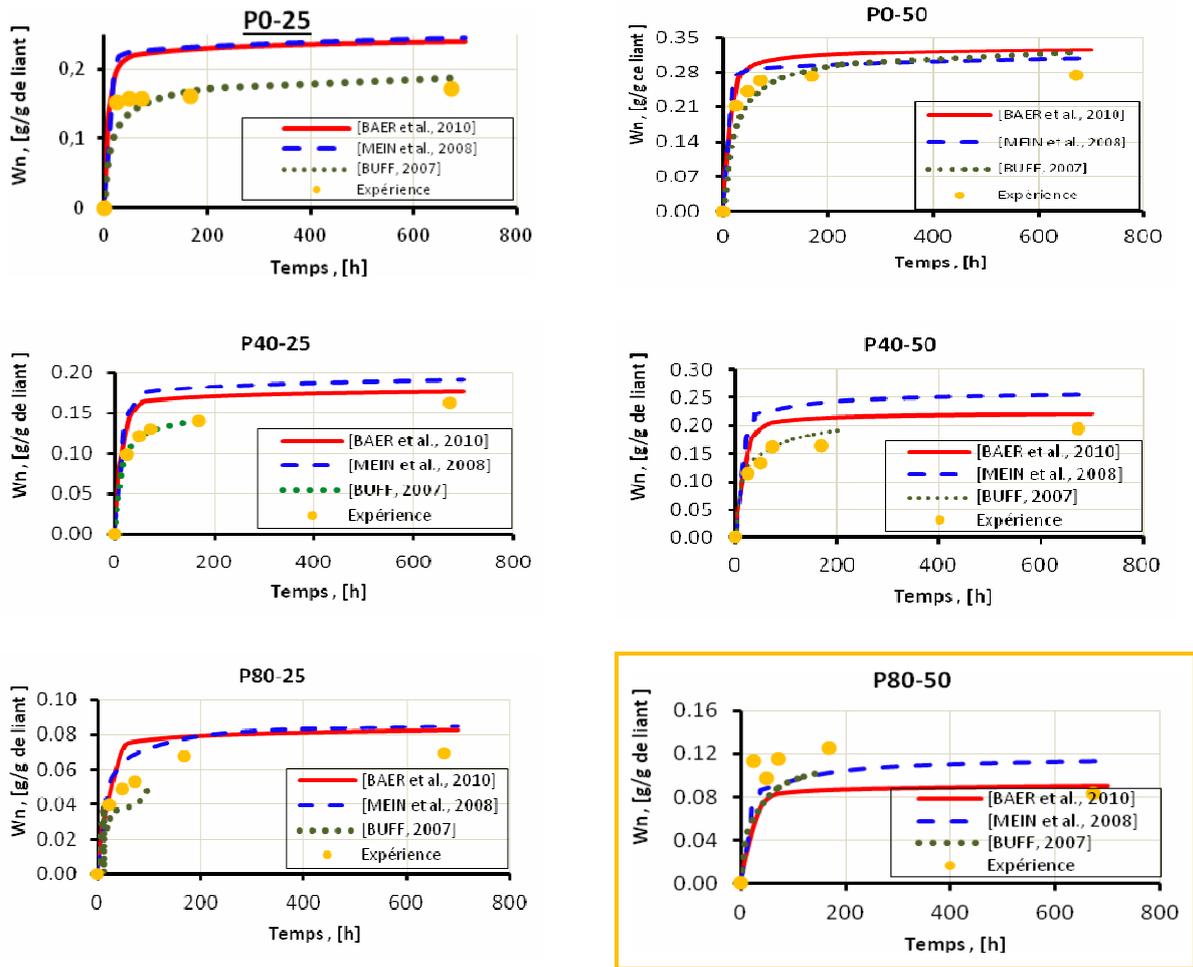


Figure III-7 : Comparaison de valeur de  $W_n$  entre modèles et résultats expérimentaux sur les formulations étudiées,  $T=20^\circ\text{C}$ .

La conversion de l'unité, de  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$  de liant en  $\text{g/g}$  de liant pour le paramètre  $W_n$  sur la Figure III-7, a été effectuée selon l'équation **Eq. 114** ci-dessous :

$$W_n(\text{g} / \text{g}) = \frac{W_n(\text{cm}^3 / \text{cm}^3)}{\rho_{\text{liant}}} \quad \text{Eq. 114}$$

$\rho_{\text{liant}}$  : Masse volumique du liant,  $[\text{g}/\text{cm}^3]$ , où

$$\rho_{\text{liant}} = \frac{\sum f_{v,i} \cdot \rho_i}{\sum f_{v,i}} \quad \text{Eq. 115}$$

$f_{v,i}$  : Fraction en volume du composant  $i$  dans le liant, [-]

$\rho_i$  : Masse volumique du composant  $i$  dans le liant,  $[\text{g}/\text{cm}^3]$

La masse volumique des formulations se récapitule au Tableau III-14 suivant :

Tableau III-14 : *Masse volumique des formulations étudiées*

Formulation	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$\rho_{liant}$ , [g/cm <sup>3</sup> ]	3,09	3,09	2,69	2,69	2,30	2,30

L'examen des résultats de la Figure III-7 montre qu'il y a généralement une bonne concordance entre la teneur en eau chimiquement liée prédite par les différents modèles et mesurée. La concordance est cependant meilleure pour le modèle de (Lacarrière 2007), que pour les modèles de (Baert et al. 2010) et (Meinhard & Lackner 2008) qui surestiment la teneur en eau liée (sauf la formulation P80-50). Dans le modèle de (Lacarrière 2007) le paramètre  $\overline{V_{eau,cim}}$  du ciment varie en fonction de la teneur en eau et de la teneur en cendres volantes. C'est ce que montrent les résultats des ajustements sur les données expérimentales. La détermination des paramètres de cinétique permet donc de mettre en évidence le couplage entre l'hydratation du ciment et la réaction pouzzolanique faisant intervenir les cendres volantes. Ces informations montrent donc que *l'ajout de cendres volantes nécessite la prise en compte de leur effet sur la cinétique de prise du ciment.*

### I.9. Prédiction de l'évolution des phases dans la pâte cimentaire en cours d'hydratation

Comme la prédiction d'évolution de la teneur en CH et en  $W_n$ , la détermination des phases : eau évaporable  $W_e$  et air  $V_{air}$ , peut être effectuée de deux manières :

- directement à partir des réactions chimiques d'hydratation sur la fraction de ciment (pour le modèle de (Baert et al. 2010) et de (Meinhard & Lackner 2008))
- à l'aide du volume d'air formé moyen  $\overline{V_{air}}$ .

La détermination de  $W_e$  et  $V_{air}$ s'effectue selon l'équation **Eq. 116** et **Eq. 117**, comme ci-dessous :

$$W_e(t) = W_{ini} - W_n(t) \quad \text{Eq. 116}$$

Avec :

$$W_e(t) \quad : \text{Teneur en eau évaporable dans la pâte cimentaire,} \quad [\text{cm}^3/\text{cm}^3]$$

$$W_{ini} \quad : \text{Teneur en eau initiale dans la pâte cimentaire,} \quad [\text{cm}^3/\text{cm}^3]$$

$$V_{air}(t) = \alpha_{cim}(t).f_{v,cim} \cdot \overline{V_{air,cim}} + \alpha_{cen}(t).f_{v,cen} \cdot \overline{V_{air,cen}} \quad \text{Eq. 117}$$

Avec :

$\overline{V_{air,cim}}$ ,  $\overline{V_{air,cen}}$  : Paramètre de la volume d'air formé moyenne par la fraction de ciment et par les cendres volantes, respectivement, [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]

$V_{air}$  : Volume d'air formé (cm<sup>3</sup>) dans 1cm<sup>3</sup> de pâte cimentaire, [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>].

Il faut rappeler que l'équation Eq. 117 s'applique seulement sur le modèle de (Lacarrière 2007) et sur la fraction de cendres volantes pour le modèle de (Baert et al. 2010) et (Meinhard & Lackner 2008).

Le Tableau III-15 récapitule les valeurs de  $\overline{V_{air}}$  utilisées dans les modèles d'hydratation multiphasique.

Tableau III-15: Valeurs de  $\overline{V_{air}}$  utilisées, T= 20°C.

	$\overline{V_{air}}$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]		
	(BUFFO, 2007)	(MEINHARD, et al., 2008),	(BAERT, et al., 2010)
Ciment	0,23	Directement	Directement
Cendres volantes	0,20	0,20	0,20

La Figure III-8 présente l'évolution temporelle des phases dans la pâte cimentaire pour les formulations étudiées.

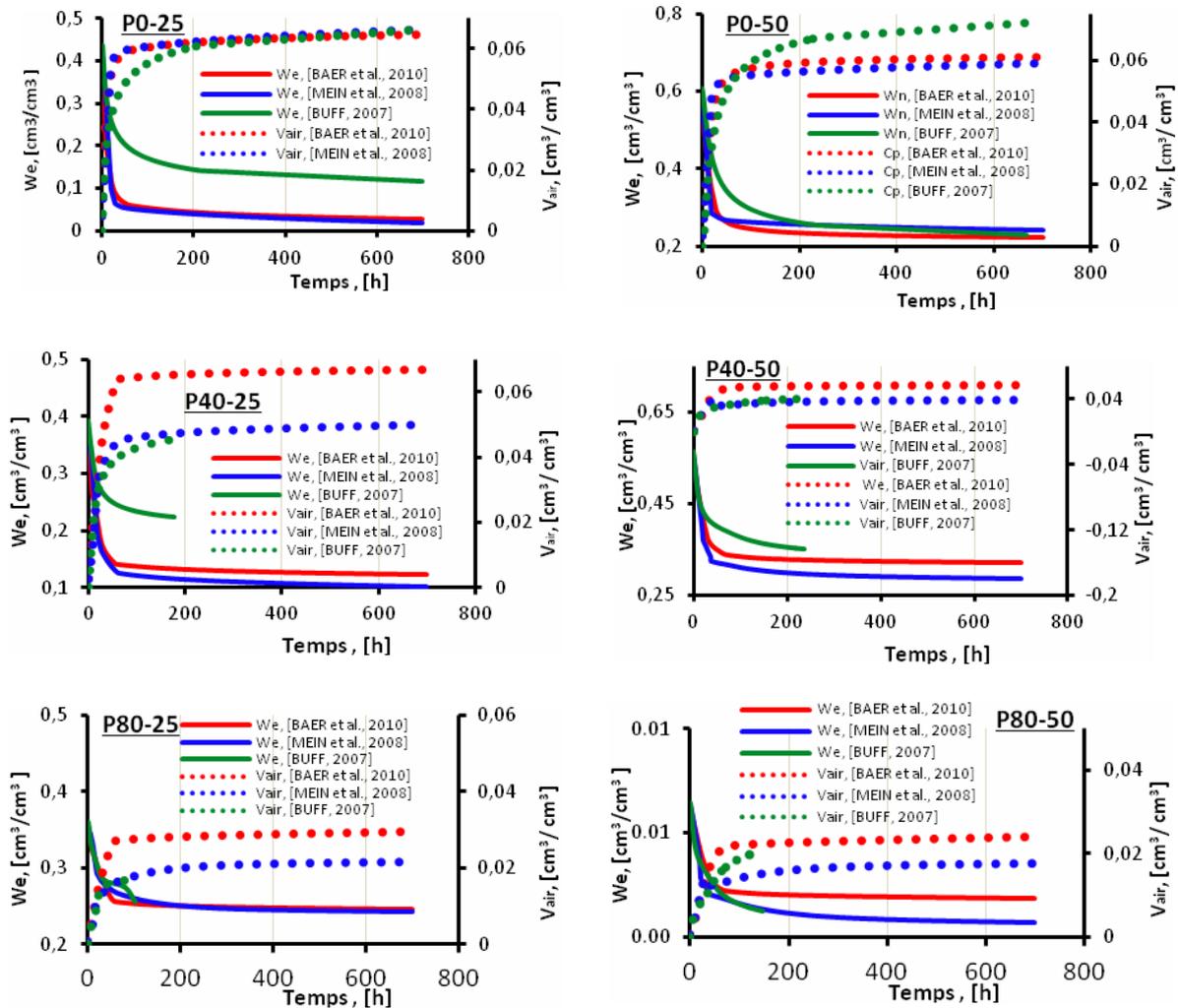


Figure III-8 : Evolution temporelle des phases dans la pâte cimentaire,  $T = 20^{\circ}\text{C}$ .

Pour les modèles de (Baert et al. 2010) et (Meinhard & Lackner 2008), la Figure III-8 montre que malgré le fait qu'ils sont basés sur les mêmes réactions d'hydratation (Tableau III-1) pour la fraction de ciment et sur la même valeur de  $\overline{V_{air, cen}}$ , les valeurs de  $W_e$  et de  $V_{air}$  sont légèrement différentes dès lors que le mélange contient des cendres volantes (40% CV et 80%CV). C'est une preuve supplémentaire de l'influence de l'introduction des cendres volantes sur la cinétique d'hydratation des composants pour chaque modèle.

## Modèle thermochimique

### I.10. Cinétique d'hydratation

Comme on l'a précisé au chapitre II, la loi d'Arrhenius peut être adaptée non seulement au ciment pure, mais également au matériau cimentaire composé ((Lacarrière 2007)...). Cependant, l'application aux

matériaux intégrant des additions minérales, et en particulier des cendres volantes, nécessite de faire intervenir des coefficients correctifs. Ces paramètres supplémentaires agissent sur la cinétique d'hydratation globale du matériau cimentaire composé. Ceux-ci tiennent compte de la présence d'additions minérales ( $f_{add}$ ) et de la teneur en eau ( $f_{E/L}$ ). Sous cette hypothèse, on peut décrire la cinétique d'hydratation globale à l'aide de l'expression suivante :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \tilde{A}(\alpha; t) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = f_{add} f_{E/L} \tilde{A}_0(\alpha; t) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. 118}$$

Avec

$\tilde{A}_0$  : Affinité chimique de la réaction d'hydratation pour la pâte cimentaire de référence

$f_{add}, f_{E/L}$  : Facteurs d'effet de la présence d'additions minérales et du rapport E/L, respectivement, sur la cinétique d'hydratation globale.

Tout comme le couple de paramètres ( $E_a, \tilde{A}$ ) dépend de la formulation considérée, les deux facteurs ( $f_{add}, f_{E/L}$ ) sont liés à la formulation.

Pour tenir compte de l'influence des cendres volantes sur la cinétique d'hydratation et plus précisément sur la fonction d'affinité chimique, on suppose que celle-ci est une fonction du degré d'hydratation seulement. L'influence de la température sur la cinétique d'hydratation du matériau est quant à elle prise en compte par l'intermédiaire du terme de thermoactivation de la réaction. On propose donc une expression pour décrire la relation entre l'affinité chimique  $\tilde{A}_0$  du matériau de référence et l'affinité chimique  $\tilde{A}$  pour le matériau composé étudié :

$$\tilde{A} = \tilde{A}_0 f_1 (1 - \alpha)^{f_2} \quad \text{Eq. 119}$$

Avec :

$f_1, f_2$  : Coefficients correctifs, [-]

Donc, on peut réécrire l'équation **Eq. 118** :

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{dt} &= \tilde{A}(\alpha; t) \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = \tilde{A}_0(\alpha) f_1 (1 - \alpha)^{f_2} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\ &= \tilde{A}_0(\alpha) \cdot f_1 \cdot (1 - \alpha)^{f_2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \end{aligned} \quad \text{Eq. 120}$$

Le couple de coefficient  $f_1$  et  $f_2$  exprime l'influence de la teneur en cendres volantes et de la teneur en eau sur la cinétique d'hydratation. Ces valeurs se déduisent d'un ajustement sur la mesure de l'évolution de l'hydratation du matériau cimentaire.

En considérant la valeur d'énergie d'activation pour les différentes formulations (Tableau III-16), il est possible de déterminer les coefficients  $f_1$  et  $f_2$  à partir d'un ajustement sur les résultats expérimentaux de microcalorimétrie isotherme. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau III-17.

Tableau III-16 : *Energies d'activation utilisées*

	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$E_a$ , [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	40,4	40,1	38,5	40,7	39,3	38,1

Tableau III-17 : *Récapitulation des valeurs des coefficients  $f_1$  et  $f_2$*

	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$f_1$	référence	0,42	0,35	0,55	0,40	0,17
$f_2$		-4,30	4,00	0,60	24,00	18,00

En récapitulant les données au Tableau III-17, on peut voir que le coefficient  $f_1$  varie peu en fonction de la formulation. En revanche, plus la teneur en cendres volantes dans le matériau étudié est élevée, plus la valeur du coefficient  $f_2$  est grande. De plus, la valeur de  $f_2$  diminue lorsque la valeur de E/L augmente. (voir

Figure III-9).

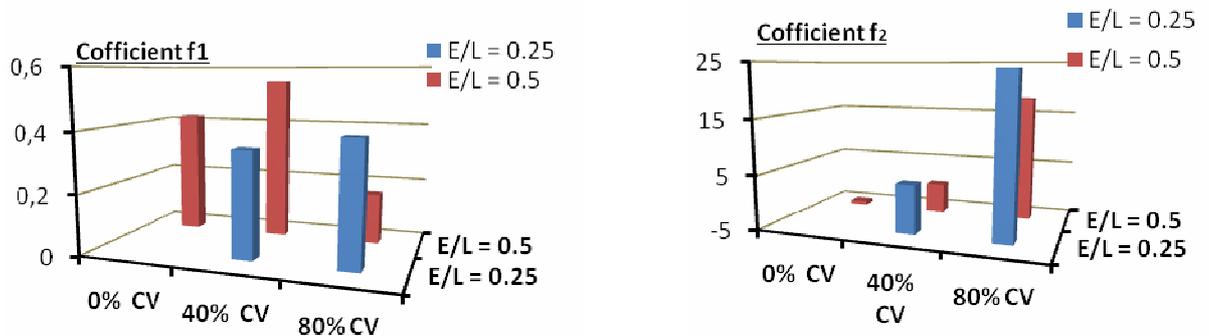


Figure III-9 : *Changement des coefficients  $f_1$  et  $f_2$  pour les formulations étudiées*

En utilisant les données de  $E_a$  au Tableau III-16 et de coefficients  $f_1$ ,  $f_2$  au Tableau III-17, la Figure III-10 représente la comparaison de l'évolution de l'affinité chimique  $\tilde{A}$  en fonction du degré d'hydratation  $\alpha$  entre les résultats mesurés par la méthode de microcalorimétrie isotherme et le modèle thermochimique.

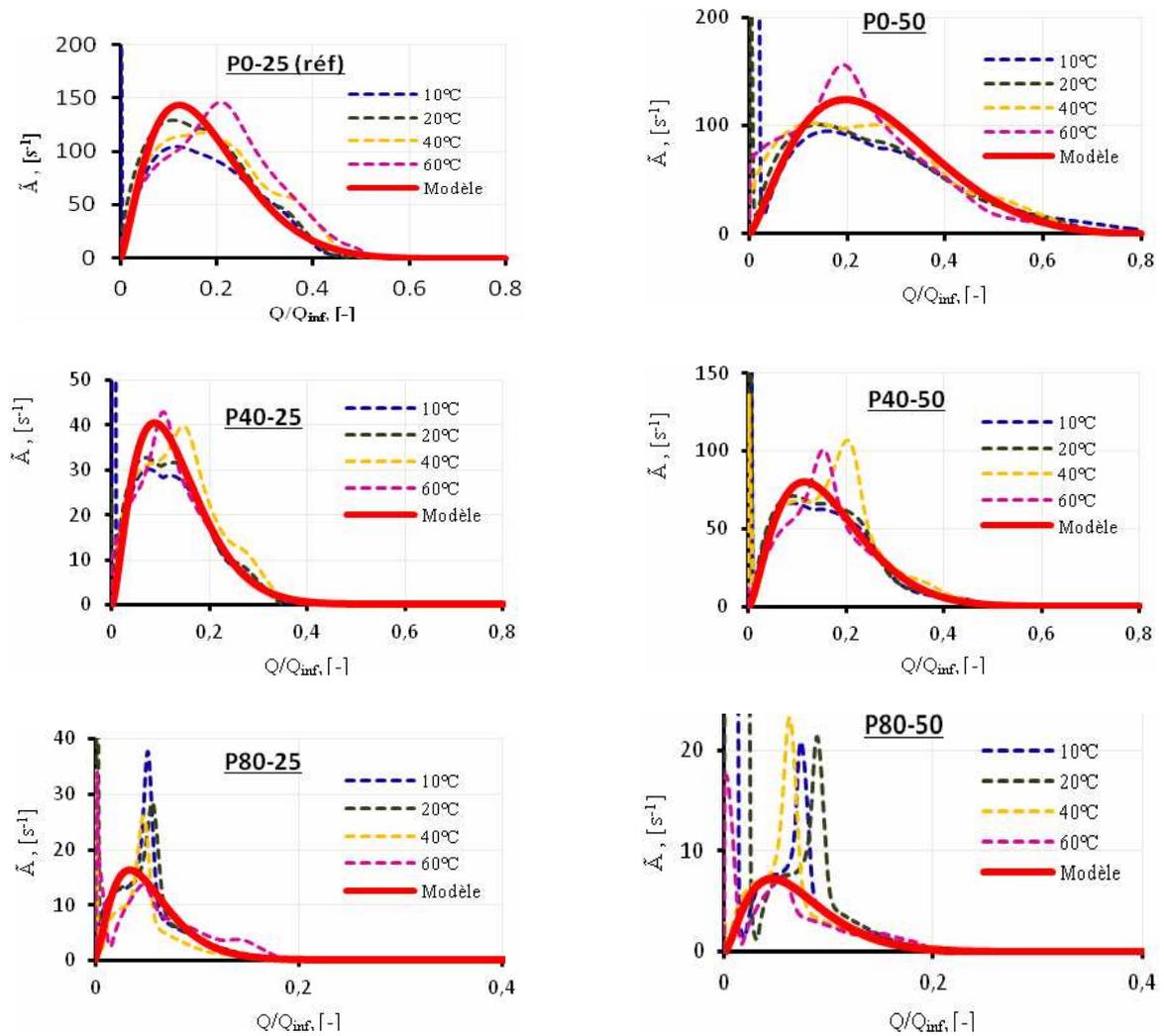


Figure III-10 : Evolution d'affinité chimique en fonction du degré d'hydratation des formulations.

Ces fonctions ont été déterminées en supposant que la fonction d'affinité chimique pour la formulation de référence (P0-25)  $\tilde{A}_0$ , présenté à la Figure III-10, est une fonction du degré d'hydratation  $\alpha$  ((Mounanga et al. 2007), Eq. 121) avec des coefficients :  $A=10000 \text{ s}^{-1}$ ,  $B=1.4$  et  $C=10$ .

$$\tilde{A}_0(a) = A \cdot \alpha^B \cdot (1-\alpha)^C \tag{Eq. 121}$$

### I.11. Simulation numérique de l'hydratation

La simulation numérique du processus d'hydratation peut être effectuée à partir de la discrétisation de l'équation d'évolution du degré d'hydratation et de l'équation de la chaleur afin de tenir compte de l'effet d'accélération de la température (thermoactivation des réactions). Les méthodes utilisées sont présentées au chapitre IV.

Pour chaque formulation, le dosage en liant dans la pâte cimentaire est une donnée d'entrée du code de calcul. Les valeurs utilisées sont présentées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. Une autre donnée d'entrée est la valeur de la chaleur d'hydratation complète dégagée  $Q_{inf,lia}$  (

Tableau II-5). Les valeurs de l'énergie d'activation apparente  $E_a$  des formulations sont présentées dans le Tableau III-16.

Tableau III-18 : *Dosage de liant introduit au logiciel pour les formulations étudiées.*

Formulation	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
Dosage, [ kg.m3]	1174,6	1121,5	1157,6	1113,0	1143,7	1057,0

Les simulations ont été réalisées sur un échantillon carré de 2cm de côté en considérant des conditions aux limites de Fourier (3<sup>ème</sup> espèce) mais en imposant un coefficient d'échange nul en paroi ( $h=0 \text{ W.m}^{-2}\text{K}^{-1}$  - isolation parfaite du milieu). A cette étape de l'étude, le transfert d'humidité n'est pas pris en compte car le milieu étant parfaitement isolé thermiquement et ne comportant que la phase réactive, l'hydratation est homogène et donc la consommation d'eau est homogène en tout point. Il n'y a donc pas de transfert d'humidité du fait de gradients de teneur en eau dans le matériau.

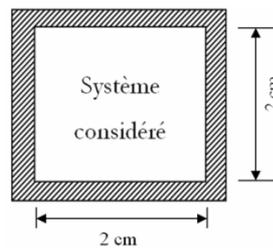


Figure III-11: *Géométrie du milieu étudié.*

Le Tableau III-19 récapitule les paramètres introduits dans le code de calcul du modèle thermochimique.

Tableau III-19 : *Paramètres du modèle utilisés dans les simulations*

Paramètres, [unité]	Valeurs utilisées
$\alpha_0$ [-]	0,005
$T_{mi}$ [°C]	20
$E_a$ [I.mol <sup>-1</sup> ]	En Tableau III-16
$\tilde{A}_0$ [s <sup>-1</sup> ]	Selon Eq. 121, avec $A= 10000$ ; $B= 1,4$ et $C= 10,0$ .
$\tilde{A}$ [s <sup>-1</sup> ]	Selon Eq.119, en considérant $f_1, f_2$ au Tableau III-17.
$\lambda_{moy}$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1,00

$\rho.C_{P_{moy}}$ [J.m <sup>3</sup> .K <sup>-1</sup> ]	2,5 x 10 <sup>6</sup>
$Q_{inf}$ [J.g <sup>-1</sup> ]	Tableau II-5 (chapitre II)
Dosage en liant [kg.m <sup>-3</sup> ]	En Tableau III-18
$b$ [W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	0

La Figure III-12 présente les résultats de mesure de l'évolution du degré d'hydratation en fonction de la maturité aux différentes températures de cure pour les formulations étudiées. Ces résultats expérimentaux sont comparés aux résultats du modèle numérique thermochimique.

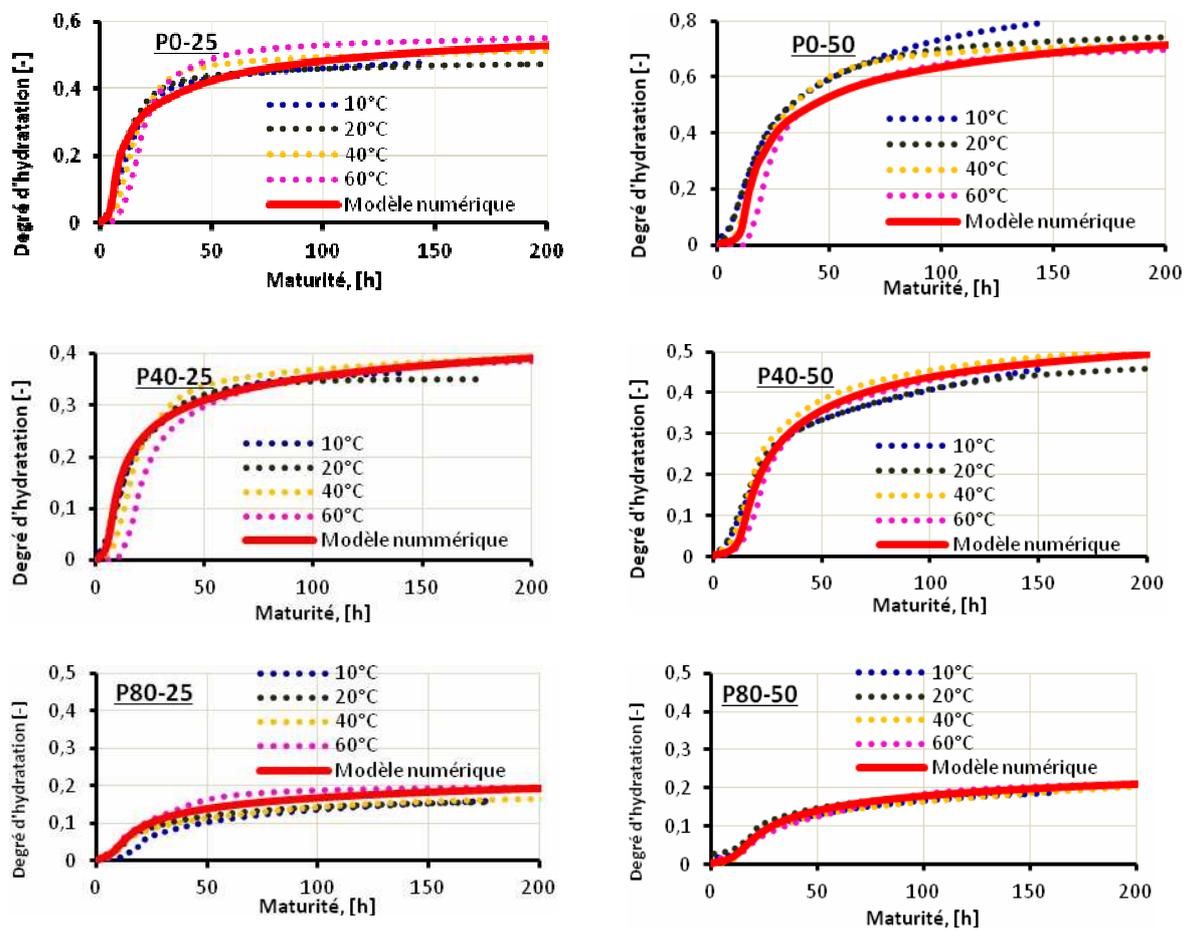


Figure III-12 : Comparaison de l'évolution du degré d'hydratation entre modèle numérique et expérience aux différentes températures de conservation.

La concordance entre le modèle numérique et l'expérience indique que la prédiction de l'évolution du degré d'hydratation par ce code de calcul à partir du modèle thermochimique est tout à fait applicable, notamment sur matériau cimentaire à base cendres volantes.

## I.12. Evolution de la microstructure des pâtes cimentaires

### I.12.1. Evolution de la teneur en eau non évaporable

En choisissant une valeur de  $\overline{V_{eau,lia}}$  pour chaque formulation, la teneur en eau non évaporable  $W_n$  peut être déterminée selon l'équation suivante :

$$W_n(\alpha) = \alpha \cdot f_{v,lia} \cdot \overline{V_{eau,lia}} \quad \text{Eq. 122}$$

Avec :

$\alpha$  : Degré d'hydratation global du liant, [-].

$f_{v,lia}$  : Fraction en volume du liant dans la pâte cimentaire, [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$  de la pâte cimentaire]

$\overline{V_{eau,lia}}$  : Paramètre de la demande en eau moyenne du liant pour hydrater 1  $\text{cm}^3$  de liant complètement, [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]

Normalement, pour un liant comportant des additions minérales, la valeur de la demande en eau du liant  $\overline{V_{eau,lia}}$  est due à la demande en eau de la fraction cimentaire et de la fraction de cendres volantes. Cependant, les deux ne peuvent être dissociées du fait de l'accélération des réactions du ciment en présence de cendres volantes et de l'influence du rapport E/L. La contribution de chaque fraction du matériau varie donc en fonction de la teneur en cendres volantes et en eau dans le matériau. Dans le modèle thermochimique, on suppose que la valeur de  $\overline{V_{eau,lia}}$  est unique et représentative de tous les composants du liant, c'est une demande en eau macroscopique ou apparente. Cette valeur de  $\overline{V_{eau,lia}}$  est toutefois modifiée en fonction du taux de cendres volantes et de la teneur en eau.

En pratique, la valeur du paramètre de demande d'eau du liant  $\overline{V_{eau,lia}}$  est déterminée par un ajustement à partir des résultats expérimentaux. Le Tableau III-20 est une récapitulation de la valeur du paramètre  $\overline{V_{eau,lia}}$  déterminée à partir des mesures expérimentales pour toutes les formulations étudiées :

Tableau III-20 : Le paramètre de  $\overline{V_{eau,lia}}$  pour les formulations étudiées.

Formulation	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$\overline{V_{eau,lia}}$ , [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	1,00	1,28	0,98	1,10	0,88	0,74

Le Tableau III-20 montre que l'effet de la teneur en cendres volantes sur le paramètre  $\overline{V_{eau, lia}}$  est faible dans le cas  $E/L = 0,25$ , mais augmente dans le cas de  $E/L$  élevé (voir à la Figure III-13). De plus, plus le dosage en cendres volantes est faible, plus la valeur de  $\overline{V_{eau, lia}}$  est élevée.

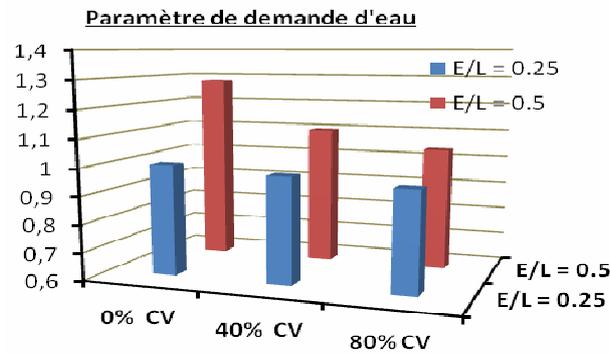


Figure III-13 : Les valeurs du paramètre  $\overline{V_{eau, lia}}$  utilisées pour les formulations étudiées (valeurs en  $cm^3/cm^3$ )

La Figure III-14 présente la comparaison de l'évolution de  $W_n$  entre les résultats déterminés :

- en s'appuyant sur la cinétique d'hydratation du modèle de (Lacarrière 2007) (ce modèle est en effet celui qui donne la meilleure estimation de ce paramètre comme il a été montré dans une section précédente)
- à partir du modèle thermochimique
- à partir des résultats expérimentaux

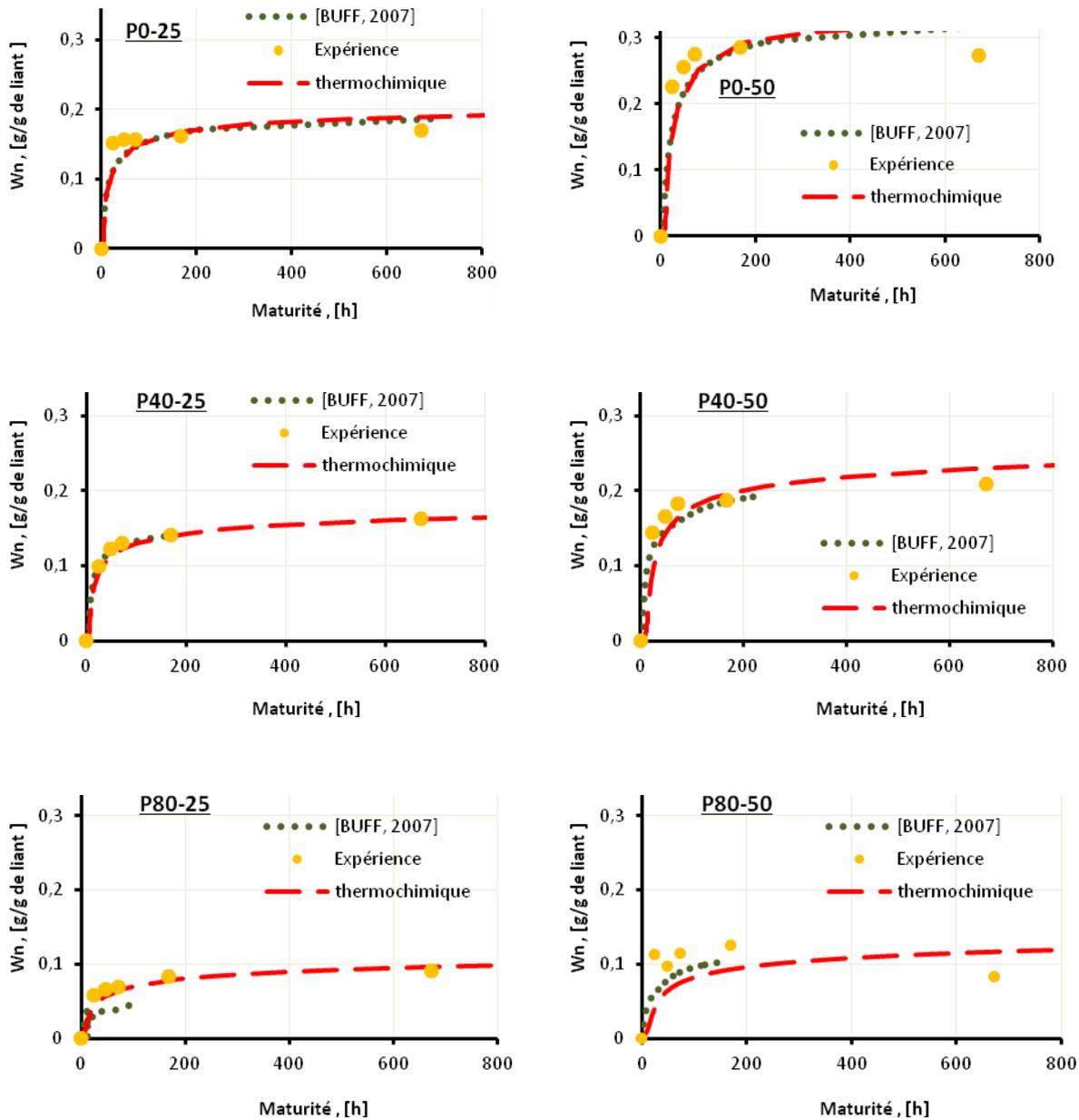


Figure III-14 : Evolution de  $W_n$  en fonction de la maturité pour les formulations.

La concordance de l'évolution de la teneur en eau non évaporable  $W_n$ , entre résultats expérimentaux et modèle thermochimique, confirme le fait que le paramètre global  $\overline{V_{eau, lia}}$  peut être utilisé pour prédire l'évolution dans le temps de  $W_n$ .

### I.12.2. Prédiction de l'évolution des phases.

De la même manière que l'on a déterminé le volume d'eau non évaporable dans le matériau, il est possible de calculer le volume d'eau évaporable ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ) qui est son complémentaire à partir de l'équation **Eq. 116**. Cependant, cette information est redondante avec la quantité d'eau liée et ne permet

par d'obtenir davantage d'informations quant à la capacité des modèles à prédire les évolutions des deux types d'eau.

Il est possible en revanche de déterminer le volume d'air formé  $V_{air}$  à l'aide du paramètre  $\overline{V_{air,lia}}$  :

$$V_{air}(\alpha) = \alpha \cdot f_{v,lia} \cdot \overline{V_{air,lia}} \quad \text{Eq. 123}$$

Avec :

$\overline{V_{air,lia}}$  : Paramètre de la volume d'air moyenne sur liant, [cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>]

Afin de déterminer l'évolution de l'air *formé*, on a besoin d'une valeur connue du paramètre de volume d'air formé moyen  $\overline{V_{air,lia}}$  sur le matériau étudié. En pratique, cette valeur peut s'obtenir à partir d'un ajustement sur des résultats de mesure de retrait chimique en condition endogène. Dans cette étude, le paramètre  $\overline{V_{air,lia}}$  est repris des résultats obtenus par les modèles d'hydratation multiphasique de (Baert et al. 2010) et de (Meinhard & Lackner 2008).

Le Tableau III-21 donne les valeurs de  $\overline{V_{air,lia}}$  pour les formulations étudiées.

Tableau III-21 : Paramètre de  $\overline{V_{air,lia}}$  utilisé sur les formulations en modèle thermo-chimique.

Formulation	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$\overline{V_{air,lia}}$ , [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	0,20	0,20	0,22	0,22	0,18	0,18

En utilisant les données du Tableau III-21, la Figure III-15 présente l'évolution du volume d'air formé pour les formulations étudiées.

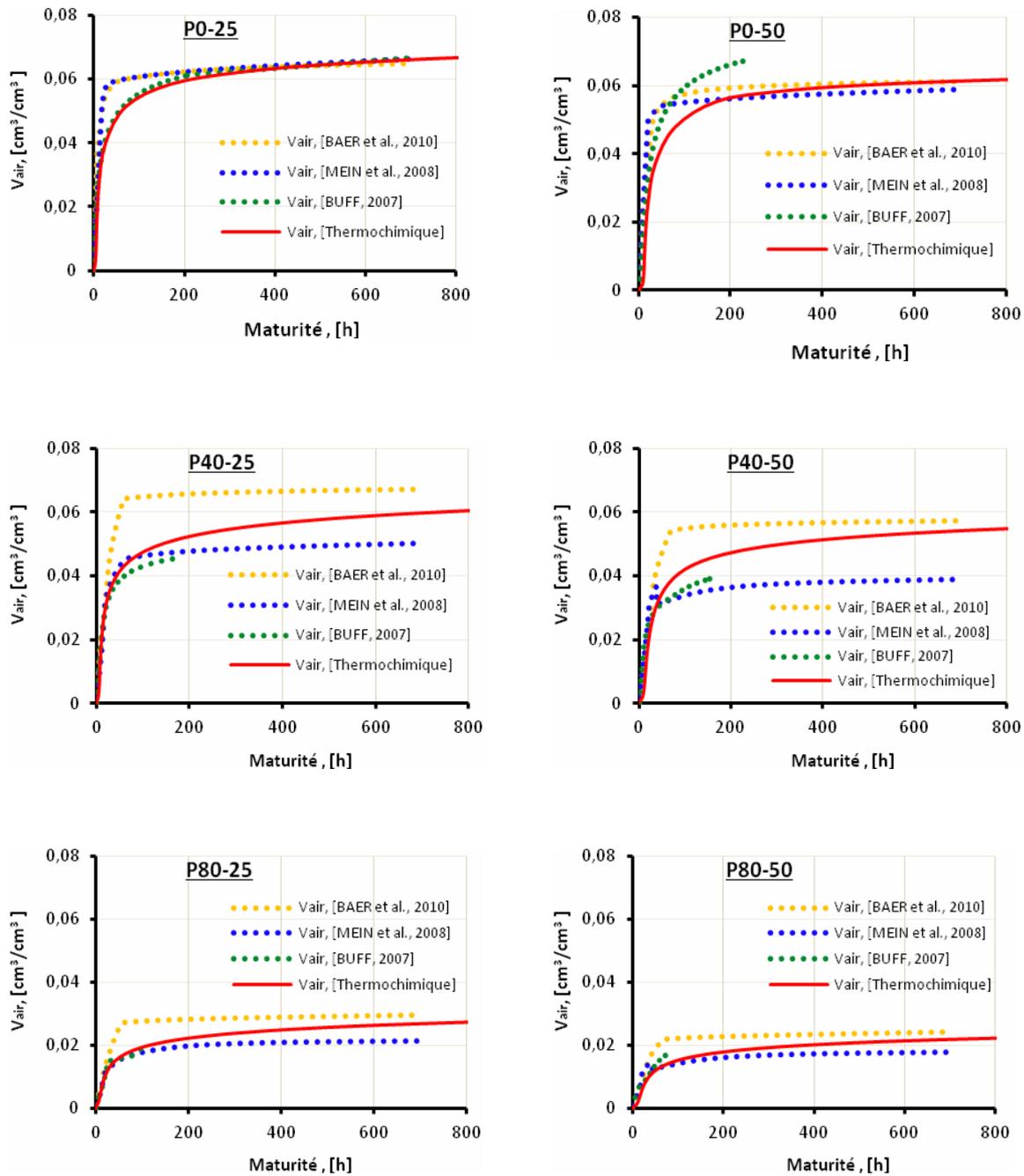


Figure III-15 : Evolution du volume d'air formé en fonction de la maturité.

A partir des valeurs de  $\overline{V_{air, lia}}$  que l'on peut lire dans le Tableau III-21, on constate que ce paramètre varie peu en fonction du rapport E/L. En revanche, il est sensible au taux de cendres volantes (voir Figure III-16)

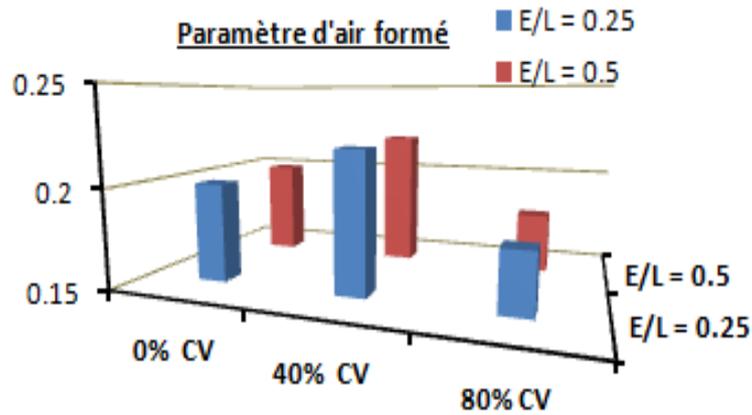


Figure III-16 : Le paramètre  $\overline{V_{air,lia}}$  utilisé pour les formulations étudiées.

## Conclusion

Dans ce chapitre, les modèles de prédiction de l'hydratation multiphasique ont été présentés. La cinétique d'hydratation de chaque composant dans le liant composé, l'évolution de la microstructure du matériau cimentaire ont été mises en évidence également. En outre, on a montré le rôle des cendres volantes dans le processus d'hydratation d'un matériau à base de cendres volantes à partir de chaque modèle d'hydratation multiphasique. Les modèles ont montré l'influence sensible des cendres volantes sur l'évolution de la microstructure de la pâte cimentaire durant l'hydratation.

En appliquant le modèle thermochimique au matériau à base de cendres volantes, il a été possible de déterminer différents paramètres caractéristiques de la cinétique d'hydratation globale (affinité chimique  $\tilde{A}$  et énergie d'activation  $E_a$ ) et de l'évolution microstructurale du matériau caractérisée par l'évolution des paramètres  $\overline{V_{eau,lia}}$ ,  $R_{eau}$ ,  $\overline{V_{air,lia}}$ .

Les résultats obtenus, notamment sur les énergies d'activation ont montré la limite des modèles ne prenant pas en compte les interactions entre les réactions d'hydratation du ciment pur et la réaction pouzzolanique. La prise en compte de ces couplages est indispensable à une bonne compréhension des cinétiques réelles des différentes phases en présence et pour une prédiction réaliste de l'évolution microstructurale du matériau au jeune âge. Une telle prise en compte requiert de considérer à part les différentes phases et de considérer toutes les réactions séparément. Ceci oblige à adopter un point de vue microscopique, moins pratique que le point de vue macroscopique souvent adopté (notamment le concept de maturité) mais permettant une connaissance plus fine de la chimie des liants composés.

Cette nécessité est d'autant plus justifiée lorsque les taux de remplacement du ciment par les cendres volantes sont importants car il existe alors une compétition entre les réactions d'hydratation et la réactions pouzzolaniques (produits de l'un devenant réactifs de l'autre, consommation d'eau...).

## CHAPITRE IV - EVOLUTION HYGROTHERMIQUE DU MATERIAU EN COURS D'HYDRATATION

---

---

*Au jeune âge, les réactions d'hydratation libèrent une quantité de chaleur entraînant une évolution de la température du matériau. De plus, la consommation d'eau par les réactions entraîne une évolution hydrique du milieu. Initialement, le milieu peut être considéré comme homogène d'un point de vue hygrothermique. En effet, la température et l'humidité du matériau sont constantes à travers le milieu. Au cours du processus d'hydratation, des gradients d'humidité et de température se développent et les champs de température et d'humidité deviennent hétérogènes. Ceci est dû à l'influence des conditions aux limites du système ou à la présence d'éléments singuliers dans le milieu (armatures, granulats...).*

*Ce chapitre s'intéresse à l'évolution hygrothermique au jeune âge d'un matériau cimentaire contenant des cendres volantes. Les paramètres décrivant la cinétique d'hydratation des matériaux étudiés ont été mesurés dans les chapitres précédents. Ils sont à présent utilisés comme données d'entrée d'un modèle de transfert de chaleur et d'humidité. Le but est d'étudier l'influence de la composition du milieu (type de matériau cimentaire, propriétés thermophysiques des granulats, forme des granulats) sur la cinétique de prise du matériau.*

---

---

## Introduction

Le modèle thermo-chimique peut être utilisé pour modéliser l'évolution de l'hydratation au sein d'un milieu ou d'une structure. Pour cela, étant donnée que les réactions sont exothermiques et thermoactivées, il est nécessaire de déterminer l'évolution de la température du milieu  $T$  afin de connaître en tout point le degré d'hydratation  $\alpha$ . Du fait de la variation des caractéristiques du matériau avec la concentration en cendres volantes et le rapport E/L, il faut de plus pouvoir modéliser la variation des caractéristiques thermo-physiques ( $\rho, C_p, \lambda_p$ ) du matériau étudié, et son effet sur le processus d'hydratation.

## Détermination des paramètres liés à l'évolution d'hydratation

### I.1. Paramètres thermo-physiques du matériau

#### I.1.1. Conductivité thermique apparente ( $\lambda_p$ )

Comme mentionné au chapitre I, la conductivité thermique apparente ( $\lambda_p$ ) de la pâte de ciment est bornée par  $\lambda_{p,inf}$  et  $\lambda_{p,sup}$ . Ces deux valeurs peuvent être déterminées selon le modèle de Hashin et Shtrikman. La détermination de la conductivité thermique du matériau par ce modèle nécessite de connaître la conductivité thermique de chaque composant. Les conductivités thermiques de ces composants sont présentées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1 : *Conductivité thermique des composants pour la détermination des valeur limites de la conductivité thermique  $\lambda_p$  de la pâte cimentaire*

<i>Phase</i>	<i><math>\lambda</math>, [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]</i>	<i>Source</i>
Eau	0,50	-
Air	0,03	-
Ciment + hydrates	2,80	(Mounanga 2004)
Ciment + pouzzolane naturelle + hydrates	0,90 à 1,10	(Bessenouci, Bibi Triki, Khelladi, Draoui, & Abene 2011)

Le modèle d'Hashin et Shtrickman permet d'encadrer la conductivité thermique du matériau. Afin d'obtenir une valeur plus *précise* de ce paramètre il est possible d'utiliser le modèle de (Tangtermsirikul et al. 2009). C'est un modèle simple dans lequel la contribution de chaque phase en présence est linéaire. Il a été noté dans le chapitre I que la modélisation de la conductivité thermique est une tâche ardue dans la mesure où cette propriété dépend de la structure interne du matériau et de l'organisation des différentes

phases les unes par rapport aux autres. Cependant, ce modèle linéaire présente l'avantage de la simplicité. Il sera donc appliqué dans cette étude

De plus, ce modèle permet de calculer l'évolution dans le temps de la conductivité thermique car les proportions volumiques de chaque composant évoluent au cours du temps. La formule suivante (**Eq. 124**) traduit ce modèle et fait apparaître les paramètres variables en fonction du temps ou du degré d'hydratation de la phase réactive.

$$\lambda_p(t,\alpha) = \lambda_{\text{eau\_lib.fv,eau\_lib}(t,\alpha)} + \lambda_{\text{air.fv,air}} + \lambda_{\text{hyd.fv,hyd}} + \lambda_{\text{cim.fv,cim}(t,\alpha)} + \lambda_{\text{cen.fv,cen}(t,\alpha)} \quad \text{Eq. 124}$$

Avec

$\lambda_{\text{eau\_lib}}$ ,  $\lambda_{\text{air}}$ ,  $\lambda_{\text{hyd}}$ ,  $\lambda_{\text{cim}}$ ,  $\lambda_{\text{cen}}$  : Conductivité thermique de l'eau, de l'air, des hydrates formés, du ciment, des cendres volantes, respectivement, [W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>]

$f_{\text{v,eau\_lib}}$ ,  $f_{\text{v,air}}$ ,  $f_{\text{v,hyd}}$ ,  $f_{\text{v,cim}}$ ,  $f_{\text{v,cen}}$  : Fraction en volume de l'eau libre, de l'air, des hydrates formés, du ciment n'ayant pas encore réagi, des cendres volantes n'ayant pas encore réagi, respectivement, [-]

Les valeurs de conductivité thermique des composants de la pâte cimentaire, sont présentées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : *Conductivité thermique des composants de la pâte cimentaire.*

Composant	$\lambda$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Source
Ciment	1,55	(BENTZ, 2007)
Cendres volantes	0,76	(Tangtermsirikul et al. 2009)
Hydrates formés	1,16	(Tangtermsirikul et al. 2009)

La fraction en volume d'eau libre dans la pâte cimentaire à l'instant  $t$ , peut être déterminée selon **Eq. 125** :

$$f_{\text{v,eau\_lib}}(t) = W_e(t)R_{\text{eau}}.W_n(t) \quad \text{Eq. 125}$$

L'unité des paramètres  $W_e$ ,  $W_n$  dans l'équation **Eq. 125** est en cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> de pâte cimentaire. Afin de convertir l'unité de (g/g de ciment) en cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> pour  $W_e$  et  $W_n$ , l'équation **Eq. 126** est appliquée.

$$X_i (m^3/m^3) = \frac{X_i (g/g)}{f_{v,cim} \cdot \rho_{cim}} \quad \text{Eq. 126}$$

Avec

$X_i(m^3/m^3)$ ,  $X_i(g/g)$ : Valeur du paramètre  $i$  en  $m^3/m^3$  de pâte cimentaire et en  $g/g$  de ciment, respectivement.

$f_{v,cim}$ : Fraction volumique initiale de ciment dans le pâte, [-].

$\rho_{cim}$ : Masse volumique de ciment, [g.cm<sup>-3</sup>]

Le paramètre  $Reau$  a été présenté dans le Tableau II-9 (chapitre II) et donc la détermination de la teneur en eau non-évaporable peut s'effectuer selon l'équation **Eq. 104**.

Pour illustrer le modèle de (Tangtermsirikul et al. 2009), pour la détermination de la conductivité thermique des pâtes cimentaires à base de cendres volantes, on a repris les paramètres du modèle de (Baert et al. 2010) déterminées à partir des données expérimentales (Tableau III-1 - chapitre III). On peut ainsi déterminer l'évolution dans le temps des fractions des différents composants pris en compte dans le modèle de Choktaweekarn, à savoir :  $f_{v, eau\_lib}$ ,  $f_{v, air}$ ,  $f_{v, hyd}$ ,  $f_{v, cim}$ ,  $f_{v, cen}$ . Les courbes présentées sur la Figure IV-1, montrent les résultats de ce calcul. On peut y voir l'évolution temporelle des bornes de Hashin – Shtrikman et la valeur prédite de la conductivité thermique par le modèle de (Tangtermsirikul et al. 2009).

On peut voir que les variations de la conductivité thermique sont faibles au cours du temps pour une formulation données. De plus, on peut remarquer l'influence du taux de remplacement du ciment par les cendres volantes et du rapport E/L sur les valeurs de la conductivité thermique :

- Plus le taux de remplacement est élevé, plus la conductivité thermique prédite est faible
- Plus le rapport E/L est grand, plus la conductivité thermique prédite est faible.

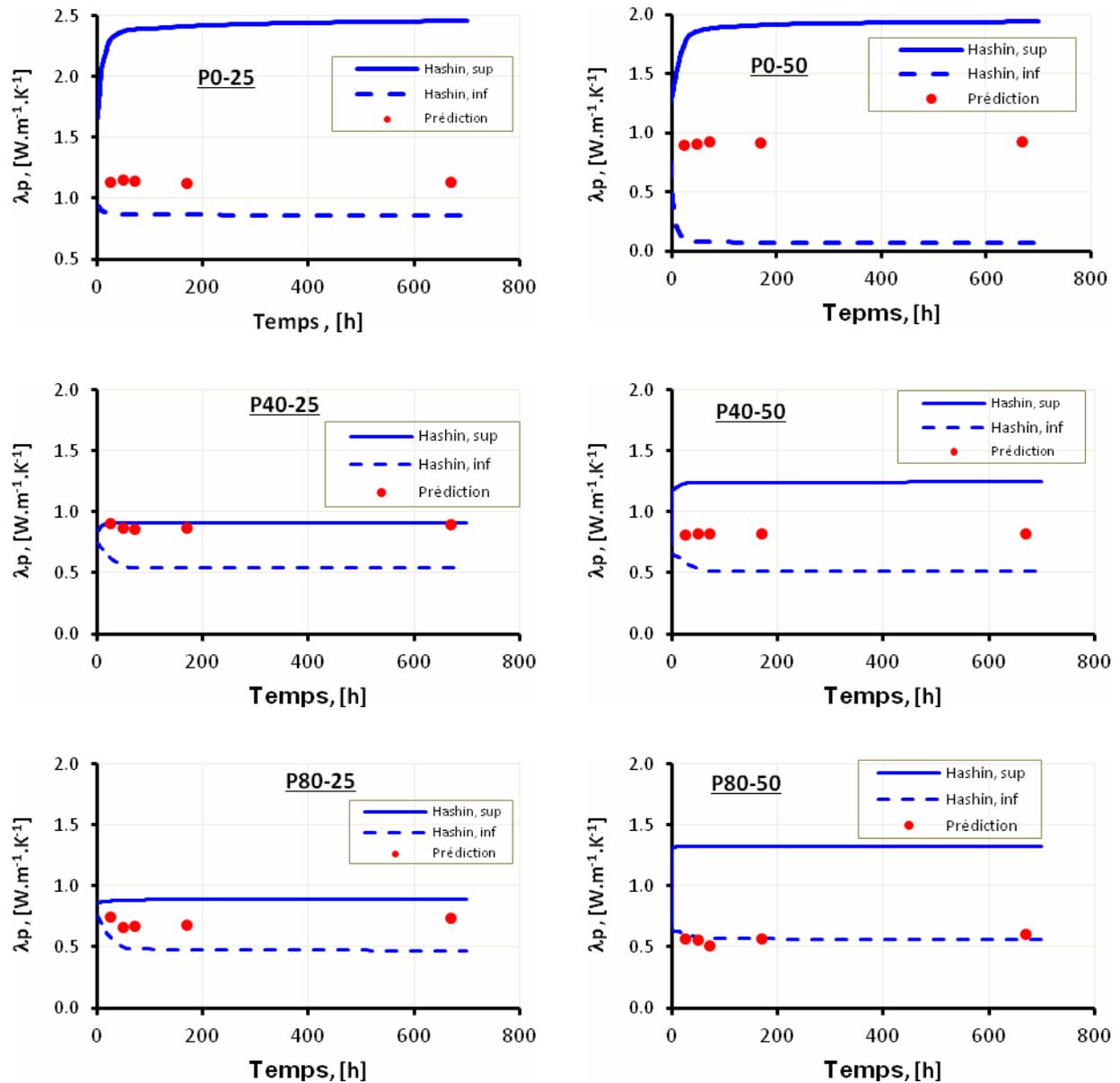


Figure IV-1 : Valeurs de la conductivité thermique apparente pour les formulations (valeurs limites ( $\lambda_{p, \text{inf}}$  et  $\lambda_{p, \text{sup}}$ ) et valeurs prévues ( $\lambda_p(t)$ ) en condition isotherme  $T=20^\circ\text{C}$

### I.1.2. Capacité thermique massique apparent ( $C_p$ )

La capacité thermique massique apparente du matériau est plus simple à modéliser car elle ne dépend réellement que des proportions massiques des différentes phases en présence (chapitre I). (Choktaweekarn et al. 2009) proposent d'appliquer ce modèle à la détermination de la capacité thermique massique d'une pâte cimentaire contenant des cendres volantes. La relation proposée tient compte de l'évolution temporelle des fractions massiques de chaque phase (l'apport de l'air à la capacité thermique massique du mélange est négligeable). Elle permet donc de modéliser l'évolution temporelle de  $C_p$ .

$$C_p(t,a) = C_{eau\_lib} \cdot f_{m,eau\_lib}(t,a) + C_{hyd} \cdot f_{m,hyd}(t,a) + C_{cim} \cdot f_{m,cim}(t,a) + C_{cen} \cdot f_{m,cen}(t,a) \quad \text{Eq. 127}$$

Avec

$C_{eau\_lib}$ ,  $C_{hyd}$ ,  $C_{cim}$ ,  $C_{cen}$  : Capacité thermique massique de l'eau libre, des hydrates formés, du ciment n'ayant pas encore réagi et des cendres volantes n'ayant pas encore réagi, respectivement.

$f_{m,eau\_lib}$ ,  $f_{m,hyd}$ ,  $f_{m,cim}$ ,  $f_{m,cen}$  : Fraction en masse de l'eau libre, des hydrates formés, du ciment n'ayant pas encore réagi et des cendres volantes n'ayant pas encore réagi, respectivement.

Les valeurs de capacité thermique massique des composants de la pâte cimentaire sont présentées dans le Tableau IV-3

Tableau IV-3 : Capacité thermique massique  $C_p$  des composants de la pâte cimentaire.

Composition	C , [J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	Source
Ciment	754	(D. P Bentz 2007)
Cendres volantes	712	(Choktaweekarn et al. 2009)
Hydrates formés	419	(Choktaweekarn et al. 2009)
Eau	4187	(D. P Bentz 2007)

La fraction massique de l'eau libre ( $f_{m,eau\_lib}$ ) peut se déterminer selon l'équation **Eq. 128** :

$$f_{m,eau\_lib} = f_{m,We}(t) - R_{eau} \cdot f_{m,Wn} \quad \text{Eq. 128}$$

Avec

$f_{m,We}$ ,  $f_{m,Wn}$  : Fraction en masse de l'eau évaporable, non-évaporable, respectivement, [-].

On applique ici ce modèle à la détermination de l'évolution dans le temps de la capacité thermique massique comme on l'a fait pour la conductivité thermique. Les résultats sont basés sur les évolutions temporelles à partir des paramètres du modèle de (Baert et al. 2010). Les résultats sont présentés sur la Figure IV-2. Ils montrent l'influence du rapport E/L et du taux de remplacement du ciment sur l'évolution de ce paramètre.

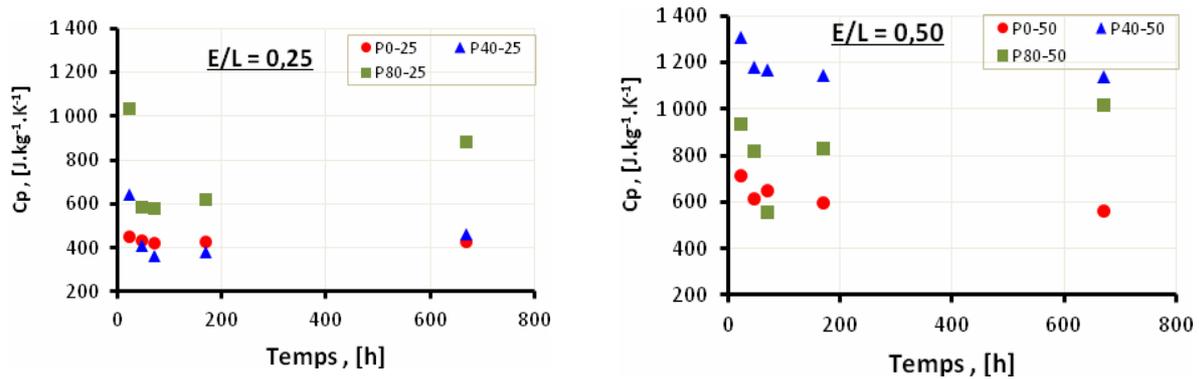


Figure IV-2 : Evolution de la capacité thermique volumique de formulations selon modèle de (Choktaweekarn et al. 2009) en condition isotherme  $T=20^{\circ}\text{C}$ .

## I.2. Paramètres physico-chimiques du matériau : $E_a$ et $\tilde{A}$

Dans le modèle utilisé dans cette partie, la simulation de l'évolution du degré d'hydratation nécessite la connaissance de l'énergie d'activation  $E_a$  du mélange et de la fonction d'affinité chimique  $\tilde{A}$  correspondant. Ces paramètres, déduits des données expérimentales, ont déjà été présentés au chapitre III. Dans les simulations, on suppose que l'énergie d'activation est constante, c'est-à-dire indépendante du degré d'hydratation, de la température et de l'humidité du matériau. Ceci nous contraint à modifier la fonction d'affinité chimique au cours de l'hydratation en corrigeant celle-ci par les coefficients d'ajustement ( $f_1$  et  $f_2$ ) de l'équation Eq. 119.

## I.3. Rapport entre les phases dans l'évolution d'hydratation

L'évolution des phases dans le processus d'hydratation a été abordée au chapitre III, cependant le but de ce chapitre est de déterminer l'effet des caractéristiques des phases sur l'évolution d'hydratation du matériau. Pour cela, la quantification de l'eau consommée par l'hydratation est nécessaire.

## Modélisation numérique de l'évolution d'hydratation.

### I.4. Résolution numérique de l'équation d'évolution du degré d'hydratation

L'équation régissant l'évolution du degré d'hydratation du mélange cimentaire est une équation non linéaire du fait de la complexité de la fonction d'affinité chimique. Pour résoudre cette équation numériquement, nous la discrétisons à l'aide de la méthode de Runge et Kutta à l'ordre 4. L'ordre 4 a été choisi car il permet une meilleure précision de la solution (précise en  $O(\Delta t^5)$  où  $\Delta t$  est le pas de temps).

La méthode consiste à exprimer le degré d'hydratation à l'instant  $n+1$ , noté  $\alpha^{n+1}$ , en fonction du degré d'hydratation à l'instant  $n$ . La relation entre ces deux valeurs fait intervenir quatre estimations du second membre de l'équation (paramètres  $k_i$ ). La résolution se résume donc au calcul simple suivant :

$$\alpha^{n+1} = \alpha^n + \Delta t \cdot \frac{1}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad \text{Eq. 129}$$

Avec

$$k_1 = \tilde{A}(\alpha^n) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT^n}\right)$$

$$k_2 = \tilde{A}\left(\alpha^n + \frac{k_1}{2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT^n}\right)$$

$$k_3 = \tilde{A}\left(\alpha^n + \frac{k_2}{2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT^n}\right)$$

$$k_4 = \tilde{A}(\alpha^n + k_3) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT^n}\right)$$

Où

$\alpha^n, \alpha^{n+1}$  : Degré d'hydratation au pas  $n$  et  $(n+1)$ , respectivement, [-].

$T^n$  : Température au pas de temps  $n$ , [-].

On remarque que ces équations font intervenir la température, qui dans notre problème est une variable d'état du système qui évolue dans le temps. Pour la résolution du système, on a choisi de découpler les résolutions du champ de température et du champ de degré d'hydratation. Il est en effet difficile de linéariser l'équation d'évolution de  $\alpha$  par rapport à la température et donc de réaliser un couplage numérique complet des champs de température et de degré d'hydratation.

Il est important de noter également que la fonction d'affinité chimique a une valeur nulle pour un degré d'hydratation nul (au début du processus d'hydratation). Par conséquent, si le degré d'hydratation initial est nul, l'hydratation ne peut débuter car les paramètres  $k_i$  sont tous nuls. Dans la résolution qui nous intéresse, le degré d'hydratation initial a été fixé à 0.5%. Ce choix est arbitraire et a une grande influence sur la cinétique de la réaction. Il n'a pas été mesuré expérimentalement. Cette valeur a donc été choisie comme étant la plus apte à reproduire les évolutions de température du milieu observées expérimentalement sur un cas test. Pour une meilleure précision des résultats, il serait nécessaire de déterminer le degré d'hydratation de la pâte de ciment à la fin du malaxage.

On a vu de plus au chapitre I, que l'humidité relative a une influence sur l'évolution du degré d'hydratation. Dans le modèle proposé par (Di Luzio & Cusatis 2009), cet effet s'exprime par l'intermédiaire d'un coefficient  $\psi_h$  dans l'équation **Eq. 44**.

## I.5. Résolution numérique de l'équation de la chaleur

### I.5.1. Hypothèses d'application

Dans ce paragraphe, on pose les hypothèses suivantes :

- Les transferts de chaleur par rayonnement et convection sont négligés (transfert purement conductif au sein du matériau).
- Les valeurs des paramètres :  $C_p$ ,  $\lambda_p$  sont supposées variables durant l'hydratation du matériau.
- Les réactions d'hydratation sont uniquement thermoactivées (influence seule de la température).
- Le degré d'hydratation  $\alpha(t)$  calculé est un degré d'hydratation globale tenant compte de l'hydratation de tous les composants du matériau.
- Le volume du système étudié est constant (pas de dilatations d'origine thermique).

### I.5.2. Discrétisations de l'équation de transfert de chaleur

L'équation de la chaleur non linéaire est donnée ci-dessous. On choisit de discrétiser l'équation en tenant compte de la non linéarité afin de s'autoriser le traitement de cas dans lesquels les propriétés thermophysiques des matériaux ne sont pas spatialement homogènes.

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) + P \quad \text{Eq. 130}$$

Avec

$\rho$  : masse volumique du matériau, [kg.m<sup>-3</sup>].

$P$  : Puissance thermique volumique dissipée, [W.m<sup>-3</sup>].

Où :

$$P = Q_{\text{inf}} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad \text{Eq. 131}$$

La méthode des différences finies centrées permet d'exprimer les dérivées spatiales de la température de la manière suivante lorsque les propriétés thermophysiques sont homogènes :



$$\rho.C_p \cdot \frac{T_i^{n+1} - T_i^n}{\Delta t} = \frac{\lambda_{i+\frac{1}{2}} T_{i+1}^n - \left( \lambda_{i+\frac{1}{2}} + \lambda_{i-\frac{1}{2}} \right) T_i^n + \lambda_{i-\frac{1}{2}} T_{i-1}^n}{\Delta x^2} + P$$

$$\Leftrightarrow$$

$$T_i^{n+1} - T_i^n = \lambda_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p \cdot \Delta x^2} T_{i+1}^n - \left( \lambda_{i+\frac{1}{2}} + \lambda_{i-\frac{1}{2}} \right) \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p \cdot \Delta x^2} T_i^n + \lambda_{i-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p \cdot \Delta x^2} T_{i-1}^n + P \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p}$$

On pose :

$$\begin{cases} \theta_{i+1} = \lambda_{i+\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p \cdot \Delta x^2} \\ \theta_{i-1} = \lambda_{i-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p \cdot \Delta x^2} \\ \Pi = P \cdot \frac{\Delta t}{\rho.C_p} \end{cases}$$

D'où, on a :

$$\left[ -\theta_{i+1} T_{i+1} + (1 + \theta_{i+1} + \theta_{i-1}) T_i - \theta_{i-1} T_{i-1} \right]^{n+1} = T_i^n + \Pi \quad \text{Eq. 136}$$

L'équation Eq. 136 est la discrétisation de l'équation **Eq. 130** pour un cas monodimensionnel et un système de coordonnées cartésiennes. En considérant les conditions aux limites, on peut déterminer la température à l'instant  $(n+1)$  pour les nœuds  $i$  sur le milieu considéré.

### I.5.3. Conditions aux limites et les solutions numériques correspondantes

Afin de traiter des problèmes de différentes natures, on est amené à discrétiser différents types de conditions aux limites. On présente ci-dessous les méthodes utilisées pour la discrétisation des conditions aux limites de Dirichlet, von Neumann et Fourier.

#### (a) Conditions de première espèce (Dirichlet)

Température imposée ( $T_0$ ) sur la frontière du système. Cette condition est bien adaptée lorsque le milieu est en contact avec un thermostat (milieu de température constante et de très forte inertie ou circulation d'eau à fort débit).

$$T_{|x=0}^n = T_{|x=0}^{n+1} = T_0$$

Eq. 137

(b) Conditions de seconde espèce (von Neumann)

Densité de flux de chaleur imposée ( $\varphi_0$ ) sur la frontière du système. Cette condition est adaptée aux cas où on impose un flux de chaleur par l'intermédiaire de résistances chauffantes ou d'une circulation d'eau régulée en puissance.

$$-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = \varphi_0 \quad \text{Eq. 138}$$

Ce type de condition est discrétisée par la méthode du nœud fictif (Ozisik). Elle consiste à faire intervenir un nœud extérieur à l'espace de calcul servant à exprimer les flux pariétaux. L'équation alors obtenue contient la température au nœud fictif. On isole cette température afin de l'intégrer dans le terme général obtenu par discrétisation de l'équation de la chaleur. La méthode du nœud fictif permet d'obtenir une équation en paroi respectant à la fois la condition de flux imposé et l'équation de la chaleur. On obtient alors un terme modélisant le flux en paroi précis à l'ordre 2 (comme le terme général précédemment obtenu).

En appliquant cette méthode aux équations : **Eq. 133** à **Eq. 138**, on obtient successivement :

$$-\lambda_{\frac{1}{2}} \cdot \frac{T_0 - T_{-1}}{\Delta x} = \varphi_0 \Leftrightarrow T_{-1} = T_0 + \frac{\Delta x \cdot \varphi_0}{\lambda_{\frac{1}{2}}} \quad \text{Eq. 139}$$

Avec

$T_{-1}$ ,  $\lambda_{1/2}$  la température et la conductivité thermique au nœud fictif.

On applique l'équation Eq. 136 au nœud  $i=0$  correspondant au nœud pariétal, donc :

$$[-\theta_1 \cdot T_1 + (1 + \theta_1 + \theta_{-1}) \cdot T_0 - \theta_{-1} \cdot T_{-1}]^{n+1} = T_0^n + \Pi$$

En appliquant l'équation Eq. 139 :

$$\left[ -\theta_1 \cdot T_1 + (1 + \theta_1 + \theta_{-1}) \cdot T_0 - \theta_{-1} \cdot \left( T_0 + \frac{\Delta x \cdot \varphi_0}{\lambda_{\frac{1}{2}}} \right) \right]^{n+1} = T_0^n + \Pi$$

$\Leftrightarrow$

$$\left[ -\theta_1 \cdot T_1 + (1 + \theta_1) \cdot T_0 + \frac{\theta_{-1} \cdot \Delta x \cdot \varphi_0}{\lambda_{\frac{1}{2}}} \right]^{n+1} = T_0^n + \Pi$$

$\Leftrightarrow$

$$[-\theta_1 T_1 + (1 + \theta_1 + \theta_{-1}) T_0]^{n+1} = T_0^n + \Pi + \phi_0 \quad \text{Eq. 140}$$

Avec

$$\phi_0 = \frac{\Delta t \cdot \phi_0}{\rho \cdot C_p \cdot \Delta x}$$

(c) Conditions de troisième espèce (Fourier)

Il s'agit ici de conditions mixtes faisant intervenir un coefficient d'échange en paroi entre le milieu d'étude et le milieu externe. Ce coefficient tient compte des échanges par convection et peut également modéliser les échanges de chaleur par rayonnement lorsque les températures de la paroi et du milieu externe sont suffisamment proches pour permettre la linéarisation des transferts radiatifs.

$$-\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = h_0 \cdot (T|_{x=0} - T_{ext}) \quad \text{Eq. 141}$$

Avec

$T_{ext}$  : Température extérieure du système

Les conditions de troisième espèce sont les plus réalistes. Elles présentent en outre l'avantage de contenir les deux premiers types de conditions aux limites. En effet, le cas limite pour lequel  $h=0$  correspond à une condition de von Neumann avec flux nul imposé (condition homogène). Le cas limite  $h \rightarrow +\infty$  correspond à une condition de Dirichlet pour laquelle la température en paroi est égale à  $T_{ext}$ .

Ce type de conditions aux limites peut également être discrétisé par la méthode du nœud fictif décrite précédemment.

On récrit l'équation **Eq. 141** :

$$-\lambda \frac{T_0 - T_{-1}}{\Delta x} = h_0 \cdot (T_0 - T_{ext}) \Leftrightarrow T_{-1} = T_0 \cdot \left( 1 + \frac{h_0 \cdot \Delta x}{\lambda_{\frac{1}{2}}} \right) - \frac{h_0 \cdot \Delta x}{\lambda_{\frac{1}{2}}} T_{ext} \quad \text{Eq. 142}$$

On applique l'équation Eq. 136 au nœud  $i=0$ , et l'équation **Eq. 142**, on reçoit :

$$\left[ -\theta_1 T_1 + (1 + \theta_1 + \theta_{-1}) T_0 - \theta_{-1} \left( T_0 \left( 1 + \frac{h_0 \Delta x}{\lambda_{\frac{1}{2}}} \right) - \frac{h_0 \Delta x}{\lambda_{\frac{1}{2}}} T_{ext} \right) \right]^{n+1} = T_0^n + \Pi$$

$$[-\theta_1 T_1 + (1 + \theta_1 - H_0) T_0]^{n+1} = T_0^n + \Pi + H_0 T_{ext} \quad \text{Eq. 143}$$

Avec

$$H_0 = \frac{h_0 \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p \cdot \Delta x}$$

### I.5.4. Un exemple d'application

Sur un exemple avec  $i = 5$ , la condition en première espèce est à la frontière Ouest et troisième espèce pour la frontière Est, donc on a :

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -\theta_1 & 1+\theta_1+\theta_3 & -\theta_3 & 0 & 0 \\ 0 & -\theta_2 & 1+\theta_2+\theta_4 & -\theta_4 & 0 \\ 0 & 0 & -\theta_3 & 1+\theta_3+\theta_5 & -\theta_5 \\ 0 & 0 & 0 & -\theta_4 & 1-\theta_4+H_E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \end{bmatrix}^{n+1} = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \end{bmatrix}^n + \begin{bmatrix} 0 \\ \Pi \\ \Pi \\ \Pi \\ \Pi + H_E T_{ext,E} \end{bmatrix} \quad \text{Eq. 144}$$

Avec

$$H_E = \frac{h_E \cdot \Delta t}{\rho \cdot C_p \cdot \Delta x} \quad \text{Eq. 145}$$

Où

$h_E$ ,  $T_{ext,E}$ : Coefficient d'échange, température extérieure, respectivement, à la frontière Est du système.

### I.5.5. Application de la solution numérique en deux dimensions

L'équation du transfert de chaleur à discrétiser en deux dimensions dans l'espace cartésien est la suivante :

$$\rho \cdot C_p \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial y} \right) + P \quad \text{Eq. 146}$$

La discrétisation de l'équation de la chaleur bidimensionnel non linéaire en coordonnées cartésiennes (**Eq. 146**) est faite par un schéma de type ADI (Alternating Direction Implicit), afin d'obtenir un schéma de discrétisation inconditionnellement stable. Cette méthode consiste à effectuer une discrétisation de l'équation implicite suivant une direction et explicite suivant la direction perpendiculaire pour les instants pairs et à inverser les directions implicites et explicites pour les instants impairs. Cette méthode est décrite dans Ozisik.

## I.6. Discrétisation de l'équation de transfert de l'humidité

### I.6.1. Hypothèse

Avec les hypothèses énoncées au paragraphe IV.3.2.1,

- Le potentiel de transfert d'humidité est l'humidité relative

- La thermomigration de l'eau est négligée, et plus généralement pas de couplage entre transfert de chaleur et d'humidité
- L'hystérésis généralement observée sur les isothermes de sorption/désorption est négligée
- Pas d'effet de la température sur la courbe de sorption utilisée.

### I.6.2. Equation de transfert de l'humidité relative.

Dans le cas monodimensionnel, le transfert d'humidité obéit à la loi de Fick. Dans le cas monodimensionnel de l'espace cartésien, cette équation s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\partial w_e}{\partial h} \cdot \frac{\partial h}{\partial t} = D_h \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial h}{\partial x} \right) - P_h \quad \text{Eq. 147}$$

Avec

$\frac{\partial w_e}{\partial h}$  : Pente de l'isotherme de sorption/désorption (la capacité d'humidité), [-].

$D_h$  : diffusivité hydrique du matériau, [m<sup>2</sup>/s]

$P_h$  : terme permettant de tenir compte de l'apport (source) ou d'une perte (puits) d'humidité, il permet de modéliser la consommation locale d'eau par les réactions d'hydratation, [kg.s<sup>-1</sup>].

Où

$$P_h = \frac{\partial w_e}{\partial \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} + \frac{dw_n}{dt} \quad \text{Eq. 148}$$

La détermination des valeurs de paramètres  $\frac{\partial w_e}{\partial h}$  et  $\frac{\partial w_e}{\partial \alpha}$ , dans les équations **Eq. 147** et **Eq. 148**, est effectuée à partir des courbes numériques (**Eq. 89**).

La résolution numérique de l'équation **Eq. 147** peut être réalisée à l'aide des mêmes schémas de discrétisation que l'équation **Eq. 130**. Ces équations sont du même type et on note la correspondance entre les paramètres de ces deux équations dans le Tableau IV-4.

Tableau IV-4 : Les paramètres correspondants entre deux équations Eq. 130 et Eq. 147

L'équation Eq. 130	L'équation Eq. 148
$\rho.C_p$	$\frac{\partial w_e}{\partial h}$
$\lambda$	Dh
P	-Ph
T	h

### I.6.3. Conditions aux limites

(a) Conditions de première espèce (Dirichlet)

Humidité relative ( $h_0$ ) imposée sur la frontière du système, par exemple :

$$h|_{x=0}^n = h|_{x=0}^{n+1} = h_0 \quad \text{Eq. 149}$$

(b) Conditions de seconde espèce (von Neumann)

Densité de flux d'humidité relative ( $\varphi_{h0}$ ) imposée sur la frontière du système, par exemple :

$$-Dh \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \Big|_{x=0} = \varphi_{h0} \quad \text{Eq. 150}$$

(c) Conditions troisième espèce (Fourier)

Coefficient de transfert d'humidité convectif, imposé ( $i_0$ ) sur la frontière du système, par exemple :

$$-D_h \cdot \frac{\partial h}{\partial x} \Big|_{x=0} = i_0 \cdot (h|_{x=0} - h_{ext}) \quad \text{Eq. 151}$$

Avec

$h_{ext}$  : Humidité relative extérieure du système, [-].

$i_0$  : Coefficient de transfert d'humidité relative convectif, [kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>].

### I.7. Outil de simulation numérique

Le code de calcul a été implémenté dans MatLab (Poullain et al. 2006) et utilisé pour modéliser le processus d'hydratation de la pâte cimentaire. Ce choix est approprié pour la pâte cimentaire en cours d'hydratation, en considérant le modèle thermochimique.

Ce logiciel simule le processus d'hydratation en deux dimensions pour le milieu hétérogène réactif. Le but de cette partie est de mettre en évidence le rôle des propriétés thermophysiques des granulats sur la cinétique de prise de la pâte cimentaire. En effet, comme il a été mentionné plus haut, les bétons ou mortiers sont constitués d'une pâte cimentaire (de composition variable) et de granulats qui constituent les hétérogénéités du matériau composite. Ces hétérogénéités peuvent également être des armatures métalliques, des granulats isolants (billes de polystyrène, déchets de mousses de polyuréthane...) ou des matériaux à changement de phase intégrés dans le matériau. Or, ces hétérogénéités peuvent avoir des propriétés thermophysiques très différentes. Notamment, les conductivités thermiques des isolants et des alliages métalliques sont séparées par 2 ou 3 ordres de grandeurs. Il en est de même pour les capacités calorifiques de ces matériaux. De plus, ces matériaux constituent généralement une phase inerte qui ne participe pas aux réactions d'hydratation. Ils peuvent cependant les influencer d'un point de vue thermique et hydrique. En effet, la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation est libérée dans un milieu hétérogène au sein duquel les différentes phases ne s'échauffent pas à la même vitesse. Il se développe un champ de température présentant des disparités liées principalement à la concentration en hétérogénéités, à leurs propriétés thermophysiques et éventuellement à leur forme. Ces hétérogénéités agissent comme des puits de chaleur qui captent la chaleur produite par les réactions d'hydratation et limitent l'augmentation de la température du milieu. Cet effet est variable en fonction des paramètres cités ci-dessus. En fonction du type de granulats inséré dans le milieu, les cinétiques d'hydratation devraient être différentes puisque les réactions d'hydratation sont thermoactivées : les zones les plus chaudes (loin des granulats) devraient réagir plus vite que les zones situées près des puits de chaleur.

En plus du transfert de chaleur, la consommation d'eau par les réactions d'hydratation devrait entraîner le développement d'un champ d'humidité relative lui-même hétérogène. Des gradients d'humidité relative devraient alors apparaître de même qu'un transfert d'humidité au profit des zones les plus réactives et au détriment des zones les moins réactives.

Le but de cette partie est de simuler l'influence des différents paramètres précités afin d'étudier leur effet sur les cinétiques d'hydratation. On teste donc ici l'influence :

- Des propriétés thermophysiques des granulats
- De la forme des granulats
- De la concentration en granulats
- De la prise en compte du transfert d'humidité
- Du type de pâte de ciment

Sur ce logiciel, le calcul des champs de paramètres :  $T$ ,  $a$  et  $b$  est effectué en supposant une constance des propriétés thermo-physiques du matériau ( $\rho C$  et  $\lambda$ ; pas de variations au cours de l'hydratation, traduisant les faibles variations observées expérimentalement et prédites par le modèle de

(Tangtermsirikul et al. 2009) et (Choktaweekarn et al. 2009)) et une variation en fonction de l'humidité relative de paramètres hydro-physiques ( $\frac{\partial w_e}{\partial h}$  et  $D_h$ ).

Les valeurs des paramètres concernant la capacité d'humidité des formulations étudiées ( $k_{eau}$ ,  $v_{eau}$ ), sont récapitulées au Tableau IV-5 ci-dessus :

Tableau IV-5 : Paramètres  $\overline{V_{air,lia}}$  et  $v_{eau}$  des formulations introduits au logiciel.

Formulation	P0-25	P0-50	P40-25	P40-50	P80-25	P80-50
$\overline{V_{eau,lia}}^*$ , [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	1,00 (0,324)	1,28 (0,414)	0,98 (0,364)	1,10 (0,408)	0,88 (0,383)	0,74 (0,322)
$\overline{V_{air,lia}}$ , [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]	0,20	0,20	0,22	0,22	0,18	0,18
$v_{eau}$ [cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> ]*	0,80 (0,205)	1,08 (0,350)	0,76 (0,245)	0,88 (0,327)	0,57 (0,248)	0,72 (0,313)

\* : Les valeurs entre parenthèses expriment une valeur  $v_{eau}$  en g/g de liant, déterminée selon l'équation **Eq. 114** (Chapitre III).

### I.7.1. Le choix des valeurs de paramètres du logiciel

Le but de cette étape est de trouver un maillage et le meilleur pas de temps pour permettre d'obtenir les résultats appropriés. Les paramètres introduits ont été présentés dans le Tableau III-19 (chapitre III), en considérant les valeurs des paramètres  $E_a$ ,  $\tilde{A}$ ,  $Q_{inf}$  et le dosage en liant qui correspondent à la formulation P0-25.

Tableau IV-6 : Récapitulation des paramètres concernant le transfert d'humidité au logiciel.

Paramètres, [unité]	Valeurs utilisées
$\alpha_{inf}$ [-]	1
$h_{inf}$ [-]	1
$\tilde{A}$ , [s <sup>-1</sup> ]	Selon l'équation Eq. 121, avec A= 10000 ; B= 1,4 et C= 10,0.
$\lambda_{moy}$ , [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1
$\rho.C_{p,moy}$ , [J.m <sup>3</sup> .K <sup>-1</sup> ]	2,5 x 10 <sup>6</sup>
$Q_{inf}$ [J.g <sup>-1</sup> ]	En Tableau II-5 (chapitre II)
$h$ , [W.m <sup>2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	0
$i_0$ , [m <sup>2</sup> .h <sup>-1</sup> ]	0
$N_x=N_y$	100
$L_x=L_y$	2cm (Figure III-11)

### I.7.2. Influence des paramètres de simulation

Afin de tester l'influence du pas de temps sur la solution et déterminer un pas de temps optimal permettant de réaliser l'étude, on a effectué les simulations avec un pas de temps de 10, 100 et 200 s. Les résultats de la moyenne spatiale de la température calculée  $T$  et de l'humidité relative  $b$  sont présentés à la Figure IV-3. On peut remarquer qu'il n'y a quasiment pas d'influence du pas de temps sur la solution. Par conséquent, les simulations suivantes seront menées avec un pas de temps compris entre 100 et 200 s.

Par ailleurs, la valeur de l'écart type du résultat calculé dépend également de la maille du système. On choisit de discrétiser le milieu grâce à un maillage comportant 100 nœuds dans chaque direction de l'espace.

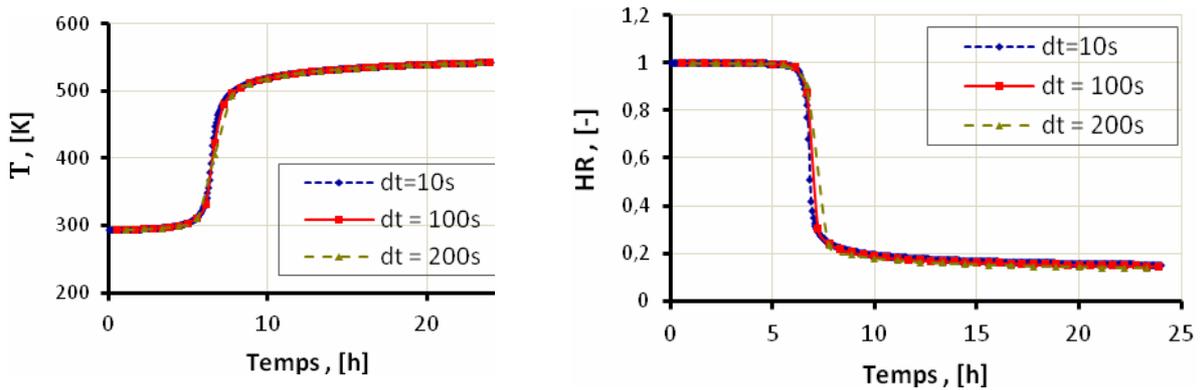


Figure IV-3 : Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée et l'humidité relative qui correspondent aux différents pas de temps (dt).

### I.7.3. Détermination de l'effet des caractéristiques des granulats sur le processus d'hydratation

Dans cette partie, on teste l'influence des paramètres suivants :

- Propriétés thermo-physiques ( $\lambda$  et  $\rho.C_p$ )
- Rapport de phases (concentration en granulats)

Cette étape de l'étude est une étape générale qui peut être adaptée à l'évolution de n'importe quel matériau cimentaire (Poullain et al. 2006), (Mounanga et al. 2007).

#### (a) Effet de la concentration granulaire

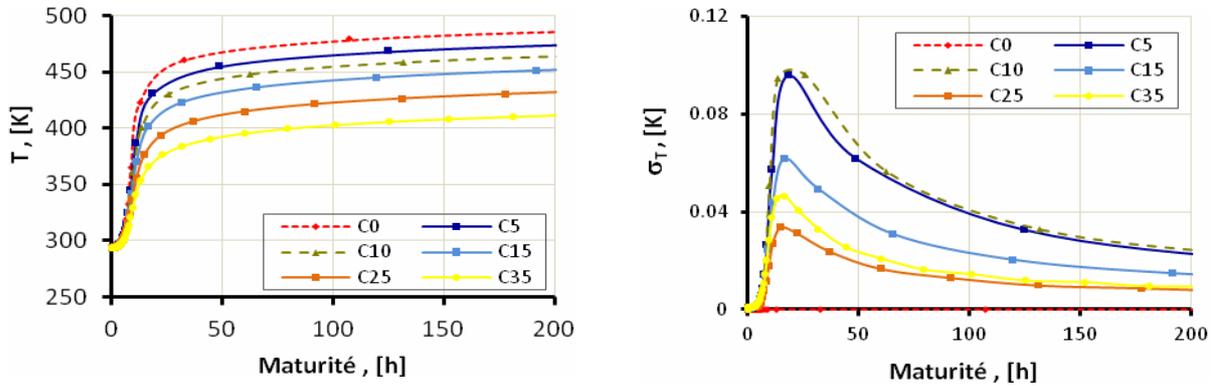
Les paramètres d'entrées des expériences numériques sont présentés dans le Tableau IV-7. Afin de créer le milieu de calcul, on spécifie la concentration granulaire à atteindre, la forme des grains ainsi que la courbe granulométrique correspondant à la phase granulaire que l'on souhaite placer dans le milieu. La première étape consiste à créer le milieu granulaire en tirant de manière aléatoire sur la courbe granulométrique (refus cumulé) les tailles de grain en commençant par les plus gros. Ces grains sont ensuite placés de manière aléatoire dans le milieu. Le tirage se termine lorsque la concentration granulaire, définie en deux dimensions comme le rapport entre la surface occupée par les grains et la surface totale du milieu, atteint la valeur préalablement spécifiée.

Tableau IV-7 : Les différentes concentrations granulaires appliquées dans l'expérience numérique.

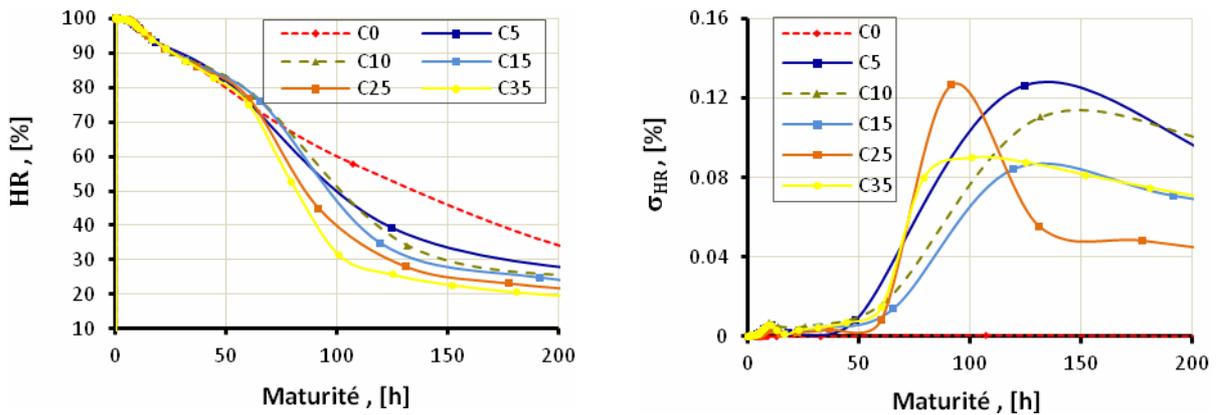
Caractéristiques du granulat				Concentration granulaire surfacique et sa notation, [%]					
Forme	Taille (mm)	$\lambda_g$ [J.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	$\rho.C_g$ [M].m <sup>-3</sup> .K <sup>-1</sup> ]						
Rond	d = 1	1	2,5	0 (C0)	5 (C5)	10 (C10)	15 (C15)	25 (C25)	35 (C35)

Dans les premières 200 heures d'hydratation en maturité, l'évolution de la moyenne spatiale des paramètres calculées ( $T$ ,  $HR$ ,  $a$ ) et les écarts-types correspondants ( $\sigma_T$ ,  $\sigma_{HR}$  et  $\sigma_a$ ) en fonction de la maturité (temps équivalent à 20°C), sont présentés sur les graphes de la Figure IV-3. Les températures atteintes

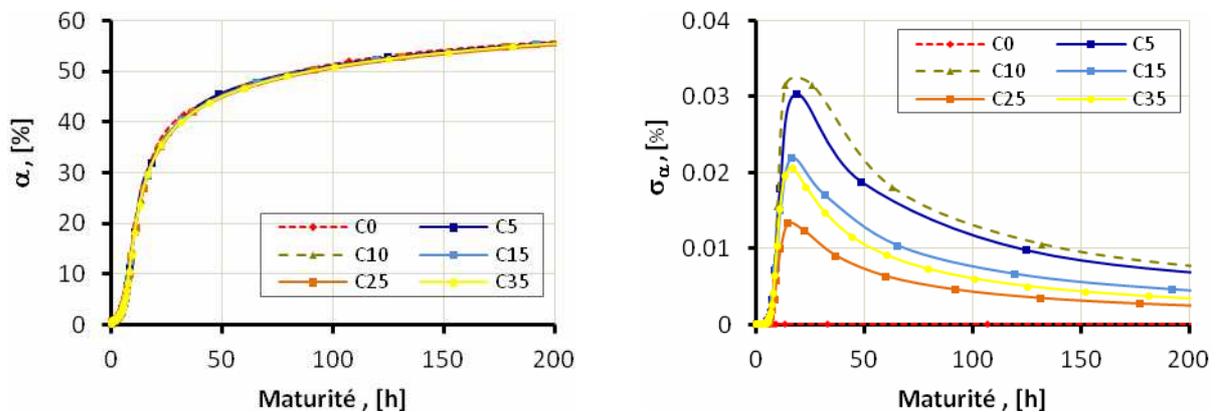
peuvent paraître élevées à juste titre. Cela est dû au fait que le milieu est parfaitement isolé et que la totalité de la chaleur produite par les réactions d'hydratation y est conservée. Bien sûr, lorsque de telles températures sont atteintes il y a normalement une vaporisation de l'eau dans le matériau, ce qui n'est pas pris en compte ici. La présente étude est une étude paramétrique permettant de tester l'influence de divers paramètres de formulation d'un mortier sur son évolution thermohydrochimique, de telles températures sont sans conséquence sur les conclusions tirées de ces expériences numériques.



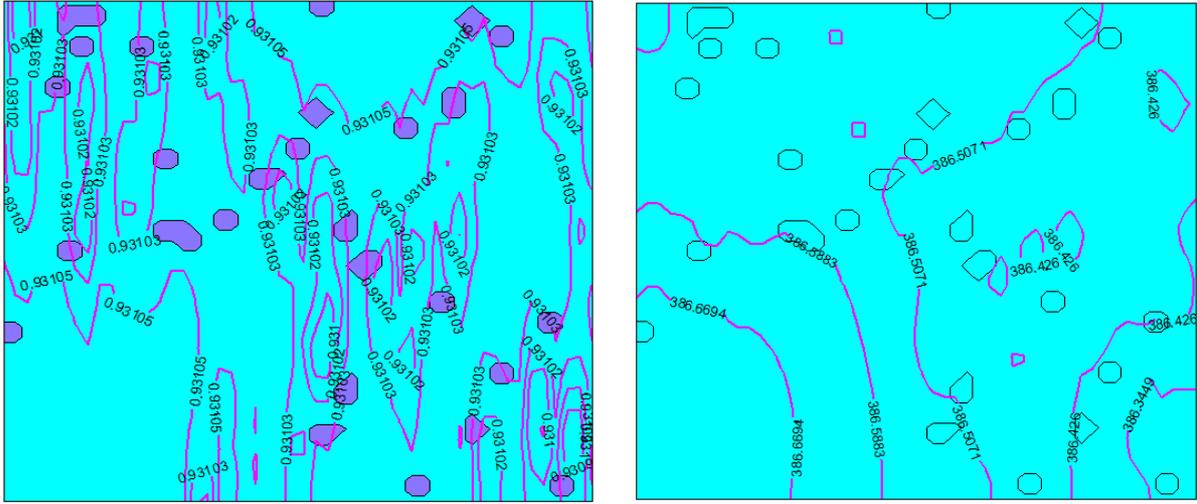
a. Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée  $T$  et son écart type spatial  $\sigma_T$ .



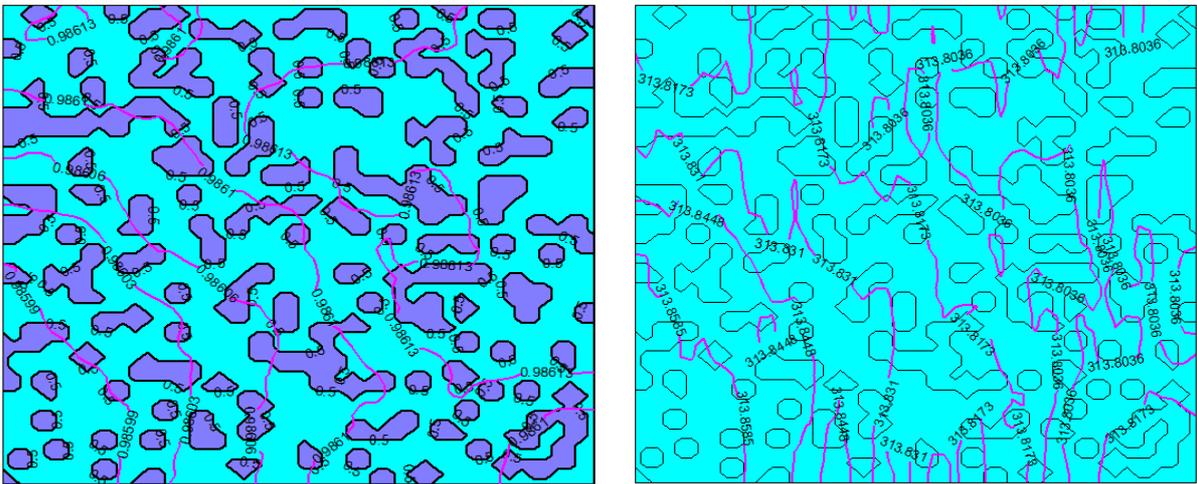
b. Evolution de la moyenne spatiale de l'humidité relative calculée  $HR$  et son écart type spatial  $\sigma_{HR}$ .



c. Evolution de la moyenne spatiale du degré d'hydratation  $\alpha$  calculé et son écart type spatial  $\sigma_\alpha$ .



d. Champ de température et champ d'humidité relative au moment correspondant à  $\sigma_I$  maximal pour le cas C5



e. Champ de température et champ d'humidité relative au moment correspondant à  $\sigma_I$  maximal pour le cas C35

Figure IV-5: Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la taille granulaire).

On remarque qu'à l'échelle macroscopique, la concentration en granulats influence l'évolution de la moyenne spatiale de la température et dans une moindre mesure de l'humidité relative dans le matériau. Ceci est dû au fait que l'augmentation de la concentration en granulats diminue la quantité de liant et donc le volume de phase réactive susceptible de libérer dans le milieu la chaleur d'hydratation. Il s'ensuit donc une augmentation moins importante de la température du milieu. De plus, une partie de la chaleur dégagée est stockée par les granulats, ce qui limite l'augmentation de la température. En revanche, l'effet de la concentration en granulats sur l'évolution du degré d'hydratation moyen est nul. Cependant, on remarque que malgré des évolutions de degré d'hydratation moyen peu influencées par la concentration en granulats, l'écart type montre des différences. Pour une pâte de ciment pure ( $C_0$ ), l'écart type demeure à 0, car les

conditions aux limites étant de seconde espèce homogène (flux nul en paroi, milieu parfaitement isolé), rien ne distingue un emplacement dans la pâte d'un autre. L'évolution est donc identique partout et l'écart type est donc nul. On peut voir en revanche que la concentration a un effet sur l'écart type et il existe un instant sur chaque courbe où l'écart type est maximal. Il y a alors de fortes disparités au sein du milieu qui tendent à s'amenuiser avec le temps. Ces disparités, démontrant l'hétérogénéité des champs en cours d'hydratation, se traduisent également sur les courbes d'évolution des écart types sur la température et l'humidité relative.

On remarque également que plus la concentration en granulats est élevée, plus l'écart type spatial est faible. Ceci est dû au fait que le milieu a été créé sur la base de granulats dont la taille est très inférieure à la taille caractéristique du milieu. Par conséquent les fortes concentrations sont obtenues à l'aide d'un grand nombre de granulats, ce qui tend à homogénéiser le milieu. Les hétérogénéités des champs sont donc moindres pour les fortes concentrations.

*(b) Effet de la taille du granulat*

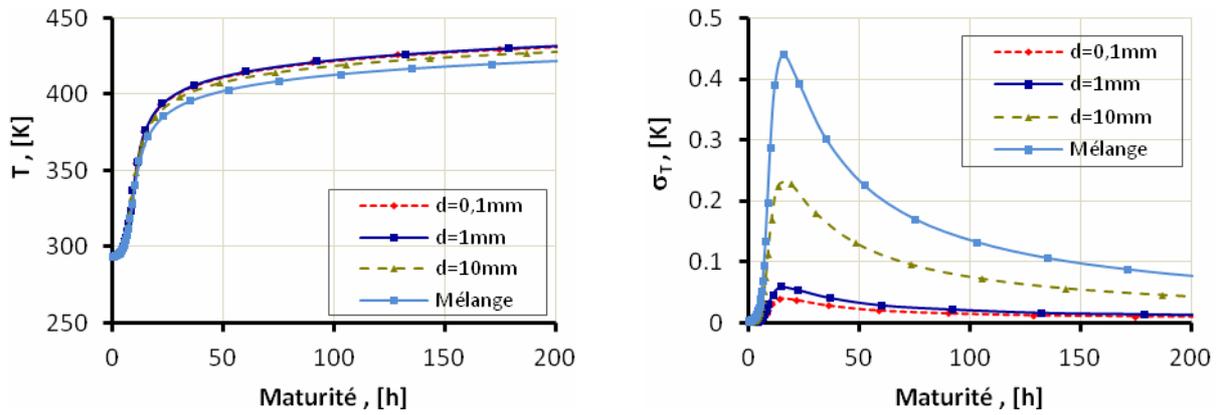
Les tailles des granulats appliquées aux expériences numériques sont données dans le Tableau IV-8

Tableau IV-8: *Tailles granulaires appliquées à l'expérience numérique.*

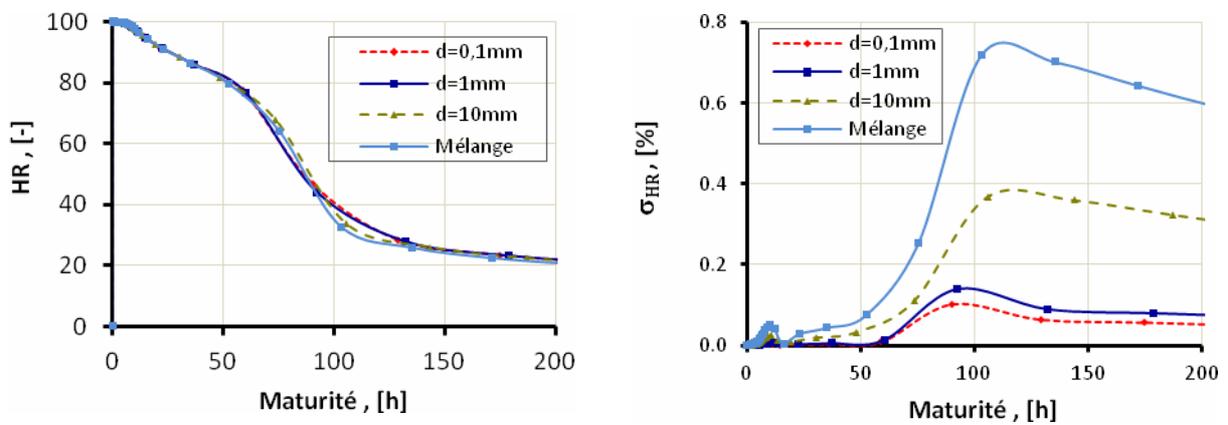
Caractéristiques du granulat					$\lambda_g$ [J.m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]	$\rho.C_g$ [ MJ.m <sup>-3</sup> . K <sup>-1</sup> ]	Concentration Granulaire surfactive , [%]
Forme	Taille (mm)						
Rond	d= 0,1	d = 1	d = 10	Mélange (C <sub>d=0,1</sub> * = C <sub>d=10</sub> ** = 12,5%)	1	2,5	25

\*, \*\*: Concentration granulaire en volume des graines d'un diamètre d=0,1mm et d=10mm, respectivement.

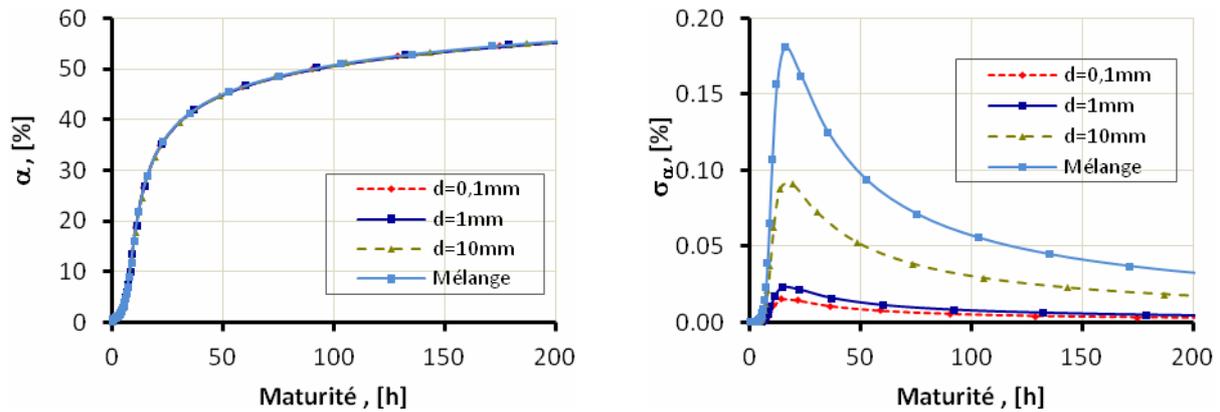
Les résultats d'expériences numériques de l'évolution des paramètres :  $T$  et  $\sigma_T$ ,  $\alpha$  et  $\sigma_\alpha$ ,  $HR$  et  $\sigma_{HR}$ , sont présentés à la Figure IV-5 :



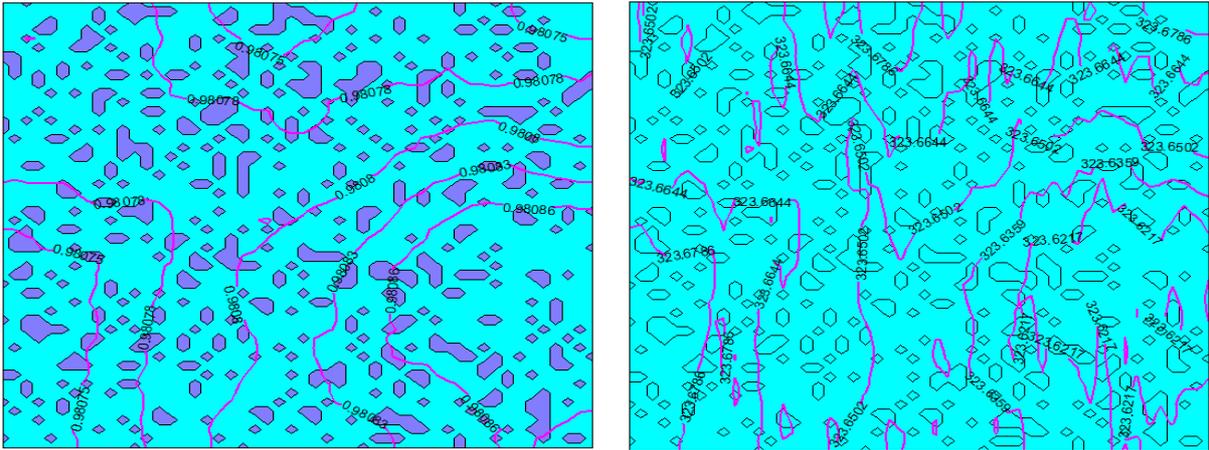
a. Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée  $T$  et son écart type spatial  $\sigma_T$ .



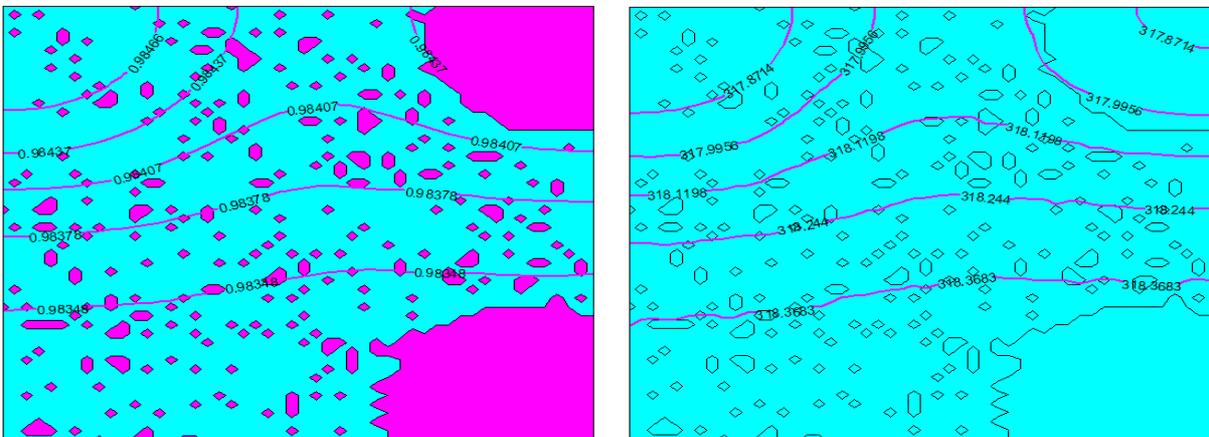
b. Evolution de la moyenne spatiale de l'humidité relative calculée  $HR$  et son écart type spatial  $\sigma_{HR}$ .



c. Evolution de la moyenne spatiale du degré d'hydratation  $\alpha$  calculé et son écart type spatial  $\sigma_\alpha$ .



d. Champ de température et champ d'humidité relative au moment correspondant à  $\sigma_T$  maximal pour le cas  $d = 0,1\text{mm}$



e. Champ de température et champ d'humidité relative au moment correspondant à  $\sigma_T$  maximal pour le cas mélangé

Figure IV-5: Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la taille granulaire).

En ce qui concerne l'évolution de la température, on remarque que la moyenne dépend peu de la taille des grains. En effet, la concentration de grains étant la même, c'est un effet de dilution du ciment par les granulats qui limite principalement l'augmentation de la température jusqu'à une valeur moindre que dans une pâte de ciment pure. L'élévation de température est cependant légèrement moindre pour les granulats de plus grande taille. En revanche, l'étude de l'écart type sur la température nous apprend que le champ de température est plus hétérogène en présence de granulats de grande taille. Ceci est dû au fait qu'il est plus difficile pour un gros granulat d'atteindre rapidement l'équilibre avec son environnement réactif du fait de sa plus grande inertie thermique. Plus la taille des grains est faible, plus leur température est proche de la température de la pâte. Leur capacité à perturber le champ de température est donc moindre que pour un gros grain qui agit comme un véritable puits de chaleur. On retrouve ici l'effet cité dans la partie précédente d'une homogénéité plus importante lorsque les granulats sont de faible taille.

(c) Effet de la forme granulaire

Pour cet effet, on a implémenté quatre formes granulaires : polygone (forme plus proche de la forme réelle d'un granulat), rond (forme homogène), triangle (forme la plus simple pour remplir une surface bidimensionnelle) et trognon (forme présentant deux surfaces convexes et deux surfaces concaves). Quelques exemples sont représentés sur la Figure IV-4.

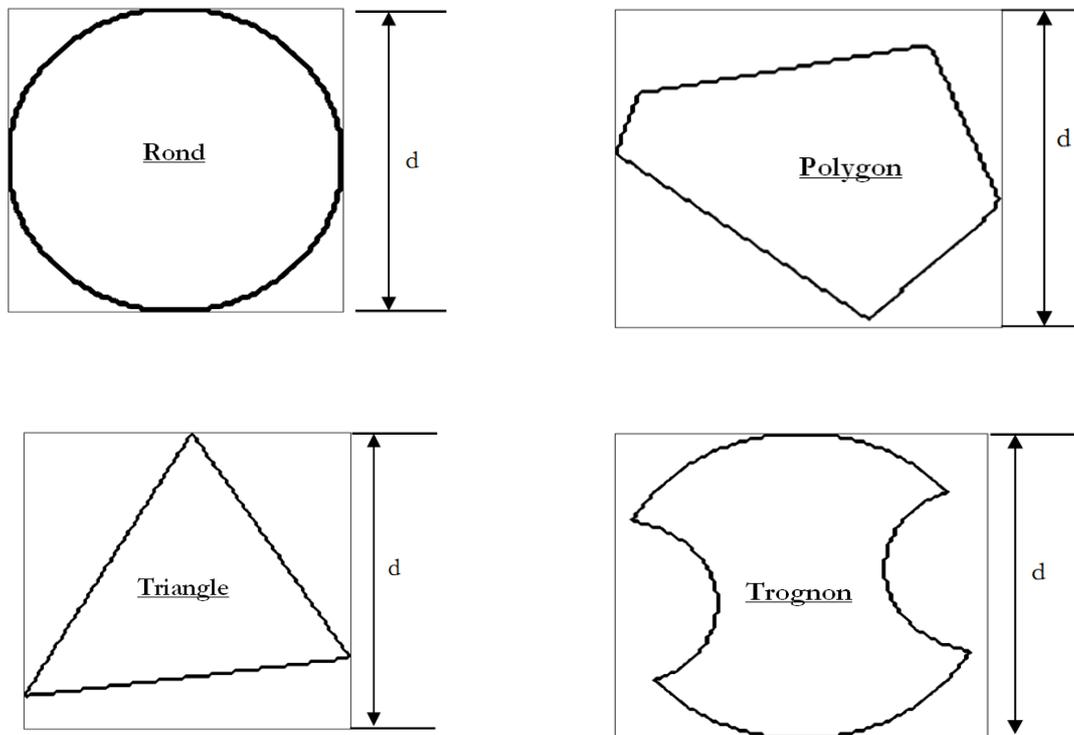


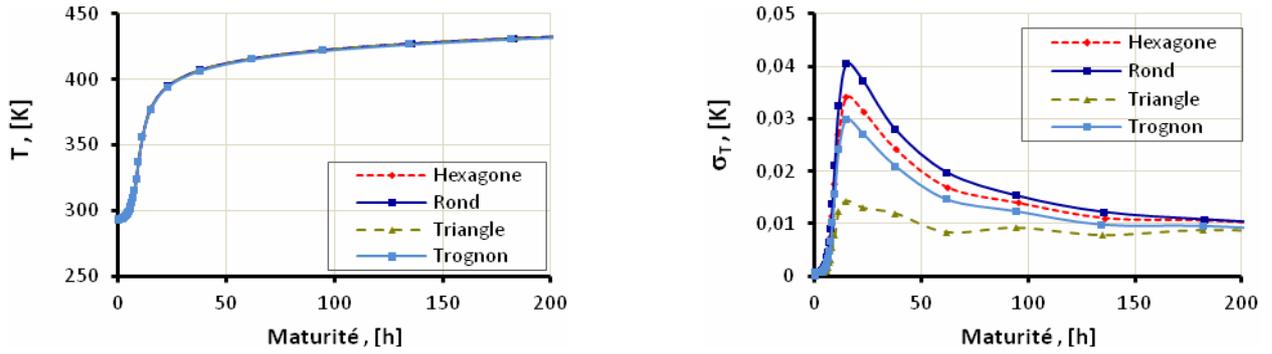
Figure IV-4 : Formes des grains

Les caractéristiques de l'expérience numérique sont présentées au Tableau IV-9

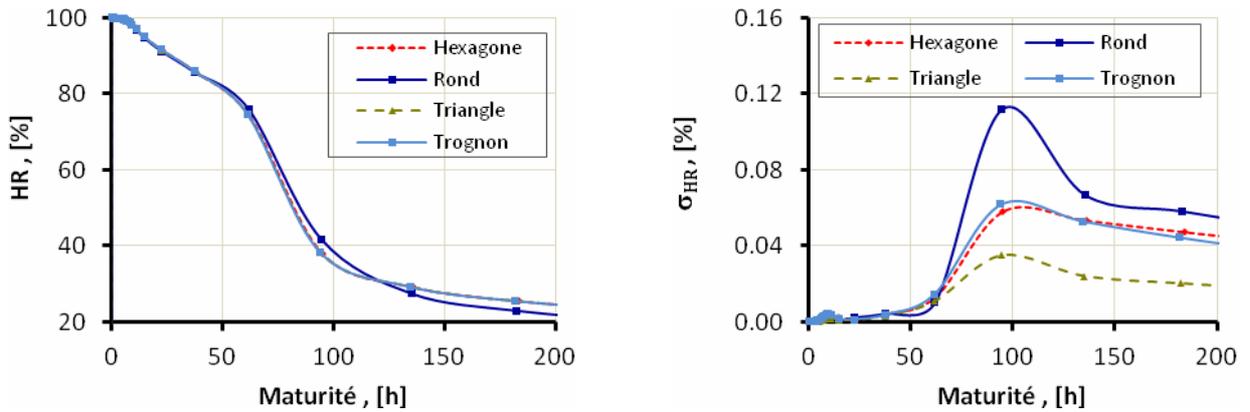
Tableau IV-9 : Formes granulaires utilisées pour l'expérience numérique.

Caractéristiques du granulat							Concentration Granulaire surfacique [%]
Forme				Taille (mm)	$\lambda_g$ [ $].m^{-1}. K^{-1}$ ]	$\rho.C_g$ [ $M].m^{-3}. K^{-1}$ ]	
Rond	Polygone	Triangle	Trognon	d=1	1	2,5	25

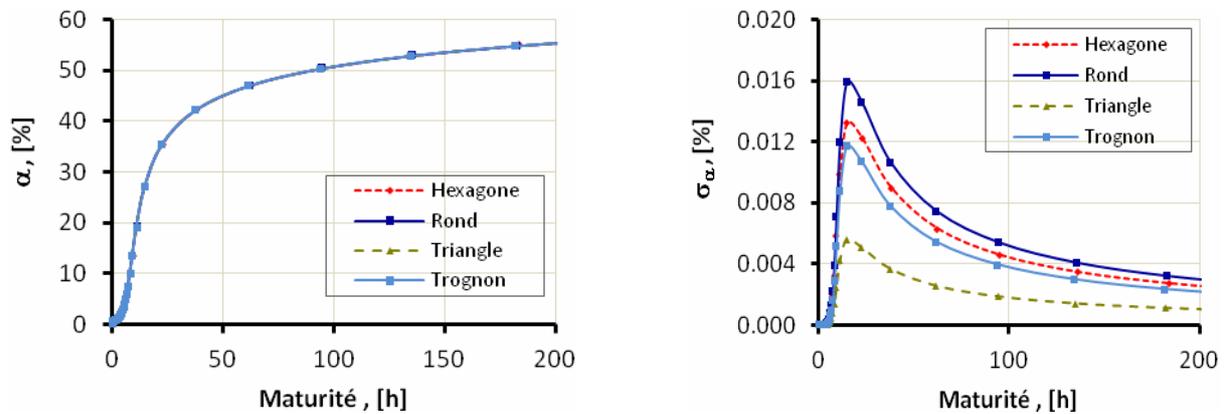
L'évolutions des paramètres :  $T$ ,  $HR$ ,  $\alpha$  et ses écart types sont présentés à la Figure IV-5 :



a. Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée  $T$  et son écart type spatial.



b. Evolution de la moyenne spatiale de l'humidité relative calculée  $HR$  et son écart type spatial.



b. c. Evolution de la moyenne spatiale du degré d'hydratation calculé  $\alpha$  et son écart type spatial.

Figure IV-5 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la forme granulaire).

Comme vu sur les résultats précédents, les évolutions moyennes de températures, humidité et degré d'hydratation sont peu influencées par les caractéristiques des granulats. Les différences essentielles sur les cinétiques sont observées sur les écarts types, donc sur les évolutions des hétérogénéités des champs au cours du temps. On remarque en effet que la forme des granulats semble jouer un rôle sur le

développement de ces champs, l'effet le plus important étant dû aux granulats ronds. On peut expliquer ceci par le fait que pour un même encombrement de granulat (plus grande longueur entre deux sommets du granulat), la surface totale occupée par un granulat de forme circulaire est supérieure. Le granulat circulaire a donc une capacité de stockage de la chaleur libérée par les réactions d'hydratation plus important et est plus susceptible d'influencer la cinétique.

Les écart types résiduels (au bout de 200h) les plus importants sont obtenus (par ordre croissant) pour la forme triangulaire, trognon, hexagone et ronde.

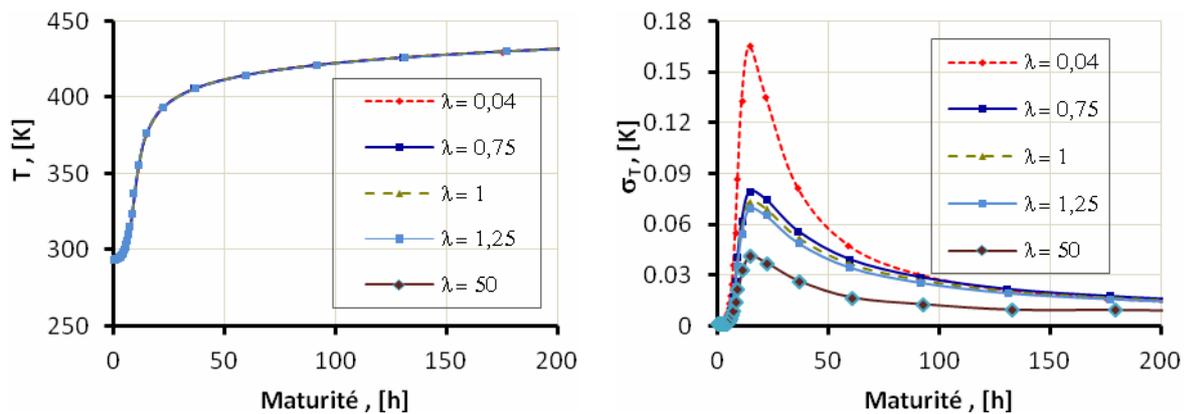
(d) Effet de la conductivité thermique granulaire ( $\lambda_g$ )

L'effet des caractéristiques des granulats sur la cinétique d'hydratation du matériau cimentaire a été mentionné dans (Mounanga et al. 2007), (Bouasker et al. 2006), (Poullain et al. 2006). La conductivité thermique d'un matériau représente sa capacité à transférer la chaleur. Elle joue donc un rôle dans l'évolution thermique du milieu et peut avoir une influence sur la cinétique de prise du matériau. On teste ici différentes valeurs de conductivité thermique des granulats afin de mettre en évidence un éventuel effet de ce paramètre. Les caractéristiques de l'expérience numérique sont présentées dans le Tableau IV-10.

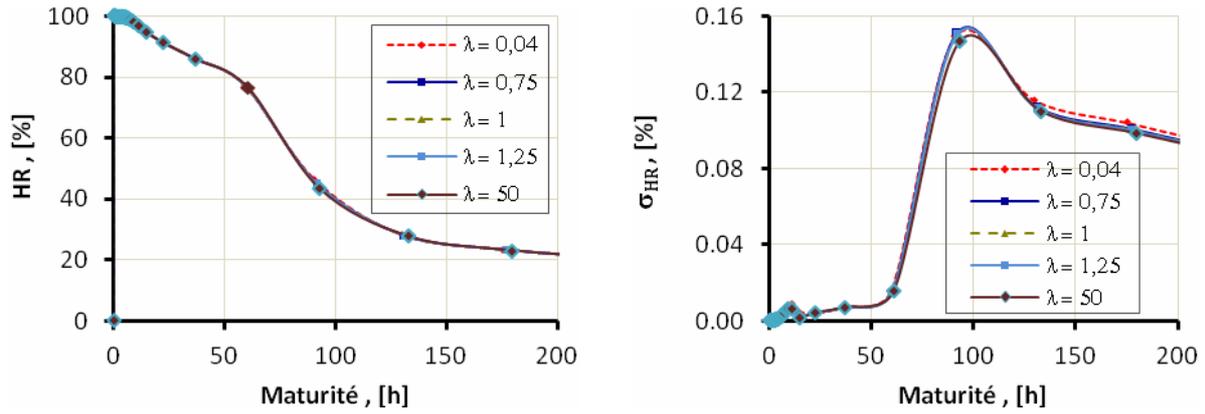
Tableau IV-10 : Les différentes conductivités thermiques granulaires  $\lambda_g$  appliqués sur l'expérience numérique

Caractéristiques du granulat								Concentration Granulaire surfacique , [%]
Forme	Taille (mm)	$\lambda_g$ [ W.m <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> ]					$\rho.C_g$ [MJ.m <sup>-3</sup> . K <sup>-1</sup> ]	
Rond	d = 1	0,04	0,75	1,00	1,25	50,00	2,5	25

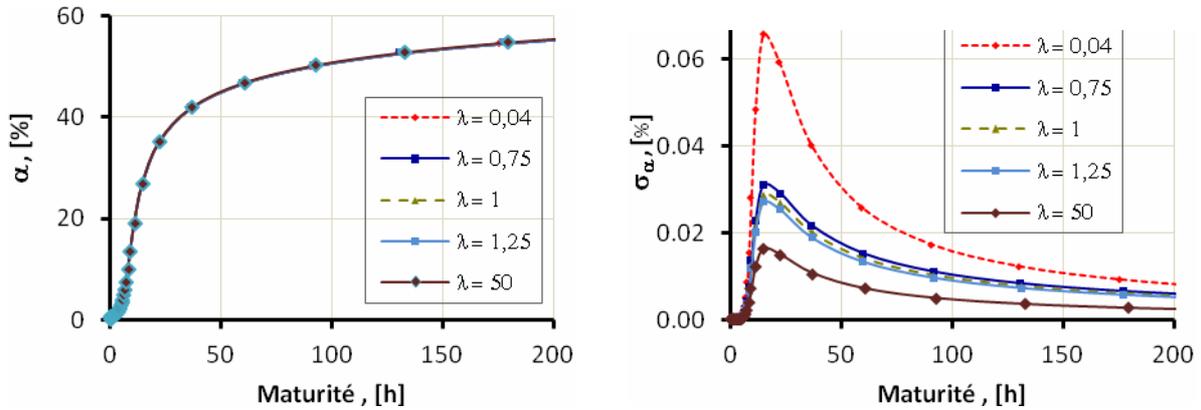
\*, \*\* : Concentration granulaire en volume des graines de  $\lambda=0,04$  et de  $\lambda=50$  W.m<sup>-1</sup>. K<sup>-1</sup>, respectivement.



a. Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée T et son écart type spatial.



b. Evolution de la moyenne spatiale de l'humidité relative calculée HR et son écart type spatial.



c. Evolution de la moyenne spatiale du degré d'hydratation calculé α et son écart type spatial.

Figure IV-6 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la valeur de la conductivité thermique des grains).

Pour les valeurs de conductivité thermique proches de 1 (granulats classiques), on s'aperçoit que l'effet est très faible. On remarque une influence nulle sur les évolutions globales du matériau et une très faible influence sur les écarts types spatiaux. On remarque toutefois qu'une conductivité thermique plus faible entraîne un écart type plus important aussi bien sur le champ de température que sur le champ de degré d'hydratation.

En revanche, pour des granulats isolants ou très conducteurs (armatures métalliques), les effets sont amplifiés. Les granulats isolants sont ceux qui provoquent les plus forts écarts-types sur le degré d'hydratation ou la température, alors qu'une forte conductivité thermique des granulats tend à homogénéiser les champs. Ceci est dû au fait que les granulats de forte conductivité thermique limitent les gradients de température dans le milieu.

(e) Effet de la valeur de capacité thermique volumique granulaire ( $\rho C_g$ )

La capacité thermique volumique représente la capacité des granulats à stocker la chaleur, ici la chaleur dégagée par les réactions d'hydratation. En fonction de leur capacité thermique, les granulats agissent comme des puits de chaleur de plus ou moins grande capacité. Pour une même quantité de

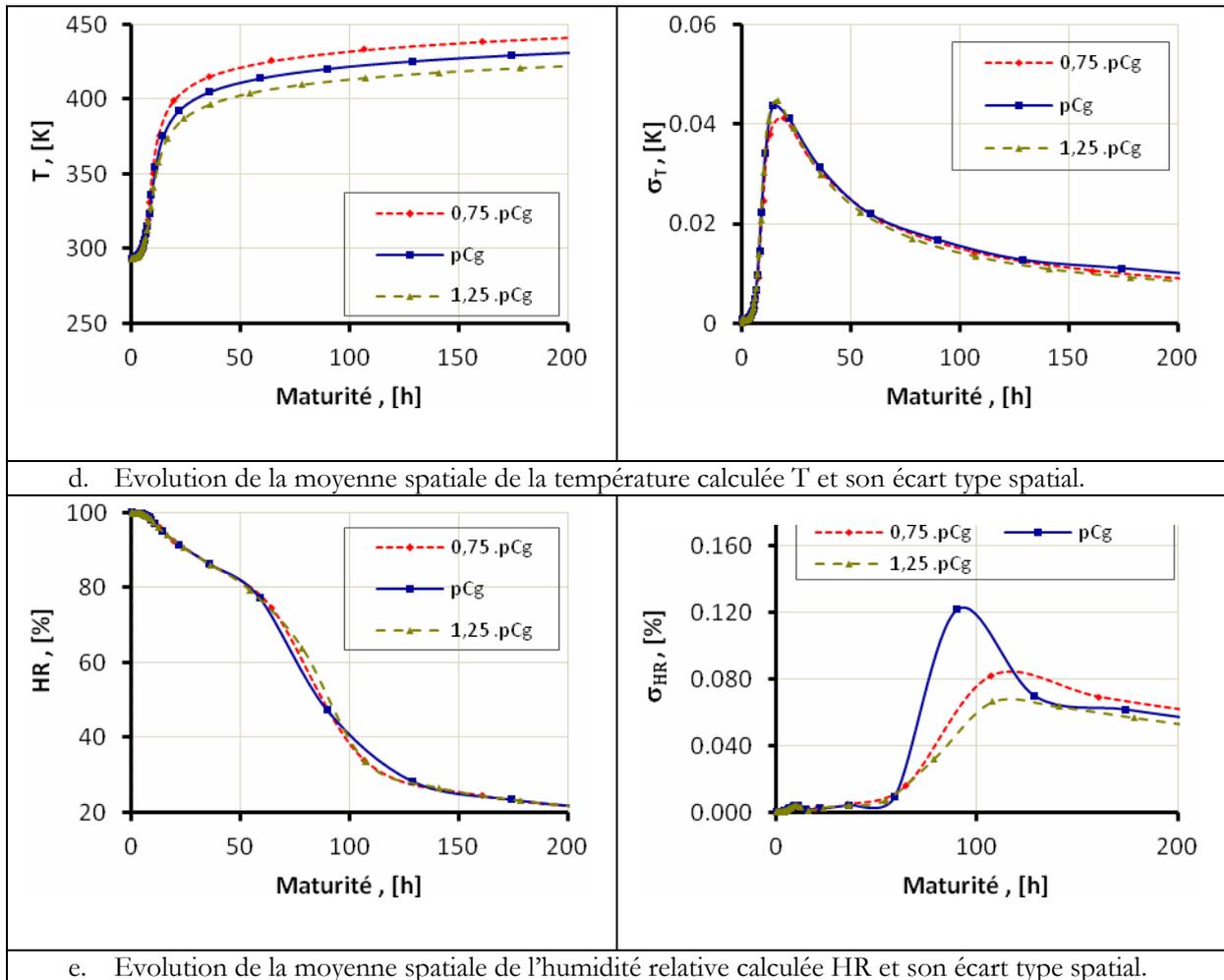
chaleur absorbée, les granulats de forte capacité thermique présentent un accroissement moindre de leur température que les granulats de faible capacité. Leur aptitude à modifier le champ de température dans le matériau est donc plus importante. Afin d'observer et confirmer cet effet, différentes valeurs de capacité thermique volumique granulaire ont été testées. Les valeurs utilisées dans les expériences numériques sont récapitulées dans le Tableau IV-11.

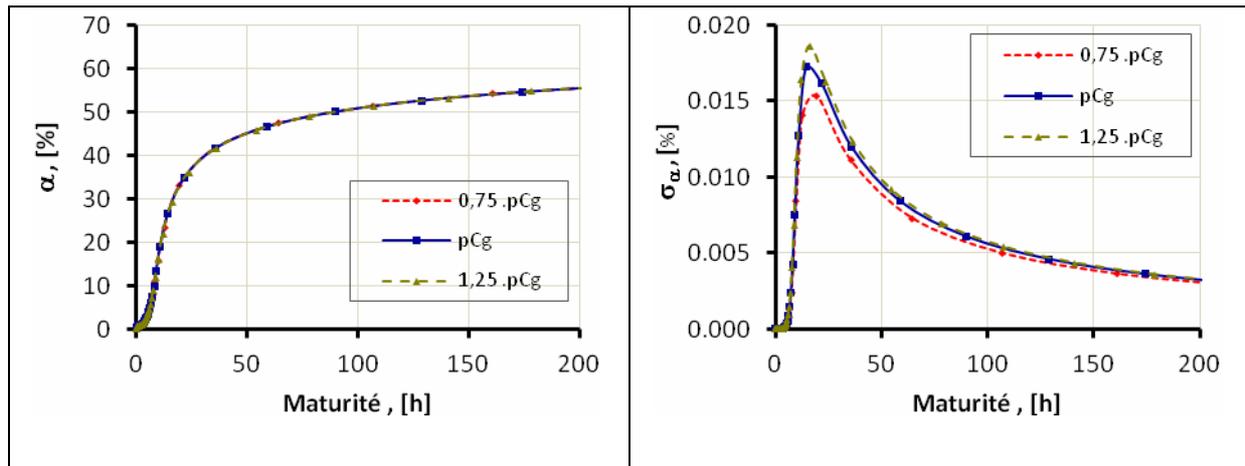
Tableau IV-11 : Les différentes capacités thermiques granulaires  $\rho C_g$  appliquées sur l'expérience numérique

Caractéristiques du granulat					Concentration Granulaire surfacique, [%]	
Forme	Taille (mm)	$\lambda_g$ [ $J.m^{-1}.K^{-1}$ ]	$\rho C_g$ [ $MJ.m^{-3}.K^{-1}$ ]			
Rond	d = 1	1 ( $\lambda_g$ )	1,875 ( $0,75\rho C_g$ )	2,5 ( $\rho C_g$ )	3,125 ( $1,25.\rho C_g$ )	25

\*, \*\*: Concentration granulaire en volume des graines de  $\rho C=0,75.\rho C_g$  et de  $\rho C=1,25.\rho C_g$ , respectivement.

En utilisant les paramètres entrés au Tableau IV-11, les évolutions temporelles de la moyenne spatiale des paramètres  $T$  et  $\sigma_T$ ,  $HR$  et  $\sigma_{HR}$ ,  $\alpha$  et  $\sigma_\alpha$  sont présentées dans la Figure IV-7





f. Evolution de la moyenne spatiale du degré d'hydratation calculé  $\alpha$  et son écart type spatial.

Figure IV-7 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres et leurs écart type (dans le cas de la variation sur la valeur de la capacité thermique des grains).

L'influence de la capacité thermique volumique est beaucoup plus importante que celle de la conductivité thermique. On remarque une influence aussi bien sur les moyennes de température que sur les écarts types. Comme on l'a évoqué plus haut, une capacité thermique élevée permet de limiter l'augmentation de la température moyenne du milieu.

#### I.7.4. Détermination de l'évolution thermohydrrique pour les formulations étudiées

Afin de décrire le processus d'hydratation des formulations étudiées, à l'aide de l'outil numérique présenté dans cette partie, on choisit de mener les calculs dans les conditions réelles de conservation des éprouvettes. Les calculs sont donc menés sur des éprouvettes carrées dont les dimensions sont données dans le tableau ci-dessous. On a choisi des conditions aux limites de troisième espèce aussi bien pour le transfert de chaleur que pour le transfert de masse. Les valeurs des coefficients d'échange sont données dans le tableau. On remarque que pour le transfert d'humidité en paroi, on a choisi un coefficient d'échange nul afin de représenter une paroi parfaitement imperméable.

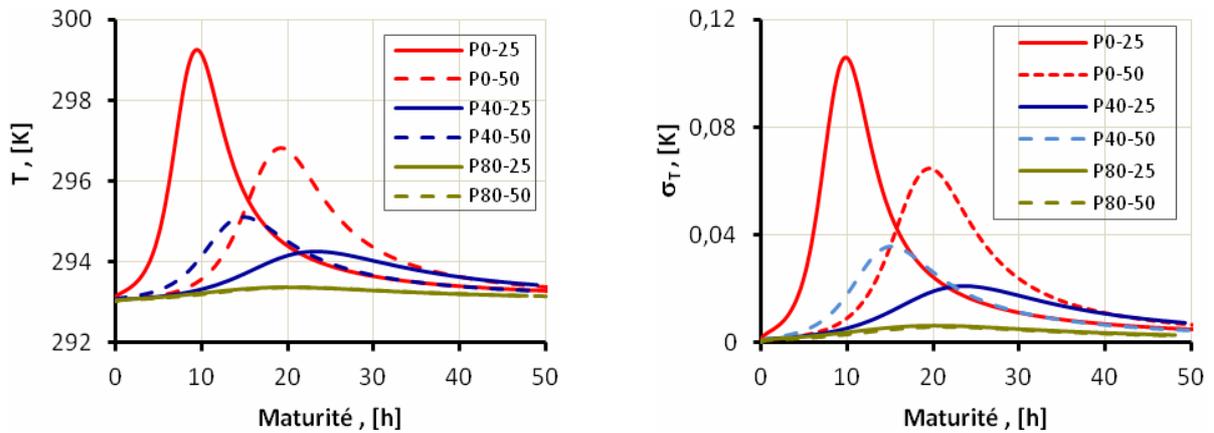
Les principaux paramètres utilisés sont récapitulés dans le Tableau IV-12.

Tableau IV-12 : Les paramètres introduits au logiciel pour toutes les formulations.

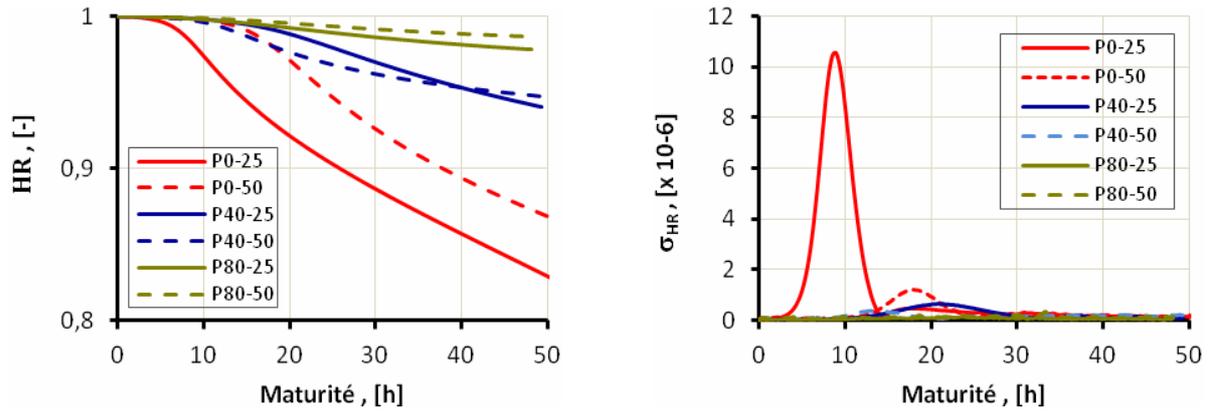
Paramètres, [unité]	Valeurs utilisées
$\alpha_{inf}$ [-]	1
$\alpha_{ini}$ [-]	0.005
$h_{ini}$ [-]	1
$T_{ini}$ [K]	273
$T_{exp}$ [K]	273
$h_o$ [W.m <sup>-2</sup> .K <sup>-1</sup> ]	8
$i_o$ [kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	0
$\tilde{A}_o$ [s <sup>-1</sup> ]	Selon l'Eq. 121, avec A= 10000 ; B= 1,4 et C= 10,0
$\tilde{A}$ [s <sup>-1</sup> ]	Selon l'Eq. 120, en considérant $f_1, f_2$ dans le Tableau III-17
$\lambda_{app}$ [W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]	1
$\rho.C_{app}$ [J.m <sup>3</sup> .K <sup>-1</sup> ]	2,5 x 10 <sup>6</sup>
$Q_{inf}$ [J.g <sup>-1</sup> ]	Voir <b>Tableau II-5</b> (chapitre II)
Dosage en liant, [kg.m <sup>-3</sup> ]	Voir Tableau III-18
$N_x=N_y$	30
$L_x = L_y$	10 cm Air Swimmers

Les calculs ont été réalisés en utilisant les paramètres d'entrées du Tableau IV-5 et du Tableau IV-6.

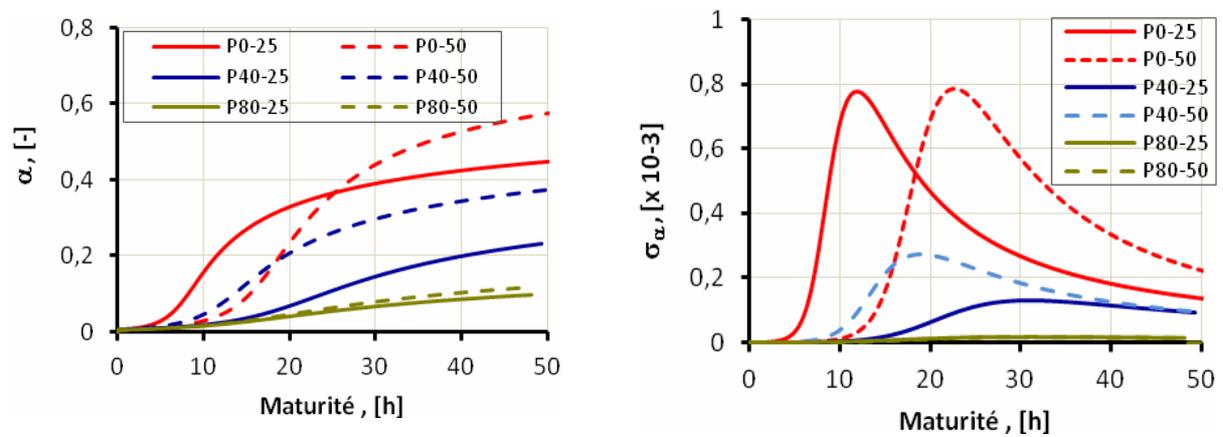
La Figure IV-8 présente les évolutions en fonction du temps d'hydratation équivalent (maturité) de la moyenne spatiale des paramètres calculés : T, HR,  $\alpha$  et de leurs écarts types.



- a. Evolution de la moyenne spatiale de la température calculée  $T$  et son écart type spatial.



b. Evolution de la moyenne spatiale de l'humidité relative calculée  $HR$  et son écart type spatial.



c. Evolution de la moyenne spatiale du degré d'hydratation  $\alpha$  calculé  $\alpha$  et son écart type spatial.

Figure IV-8 : Evolution de la moyenne spatiale des paramètres calculées :  $T$ ,  $HR$ ,  $\alpha$  et leurs écart type pour les formulations étudiées

En observant la Figure IV-8, on constate que :

- Pour les formulations à 0% CV (P0), un rapport E/L élevé conduit à une valeur maximale plus tardive (pic maximal) sur les paramètres de  $\sigma_T$  et  $\sigma_\alpha$ . Par contre, pour les teneurs en cendres volantes élevées (P40 et P80), le pic apparaît plus tôt. La valeur de l'écart absolu entre ces pics en maturité est vers 9h, 8h et 1h pour les formulations de P0 (0% CV), P40 (40% CV) et P80 (80% CV), respectivement.

La capacité adsorbé d'eau des formulations en cours d'hydratation est s'exprimé sous l'évolution de l'humidité relative  $HR$  en fonction du degré d'hydratation et a été présenté à la Figure IV-9

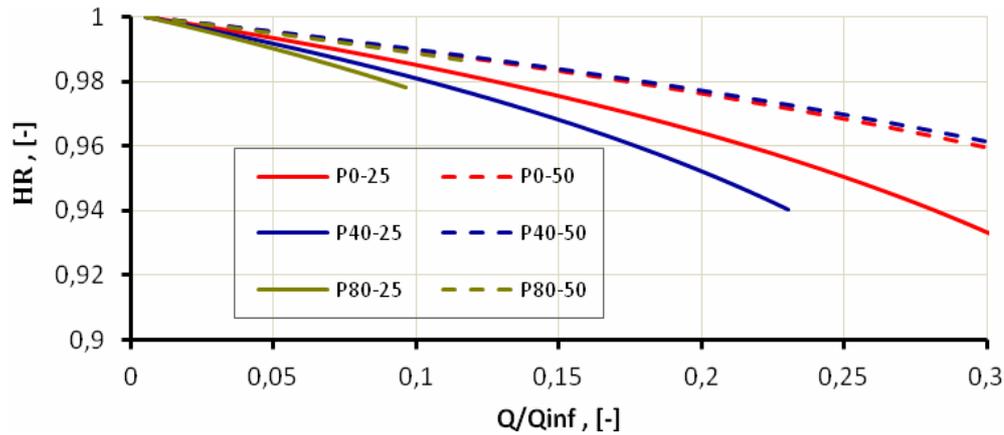


Figure IV-9 : Evolution de HR en fonction du degré d'hydratation.

En observant à la Figure IV-9, on constate que :

- Dans le cas  $E/L = 0,5$ , les courbes  $HR \sim Q/Q_{inf}$  sont presque confondues. En revanche, pour le cas  $E/L = 0,25$ , l'augmentation de la concentration en cendres volantes entraîne une augmentation de la quantité d'eau consommée (pour un degré d'hydratation donné). Cela montre l'accélération de l'hydratation de la fraction de ciment du fait de la présence des cendres volantes et cela s'explique également par les valeurs des paramètres hydrauliques ( $\overline{V_{eau,lia}}, v_{eau}$ ) du matériau étudié.
- Les courbes  $HR \sim \alpha$ , dans le cas  $E/L = 0,5$  (teneur en eau est élevé) montrent que la concentration de cendres volantes a très peu d'influence sur les caractéristiques hydrauliques des formulations étudiées.

## Conclusion et discussion

Grâce à ces simulations numériques, il a donc été possible d'étudier l'influence de différents paramètres sur l'évolution thermohydrochimique du milieu. Notamment, on a pu tester l'influence de propriétés liées aux granulats utilisés : concentration, forme, conductivité thermique, capacité thermique volumique. D'autres paramètres auraient pu être testés comme les paramètres hydriques (notamment la capacité des granulats à stocker de l'humidité et donc à fournir de l'humidité à un milieu ambiant qui en consomme du fait des réactions d'hydratation). Les simulations effectuées montrent que ces paramètres ont tous une influence plus ou moins importante sur l'évolution globale du milieu (observation des valeurs moyennes) ou sur l'hétérogénéité (observation des écarts types) des champs de température, d'humidité relative ou de degré d'hydratation. On a pu montrer que la capacité thermique volumique des granulats a une influence très importante sur l'évolution thermique du milieu. Elle permet en particulier, si elle est élevée, de limiter l'augmentation de température du milieu.

Les simulations menées ici constituent une première approche permettant d'étudier l'influence de ces différents paramètres. Dans la suite du travail, il conviendra de tester l'influence de granulats

présentant des propriétés thermophysiques très différentes des propriétés thermophysiques de la pâte de ciment, notamment dans le cas de granulats isolants ou au contraire très conducteurs de la chaleur. Les tendances observées ici pourraient être confirmées et des différences notables mises en évidence. Il restera alors à confirmer expérimentalement ces résultats numériques.

Il conviendra également de mieux modéliser l'évolution des propriétés thermophysiques des matériaux en fonction du degré d'hydratation ou de la température. Pour cela, les données manquent pour représenter ces évolutions, notamment les données permettant de représenter l'évolution des propriétés de transfert d'humidité d'un matériau non encore durci.





## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le remplacement d'une partie du ciment par des cendres volantes dans les matériaux cimentaires est une voie de valorisation possible et déjà réalisée à l'heure actuelle. Certains types de ciment intègrent déjà des cendres volantes dans des proportions variables ce qui entraîne diverses conséquences sur les propriétés des bétons produits : moindre dégagement de chaleur au jeune âge, accroissement plus lent des propriétés mécaniques, moindre risque de fissuration, diminution de la porosité, résistance plus grande aux agressions chimiques, plus faible perméabilité... Les avantages de l'incorporation des cendres volantes surpassent donc les inconvénients.

Les divers essais réalisés dans ce travail ont permis de confirmer les effets de l'incorporation des cendres volantes et d'étendre vers les hautes et basses températures et vers les taux de remplacement élevés (80%) les observations. On a ainsi pu montrer que les effets sur la cinétique d'hydratation sont complexes du fait de la compétition entre les réactions d'hydratation et la réaction pouzzolanique. Ces deux réactions sont thermoactivées avec des énergies d'activation différentes, ce qui accroît donc les interactions entre ces réactions. On a pu déterminer les énergies d'activation pour les différentes formulations en supposant un comportement global de la pâte de ciment. Ce point de vue a montré ses limites et une des conclusions de cette thèse est le fait que la prise en compte de ces interactions est indispensable à la bonne compréhension du phénomène de prise des liants composés. On a ainsi pu montrer que le concept de maturité n'est pas directement applicable sur l'ensemble du matériau du fait de profonds changements dans les profils de dégagement de chaleur pour un même matériau à des températures différentes (apparition d'un second pic). De plus, les modèles classiques découplant les deux réactions peinent à décrire finement les évolutions observées expérimentalement, notamment pour les forts taux de remplacement ou les hautes températures. Les données recueillies dans cette thèse complètent les données déjà existantes de la bibliographie et pourront permettre d'affiner les modèles existants.

Un travail sur les réactions chimiques au niveau microscopique permettrait de mieux comprendre les interactions, notamment dues à la consommation d'eau par les réactions d'hydratation et la réaction pouzzolanique, ainsi qu'à la consommation des produits des réactions d'hydratation (portlandite) par la réaction pouzzolanique. Ce travail complémentaire devrait permettre d'expliquer l'apparition du second pic de dégagement de chaleur, qui on le rappelle est observée pour les fortes températures aussi bien que pour des forts taux de remplacement du ciment par les cendres volantes. Ces études complémentaires permettront en outre de mieux comprendre l'effet de l'incorporation des cendres volantes sur l'évolution microstructurale du matériau.

La dernière partie de ce travail a porté sur la simulation de l'évolution thermo-hygro-chimique d'un matériau cimentaire composé au jeune âge. La résolution, dans un cas bidimensionnel nécessairement instationnaire, de l'équation de la chaleur, de l'équation de transfert d'humidité et des équations régissant la cinétique d'hydratation a été effectuée pour des milieux comportant des inclusions granulaires, de différentes tailles, en différentes concentrations, aux propriétés thermophysiques variées. Ce travail a permis de montrer l'influence de ces différents paramètres sur la cinétique de prise du matériau. Cette influence n'est pas forcément sensible sur l'évolution moyenne du matériau, mais des différences notables sont observées sur les champs de température, d'humidité et de degré d'hydratation. On a pu voir que l'écart type spatial calculé à partir de ces différents champs montre des évolutions différentes en fonction des paramètres de simulation (concentration en granulats, propriétés des granulats, forme des granulats...). Cette étude constitue une étape préliminaire avec en perspective une prise en compte plus fine des évolutions microstructurelle du matériau qui entraîne une évolution des propriétés thermophysiques (conductivité thermique, chaleur volumique) et de transfert d'humidité du matériau (diffusivité hydrique, courbe de sorption). Dans cette étude, des paramètres constants ont été pris, faute de données suffisantes. De plus, le problème a été ici simplifié en ne prenant pas en compte les évolutions avec la température des courbes de sorption ou même des fonctions d'affinité chimique du matériau. Or, on sait que ces paramètres peuvent évoluer de manière importante avec la température. Il conviendra donc d'en tenir compte dans les études ultérieures.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acker P. (1988). *Comportement mécanique du béton* : apports de l'approche physicochimique. ENPC Paris, France.
- Astm. (1998). *ASTM C1074. Annual Book of ASTM Standards* (Vol. 72).
- Bach, T. T. H. (2010). *Evolution physico-chimique des liants bas PH hydratés: influence de la température et mécanisme de rétention des alcalins*. Thèse de l'Université de Bourgogne. Retrieved from Université de BOURGOGNE
- Baert, G., De Belie, N., & De Schutter, G. (2010). A Multi-Compound Model for the Hydration of Portland Cement – Fly Ash Binders. In *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*. Ancona, Italy: Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies.
- Baroghel, B. V., Chaussadent, T., Croquette, G., Divet, L., & Gawsewitch, J. (2002). *Caractéristique microstructure et propriétés relative à la durabilité des bétons* (pp. 121–124). Paris, France: Report technique de LCPC.
- Bentz, D. (1997). Three-dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development. *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 3–21. Retrieved from <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=2567042>
- Bentz, D., Lura, P., & Roberts, J. (2005). Mixture proportioning for internal curing. *Concrete International*, 27 (2), 35–40. Retrieved from <http://concrete.nist.gov/~bentz/Mixpropfin/CI2702Bentz.pdf>
- Bentz, D. P. (2007). Transient plane source measurements of the thermal properties of hydrating cement pastes. *Materials and Structures*, 40(10), 1073–1080. doi:10.1617/s11527-006-9206-9
- Bentz, D. P., Jensen, O. M., Coats, A. M., & Glasser, F. P. (2000). Influence of silica fume on diffusivity in cement-based materials. I. Experimental and computer modeling studies on cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30, 953–962. doi:10.1016/S0008-8846(00)00264-7
- Bernard, O., Ulm, F.-J., & Lemarchand, E. (2003). A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 33(9), 1293–1309. doi:10.1016/S0008-8846(03)00039-5
- Bessenouci, M. Z., Bibi Triki, N. E., Khelladi, S., Draoui, B., & Abene, A. (2011). The apparent thermal conductivity of pozzolana concrete. In *Physics Procedia* (Vol. 21, pp. 59–66). doi:10.1016/j.phpro.2011.10.010
- Bich, C. (2005). Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. *Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*. Retrieved from <http://www.theses.fr/2005ISAL0009>

- Biermacki, J. J., Williams, P. J., & Stutzman, P. E. (2001). Nonlinear analysis of temperature and moisture distributions in early-age concrete structures based on degree of hydration. *ACI Materials Journal*, 98(4), 340–349.
- Bouasker, M. (2007). *Etude numérique et expérimentale du retrait endogène au très jeune âge des pâtes de ciment avec et sans inclusions*. Thèse de l'Université de Nantes.
- Bouasker, M., Grondin, F., Mounanga, P., & Khelidj, A. (2006). Retrait chimique des mortiers au très jeune âge: influence des inclusions granulaires. *XXIVèmes RUGC - Construire : les nouveaux défis*. Retrieved from [http://oldgc.iut-nimes.fr/internet/augc/Papiers/031\\_bou.pdf](http://oldgc.iut-nimes.fr/internet/augc/Papiers/031_bou.pdf)
- Bouguerra, A. (1997). *Contribution à l'étude d'un procédé de valorisation de déchets argileux : comportement hygrothermique des matériaux élaborés*. INSA de Lyon, France.
- Bourissai, M. (2010). thermo-chimio-hydro-mécanique d'un ciment pétrolier au très jeune âge en conditions de prise HP/HT: approche expérimentale et analyse par changement d'échelle. *Thèse de l'Université Paris-Est, France*, 253. Retrieved from <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00582893/>
- Bresciani, C., Care, M. S., Ollivier, M. J., Lee, M. J. Van Der, & Guillot, M. X. (2008). Simulation numérique de l'hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d'une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux ajouts minéraux.
- Briffaut, M. (2010). Étude de la fissuration au jeune âge des structures massives en béton : influence de la vitesse de refroidissement, des reprises de bétonnage et des armatures. *Thèse de l'Université Paris 6*.
- Brouwers, H. J. H. (2004). The work of Powers and Brownard revisited: Part 1. *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1697–1716. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.031
- Brouwers, H. J. H. (2005). The work of Powers and Brownard revisited: Part 2. *Cement and Concrete Research*, 35(10), 1922–1936. doi:10.1016/j.cemconres.2005.04.009
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., ... Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208–1223. doi:10.1016/j.cemconres.2010.09.011
- Bumrongjaroen, W., & Livingston, R. (2009). A Figure of Merit for Fly Ash Replacement of Portland Cement, (Class C). Retrieved from <http://www.flyash.info/2009/079-bumrong2009.pdf>
- Byfors, J. (1980). *Plain concrete at early ages*. Thesis of Swedish Cement and Concrete Institute.
- C. Bresciani. (2008). *Simulation numérique de l'hydratation et du développement des propriétés physiques et mécaniques d'une pâte de ciment afin de sélectionner de nouveaux. thèse de l'Université Paris VI*. thèse de l'Université Paris VI. Retrieved from [http://bib.rilk.com/5221/01/Th%C3%A8se\\_Bresciani.pdf](http://bib.rilk.com/5221/01/Th%C3%A8se_Bresciani.pdf)
- Carino, N. J., & Lew, H. S. (2001). THE MATURITY METHOD : FROM THEORY TO NOTE : The Maturity Method : From Theory to Application 1.
- Choktaweekarn, P., Saengsoy, W., & Tangtermsirikul, S. (2009). A model for predicting the specific heat capacity of fly-ash concrete. *ScienceAsia*, 35, 178–182. doi:10.2306/scienceasia1513-1874.2009.35.178
- D'Aloia, L., & Chanvillard, G. (2002). Determining the “apparent” activation energy of concrete: Ea—numerical simulations of the heat of hydration of cement. *Cement and Concrete Research*, 32, 1277–1289. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602007913>

- De Sensale, G. R., Ribeiro, A. B., & Gonçalves, A. (2008). Effects of RHA on autogenous shrinkage of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, 30, 892–897. doi:10.1016/j.cemconcomp.2008.06.014
- Di Luzio, G., & Cusatis, G. (2009). Hygro-thermo-chemical modeling of high performance concrete. I: Theory. *Cement and Concrete Composites*, 31(5), 301–308. doi:10.1016/j.cemconcomp.2009.02.015
- EN. (1992). Euro2. Euro Norme.
- Folliard, K. J., Juenger, M., Schindler, A., Whigham, J., & Meadows, J. L. (2008). *Prediction model for concrete behavior* (Vol. 7).
- Fuji, K., & Kondo, W. (1974). Kinetics of the hydration of tricalcium silicate. *Journal of the American Ceramic Society*, 57, 492–502.
- Hwang, C. L., & Wu, D. S. (1989). Properties of cement paste containing rice husk ash. In *Properties of cement paste containing rice husk ash* (pp. 733–762). Trondheim, Norway: 3rd CANMET ACI International Conference on Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete, SP114-35.
- Kada-Benameur, H., Wirquin, E., & Duthoit, B. (2000). Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry. *Cement and Concrete Research*, 30, 301–305. doi:10.1016/S0008-8846(99)00250-1
- Kishi, T. Maekawa, K. (1994). Thermal and mechanical modelling of young concrete based on hydration process of multi-component cement materials. Thermal cracking in concrete at early age. *Rilem Proceeding* 25.
- Kjellsen, K. O., Detwiler, R. J., & Gjrv, O. E. (1990). Pore structure of plain cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*. doi:10.1016/0008-8846(90)90055-3
- Krauß, M., & Hariri, K. (2006). Determination of initial degree of hydration for improvement of early-age properties of concrete using ultrasonic wave propagation. *Cement and Concrete Composites*, 28, 299–306. doi:10.1016/j.cemconcomp.2006.02.007
- Lacarière, L. (2007). Prvision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton. *These de doctorat, Université de Toulouse France*. Retrieved from [http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Prvision+et+évaluation+de+la+a+fissuration+precode+des+ouvrages+en+béton#0](http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Prvision+et+évaluation+de+la+fissuration+precode+des+ouvrages+en+béton#0)
- Lam, L., Wong, Y. ., & Poon, C. . (2000). Degree of hydration and gel/space ratio of high-volume fly ash/cement systems. *Cement and Concrete Research*, 30(5), 747–756. doi:10.1016/S0008-8846(00)00213-1
- Lothenbach, B., & Winnefeld, F. (2006). Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209–226. doi:10.1016/j.cemconres.2005.03.001
- Mehta, P. K. (1981). Studies on blended portland cements containing santorin-earth. *Cement and Concrete Research*, 11, 507–518.
- Meinhard, K., & Lackner, R. (2008). Multi-phase hydration model for prediction of hydration-heat release of blended cements. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 794–802. doi:10.1016/j.cemconres.2008.01.008

- Mills, R. H. (1966). Proceedings of the Symposium on the Structure of Portland Cement Paste and Concrete. *Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes*, 406–424.
- Mindess, S., & Young, J. . (1981). *Concrete* (Vol. 1). Englewood, NJ: Prentice-Hall.
- Mindess S., Young J. F., D. (2003). *Concrete: Prentice-Hall* (Vol. 38). New Jersey, Etats-Unis: Upper Saddle River.
- Mounanga, P. (2004). *Étude expérimentale du comportement de pâtes de ciment au très jeune âge : hydratation , retraits , propriétés thermophysiques*. Université de Nantes, France.
- Mounanga, P., Poullain, P., Bastian, G., & Khelidj, A. (2007). Matrices cimentaires en cours d ' hydratation Etude du couplage thermo-chimique au sein de matrices cimentaires en cours d ' hydratation. *Revue Européenne de Génie Civil*, (September 2013), 37–41. doi:10.3166/REGC.11.725-737
- NF EN197-1. La norme ciments courants (2001). France- Européen.
- Nguyen, T. (2006). Influence de la nature du liant et de la température sur le transport des chlorures dans les matériaux cimentaires. *Thèse de l'INSA TOULOUSE, France*, (Lmdc), 224. Retrieved from <http://eprint.insa-toulouse.fr/archive/00000112/>
- Nguyen, V. T. (2011). Rice husk ash as a mineral admixture for Ultra High Performance Concrete. *Thèse de l'Université de technologie de Delft, Pays-Bas*, 183. Retrieved from <http://repository.tudelft.nl/view/ir/uuid:2e77e209-ce36-4a9e-be3c-760181f71ae6/>
- Nguyen, V. T., Ye, G., Breugel, K. V., & Guo, Z. (2010). Apparent Activation Energy of Cement Blended with Rice Husk Ash. *claisse.info*. Retrieved from [http://www.claisse.info/2010\\_papers/139.pdf](http://www.claisse.info/2010_papers/139.pdf)
- Pertué, A. (2008). Etude expérimentale du retrait endogène, du fluage propre et de la fissuration des matrices cimentaires aux jeune et très jeune âges. *Thèse de l'Université de Nantes, France*. Retrieved from <http://www.theses.fr/2008NANT2076>
- Poole, J. (2007). *Modeling temperature sensitivity and heat evolution of concrete*. Retrieved from <http://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=X-wcrerHgfiC&oi=fnd&pg=PA6&dq=Modeling+Temperature+Sensitivity+and+Heat+Evolution+of+Concrete&ots=YlaMQtYX3B&sig=6tWnBj2notlSFskkSCCRBvUb2X8>
- Poullain, P., Mounanga, P., Bastian, G., & Coue, R. (2006). Determination of the thermophysical properties of evolutive porous media: Application to Civil Engineering materials. *The European Physical Journal – Applied Physics*, 33(1), 35–49.
- Poullain, P., Mounanga, P., & Bastian, G. (2006). Détermination rapide des propriétés de transfert thermique de matériaux cimentaires soumis au séchage. In *Transfert* (pp. 1–2). Lille, France.
- Powers, T. C., & Brownyard, T. L. (1947). Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. *J. Am. Concrete Inst., Bulletin 2*, pp. 101–132, pp. 249–336, pp. 469–505, pp. 549–602.
- Saul, A. G. A. (1951). Principles underlying the steam curing of concrete at atmospheric pressure. *Magazine of Concrete Research*. doi:10.1680/mac.1951.2.6.127
- Schindler, A., & Folliard, K. (2005). Heat of hydration models for cementitious materials. *ACI Materials Journal*, (102). Retrieved from <http://www.concrete.org/Publications/InternationalConcreteAbstractsPortal.aspx?m=details&i=14246>

- Schutter, G., & Taerwe, L. (1996). Degree of hydration-based description of mechanical properties of early age concrete. *Materials and Structures*. doi:10.1007/BF02486341
- Sierra, R. (1982). 7E CONGRES INTERNATIONAL DE LA CHIMIE DES CIMENTS. In *Répartition des différentes forme d'eau dans la structure des pâtes pures de C3S et de ciment Portland* (pp. 77–81). Bulletin de liaison des Ponts et Chaussées 177.
- Stefan, L. (2009). Étude expérimentale et modélisation de l'évolution des propriétés mécaniques au jeune âge dans les matériaux cimentaires. *Thèse de l'Ecole normale supérieure de Cachan, France*, 302. Retrieved from <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00624989/>
- Tangtermsirikul, S., Choktaweeakarn, P., & Saengsoy, W. (2009). A model for predicting thermal conductivity of concrete. *Magazine of Concrete Research*, 61(4), 271–280. doi:10.1680/macrc.2008.00049
- Tennis, P. D., & Jennings, H. M. (2000). A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 30(6), 855–863. doi:10.1016/S0008-8846(00)00257-X
- Tikalsky, P. E., Tepke, D., & Camisa, S. (2003). *MATURITY METHOD DEMONSTRATION Final Report* (p. 61). Pennsylvania State University, Washington, D.C, USA.
- Torrenti, J. M. (2005). Mechanical threshold of cementitious materials at early age. *Materials and Structures*. doi:10.1617/14203
- Ulm, F. J., & Cossy O. (1995). Modelling of thermochemomechanical couplings of concrete at early age. *Material and structure*, 38, 299–304.
- Ulm, F. J., & Coussy, O. (1998). Couplings in early-age concrete: from material modeling to structural design. *International Journal of Solids and Structures*, 7683(97). Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002076839700317X>
- Ulm, F.-J., & Coussy, O. (1998). Couplings in early-age concrete: From material modeling to structural design. *International Journal of Solids and Structures*. doi:10.1016/S0020-7683(97)00317-X
- Waller, V. (2000). Relation entre formulation d'un béton et propriétés mécaniques, formulation et chaleur d'hydratation, cas de cendre volantes. *Thèse de l'ENPC*.
- Waller, V., De Larrard, F., & Roussel, P. (1996). Modeling the temperature rise in massive high performance concrete Structures. In *Proceeding of the 4th International Symposium on Utilization of High-strength/High-performance Concrete* (pp. 415–421). Paris, France.
- Wirquin, E., Broda, M., & Duthoit, B. (2002). Determination of the apparent activation energy of one concrete by calorimetric and mechanical means: influence of a superplasticizer. *Cement and concrete research*, 32, 1207–1213. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602007706>
- Ye, G., Lura, P., Van Breugel, K., & Fraaij, A. L. A. (2004). Study on the development of the microstructure in cement-based materials by means of numerical simulation and ultrasonic pulse velocity measurement. *Cement and Concrete Composites*, 26, 491–497. doi:10.1016/S0958-9465(03)00081-7
- Yu, Q., Sawayama, K., Sugita, S., Shoya, M., & Isojima, Y. (1999). Reaction between rice husk ash and Ca(OH)<sub>2</sub> solution and the nature of its product. *Cement and Concrete Research*, 29, 37–43. doi:10.1016/S0008-8846(98)00172-0

Zeng, Q., Li, K., Fen-Chong, T., & Dangla, P. (2012). Determination of cement hydration and pozzolanic reaction extents for fly-ash cement pastes. *Construction and Building Materials*, 27, 560–569. doi:10.1016/j.conbuildmat.2011.07.007

Zreiki, J. (2009). Comportement du béton au jeune âge dans les structures massives. Application au cas de réparation des ouvrages. *Thèse de l'Ecole normale supérieure de Cachan*, 265. Retrieved from <http://hal.archives-ouvertes.fr/tel-00466966/>



# INFLUENCE DU REMPLACEMENT DU CIMENT PAR DES CENDRES VOLANTES A FAIBLE TENEUR EN CALCIUM SUR LA CINETIQUE DE PRISE DE PATES DE CIMENT AU JEUNE AGE

**Résumé :** Cette thèse étudie l'influence du remplacement du ciment par des cendres volantes à faible teneur en calcium sur la cinétique de prise de pâtes cimentaires au jeune âge. L'incorporation de cendres volantes dans un mélange cimentaire conduit en effet à un changement de la cinétique d'hydratation du mélange. Afin d'étudier cette influence, des mélanges avec taux de remplacement de 0%, 40% et 80% en masse et des rapports E/L de 0,25 et 0,50 ont été réalisés. Le suivi de l'hydratation se base sur la détermination expérimentale de la chaleur d'hydratation dégagée (microcalorimétrie isotherme), de la quantité de portlandite et d'eau chimiquement liée (analyse thermogravimétrique) et de l'évolution des propriétés mécaniques au cours de l'hydratation (résistance en compression  $R_c$  et résistance en traction  $R_t$ ). Les résultats sont ensuite utilisés pour déterminer les paramètres des modèles d'évolution du mélange (Lacarrière 2007), (Meinhard & Lackner 2008) et (Baert et al. 2010). La seconde partie de ce travail porte sur l'étude des transferts hygrothermiques au sein du mélange cimentaire au jeune âge. Les simulations numériques réalisées permettent d'étudier l'influence des propriétés thermophysiques des granulats, de la concentration en granulats et de la forme des granulats sur la cinétique de prise. Ces paramètres physiques, de composition ou morphologiques peuvent en effet avoir une influence sur l'évolution thermique du milieu et donc sur son évolution chimique puisque les réactions d'hydratation sont thermoactivées. Les simulations sont basées sur le modèle de (Di Luzio, et al., 2009) discrétisé par la méthode des différences finies dans le cas bidimensionnel.

**Mot clé :** *ciment, pâte cimentaire, hydratation, cendres volantes, thermochimie, transferts hygrothermiques.*

**Discipline :** *Génie Civil*

## INFLUENCE OF CEMENT REPLACEMENT BY LOW CALCIUM FLY ASH ON THE HYDRATION KINETICS AT EARLY-AGE

**Abstract :** This work deals with the influence of the replacement of CEM I type cement by low calcium fly ash on the hydration kinetics of cement pastes at early-age. Different cement paste compositions are tested. They are characterized by different replacement rates (0%, 40% and 80%) and different water to binder ratios (0.25 and 0.50). The study of hydration is based on the experimental measurement of the released heat of hydration (isothermal microcalorimetry), of the amount of portlandite and chemically bounded water (thermogravimetric analysis) and of the evolution of the mechanical properties during the hydration (compressive strength  $R_c$  and tensile strength  $R_t$ ). The results are then used to determine the parameters of the models describing the composed cement paste evolution (Lacarrière 2007), (Meinhard & Lackner 2008) et (Baert et al. 2010). The second part is dedicated to the study of heat and moisture transfers in the cement paste at early-age. The numerical simulations are carried out to determine the influence of the aggregate thermophysical properties, concentration and shape on the hydration kinetics. These parameters, either physical, composition related or morphological may have an influence on the medium temperature evolution and consequently on its chemical evolution since the hydration reactions are thermoactivated. The numerical implementation is based on the model by (Di Luzio & Cusatis 2009) discretized by means of the finite difference method (bidimensional problem).

**Keyword :** *cement, cement paste, hydration, fly ash, thermochemical, hygrothermal.*

**Discipline :** *Civil Engineering*

---