

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
FACULTÉ DES SCIENCES

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
L'HYDRATATION
DES CIMENTS PORTLAND
ET DE LEURS RESISTANCES
A LA COMPRESSION**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Pierre-Yves Vuilleumier

Ingénieur chimiste diplômé
de l'Université de Neuchâtel
pour l'obtention du grade
de Docteur ès Sciences

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

*Contribution à l'étude de l'hydratation des
ciments Portland et de leurs résistances à
la compression*

de M on sieur *Pierre-Yves Vuilleumier*

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel,
sur le rapport des membres du jury,

*Messieurs F. Stoeckli, B. Kübler et A. Piguet
(Vernier)*

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le *15 janvier 1987*

Le doyen :

François Sigrist
François Sigrist

Mieux vaut allumer une
petite lumière que de se
plaindre de l'obscurité.

Confucius

à ma mère
à Marianne

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué entre 1980 et 1986 au Laboratoire de Chimie Physique de l'Institut de Chimie de l'Université de Neuchâtel dirigé par M. le Professeur H.F. Stoeckli.

J'exprime toute ma gratitude à MM. B. Kübler, A. Piguet, et F. Stoeckli, d'avoir bien voulu examiner ce travail et de nous avoir fait l'honneur de participer au jury.

Je remercie tout particulièrement M. le Docteur A. Piguet pour l'intérêt et l'assistance technique qu'il nous a apportés pendant cette étude. J'exprime aussi mes remerciements à M. M. Knecht pour son aide en fluorescence X.

Que tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé, conseillé et encouragé trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je tiens également à remercier le Département de l'Instruction Publique d'avoir bien voulu m'octroyer un poste d'assistant.

Nos remerciements s'adressent aussi à la Société Suisse de Ciment Portland SA, et plus particulièrement à M. H.-E. Jester, pour l'appui qu'il nous a apporté.

T A B L E D E S M A T I E R E S

TABLE DES MATIERES

I.	<u>INTROOUCTION</u>	1
I.1.	<u>Introduction</u>	3
I.2.	<u>Définitions</u>	5
I.3.	<u>Nomenclature</u>	6
I.4.	<u>Abréviations utilisées</u>	7
II.	<u>PARTIE THEORIQUE</u>	9
II.1.	<u>Le ciment</u>	11
	II.1.1. Introduction	11
	II.1.2. Historique	12
	II.1.3. Le ciment Portland	12
	II.1.3.1. Définition	12
	II.1.3.2. Composition	13
	II.1.3.3. Fabrication	14
	a) Matières premières	14
	b) Calcination	14
	c) Refroidissement du clinker	15
	II.1.4. L'hydratation des ciments	16
	a) Description de l'hydratation	16
	b) Hydratation des phases pures	17
	c) Hydratation du ciment Portland	18

II.1.5. La carbonatation des bétons	20
II.2. <u>Rappel de quelques notions théoriques</u>	21
II.2.1. L'interaction gaz-solide	21
II.2.1.1. Introduction	21
II.2.1.2. Traitement des isothermes d'adsorption	23
a) Introduction	23
b) Equation du BET	23
c) Equation de DUBININ-RADUSHKEVICH	25
d) Equation de KELVIN	26
e) Epaisseur de la couche naturel- lement adsorbée	27
f) Détermination de la courbe de la distribution des mésopores	28
g) Représentation t/F	29
h) Représentation V_a -t courbe-t	30
II.2.2. Thermogravimétrie	32
II.2.3. Calorimétrie	33
II.2.4. Résistance à la compression	34
II.2.5. Hydratation à la vapeur d'eau	34
II.2.6. Dimension et nature des pores	36
III. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>	37
III.1. <u>Isothermes d'adsorption</u>	39

III.1.1.	Appareillage utilisé	39
III.1.2.	Principe des mesures	40
III.1.3.	Préparation des échantillons	41
III.2.	<u>Cinétiques d'hydratation à la vapeur d'eau</u>	41
III.3.	<u>Thermogravimétrie</u>	42
III.3.1.	Appareillage utilisé	42
III.3.2.	Principe des mesures	43
III.3.3.	Déroulement des mesures	44
III.4.	<u>Chaleurs d'hydratation</u>	44
III.4.1.	Appareillage utilisé	44
III.4.2.	Principe des mesures	45
III.4.3.	Déroulement des mesures	46
III.4.4.	Calibrations électriques	47
III.5.	<u>Résistance à la compression</u>	48
IV.	<u>RESULTATS ET DISCUSSIONS</u>	49
IV.1.	<u>Caractérisation des échantillons</u>	51
IV.1.1.	Préparation des échantillons	51
IV.1.2.	Composition minéralogique et composition potentielle de phase	51
IV.1.3.	Valeurs de quelques modules	53
IV.1.4.	Analyse granulométrique des échantillons	54

IV.1.5.	Analyse de surface des échantillons	55
IV.1.6.	Etude thermogravimétrique des échantillons	60
IV.1.7.	Etude calorimétrique de l'hydratation des produits initiaux	63
IV.1.7.1.	Aspect cinétique de l'hydratation	65
IV.1.7.2.	Aspect calorimétrique de l'hydratation	67
IV.1.8.	Résistance à la compression	69
IV.2.	<u>Hydratation à la vapeur d'eau</u>	70
IV.2.1.	Résultats des expériences	70
IV.2.2.	Analyse thermogravimétrique après hydratation à la vapeur d'eau	71
IV.2.3.	Calcul du degré de préhydratation	75
IV.2.4.	Analyse des courbes de préhydratation	75
IV.2.5.	Discussion du mécanisme d'hydratation à la vapeur d'eau	77
IV.2.6.	Calcul du pourcentage d'hydratation	79
IV.2.7.	Conclusions	80
IV.3.	<u>Etude de ciments préparés dans des conditions déterminées</u>	80
IV.3.1.	Introduction	80
IV.3.2.	Résultats des expériences	81
IV.3.2.1.	Etude des ciments hydratés 28 jours	81

a) Résultats en fonction du rapport e/c	83
b) Résultats en fonction de la température	88
c) Analyse thermogravimétrique des ciments hydratés 28 jours	93
IV.3.2.2. Etude de l'évolution temporelle des caractéristiques des ciments	96
a) Résultats de l'hydratation	96
b) Commentaires	98
c) Analyse thermogravimétrique	102
d) Conclusions	104
IV.4. <u>Etude calorimétrique de l'hydratation</u>	105
IV.4.1. Introduction	105
IV.4.2. Résultats des expériences	105
IV.4.2.1. Hydratation à des rapports e/c variables	105
IV.4.2.2. Hydratation à des températures variables	107
IV.4.3. Conclusions	111
IV.5. <u>Discussion générale de l'hydratation</u>	112
IV.5.1. Introduction	112
IV.5.2. Les phénomènes d'hydratation	113
IV.5.2.1. Hydratation des phases pures	113
IV.5.2.2. Hydratation du ciment	114

I INTRODUCTION

I.1. Introduction

Ce travail est la suite d'une série d'études effectuées au Laboratoire de Chimie Physique depuis 1978, il vise à éclaircir l'influence de divers paramètres sur la structure de pâtes de ciment préparées dans des conditions contrôlées. Il est le premier du Département de Chimie Physique à déboucher sur une thèse, les autres travaux [1-4] ayant été consacrés à des études de sujets très spécifiques.

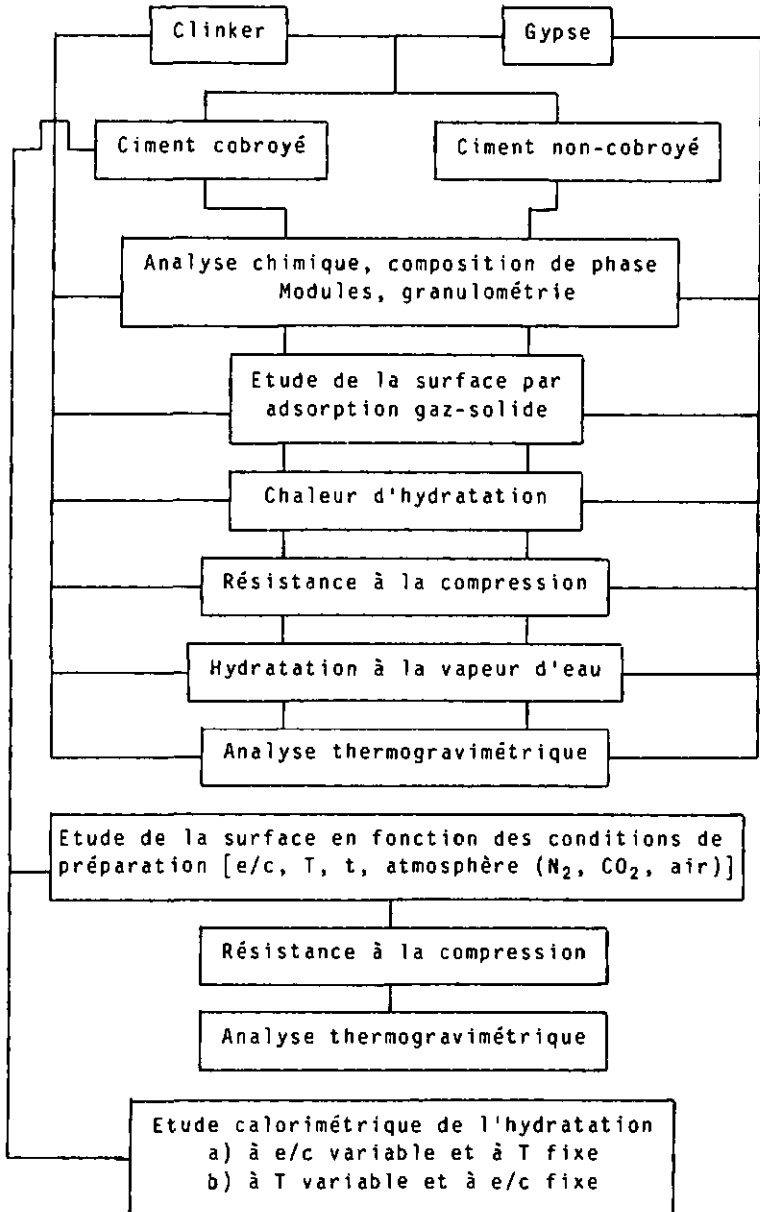
Le but des recherches sur les ciments est de trouver les relations qui existent entre les performances pratiques et les aspects chimiques ou physiques de la microstructure.

Il a ainsi été démontré que les ciments présentant les meilleures résistances à l'air sont ceux qui sont préparés à une température de 25 ° C et à un rapport eau/ciment (e/c) de 0,3.

Nous espérons que le présent travail contribuera à une meilleure compréhension des phénomènes d'hydratation et des caractéristiques de surface des ciments en relation avec les propriétés mécaniques de ceux-ci.

Le tableau I.1. à la page suivante résume les différents travaux qui ont été réalisés.

Tableau I.1. tableau des recherches effectuées



1.2. Définitions

Les termes couramment utilisés dans ce travail sont définis ci-dessous :

Calcaire : roche sédimentaire d'origine lacustre ou marine essentiellement constituée de carbonate de calcium (CaCO_3)

Argile : roche sédimentaire formée principalement de silicates d'aluminium (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ...)

Gypse : sulfate de calcium dihydraté naturel ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Clinker : produit de la cuisson des éléments constitutifs du ciment (calcaire et argile) avant la mouture

Ciment : produit de la mouture du clinker auquel est ajouté 2 à 6 % de gypse

Mortier : produit obtenu par mélange (gâchage) de ciment, de sable et d'eau

Béton : mélange de ciment, de cailloux, de graviers, de sable et d'eau

Béton armé : béton coulé autour d'une armature métallique

Pâte pure : mélange formé par du ciment et de l'eau dans des conditions telles que la prise a lieu. Désigne aussi un mélange ciment (ou clinker) / eau à chaque étape de la prise et du durcissement

Prise : phase initiale du durcissement qui a lieu pendant les premières heures après le gâchage

Durcissement : développement de la dureté et de la solidité.

Hydratation : ensemble des réactions chimiques de prise et de durcissement

Cobroyage : action de broyer en même temps clinker et gypse.

1.3. Nomenclature

En chimie des ciments, les formules chimiques sont souvent exprimées comme somme d'oxydes. Ainsi, par exemple, le silicate de tricalcium Ca_3SiO_5 est plutôt écrit $3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Notons que cette manière d'écrire les substances n'implique pas que les oxydes les constituant aient une existence propre au sein du composé. Il est d'autre part courant et commode d'utiliser des abréviations pour les formules des oxydes (Tableau I.2.); on le fait en ne mentionnant que l'initiale de l'oxyde considéré.

Tableau I.2. abréviations des formules des oxydes courants

C=CaO	S=SiO ₂	A=Al ₂ O ₃	F=Fe ₂ O ₃	M=MgO	H=H ₂ O
S̄=SO ₃	C̄=CO ₂	N=Na ₂ O	K=K ₂ O	L=LiO	f=FeO

Ainsi par exemple:

$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ devient C_3S (silicate de tricalcium)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ devient CH (hydroxyde de calcium)

Un certain nombre d'autres termes sont aussi couramment utilisés:

Alite : forme impure du C_3S [$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$] que l'on trouve dans le clinker/ciment Portland (silicate tricalcique)

Bélite : forme impure de C_2S [$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$] que l'on trouve dans le clinker/ciment Portland (silicate dicalcique)

Phase aluminatée : C_3A [$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$] (aluminatée tricalcique)

Phase ferritique : C_4AF [$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$] (aluminoferrite tétracalcique)

Ces deux phases constituent ce que l'on appelle la phase interstitielle.

Gypse : $\bar{\text{C}}\text{S} \cdot 2\text{H}$ [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (sulfate de calcium dihydraté)

Plâtre : $\bar{C}S \cdot 0,5H$ [$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$] (hémihydrate de sulfate de calcium)

Anhydrite : $\bar{C}S$ [$CaSO_4$] (sulfate de calcium anhydre)

Chaux vive : C [CaO] (oxyde de calcium)

Portlandite au chaux éteinte : CH [$Ca(OH)_2$] (hydroxyde de calcium)

Ettringite : $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ [$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$] (trisulfoaluminate de calcium hydraté)

Monosulfate : $C_4A\bar{S}H_{12}$ [$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$] (monosulfoaluminate de calcium hydraté)

Hydrate hexagonal : C_2AH_8 [$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$] (aluminat de dicalcium hydraté)

Hydrate cubique : C_3AH_6 [$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$] (aluminat de tricalcium hydraté)

Gel de tabermorite : $C-S-H$ [$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$] (hydrate de silicate de calcium C_xSH_y)

Ce n'est pas sous forme précise que l'on trouve habituellement le C-S-H. La stoechiométrie de ce gel n'est pas absolument définie. Pour une pâte bien hydratée, x varie entre 1,3 et 2,3, et y entre 0,8 et 1,8 [S-6]. Pour une pâte fraîchement préparée, x est proche du rapport C/S du produit de départ (3 pour C_3S et 2 pour C_2S), et y voisin de 0.

1.4. Abréviations utilisées

Les principales abréviations utilisées sont données dans l'annexe II, page 129.

II PARTIE THEORIQUE

II.1. Le ciment

II.1.1. Introduction

Le ciment est potentiellement un matériau d'usage très varié qui peut être utilisé seul ou combiné à d'autres.

La production de ciment ($\sim 10^9$ tonnes/an) demande peu d'énergie en comparaison d'autres produits comme le montre le tableau II.1.1. [7].

Tableau II.1.1.: énergie à fournir pour produire un volume unité de différents matériaux par rapport au ciment Portland

Matériaux	Energie
Ciment Portland	1
Verre	3
PVC	4
Acier	19
Acier inox	29
Aluminium	32

La raison principale pour laquelle l'utilisation du ciment a été limitée à la construction réside dans sa faible résistance à la traction et à la flexion. Son usage est limité traditionnellement à des éléments plutôt lourds et massifs. L'emploi d'autres renforteurs que l'acier (fibre de verre, plastics, etc) permet de diminuer l'épaisseur des objets. Les principaux avantages des ciments sont les suivants:

- bon marché
 - matériaux de base obtenables partout et en grande quantité
 - il faut peu d'énergie pour le produire
 - facile à mettre en forme, à travailler, prise rapide
 - durable
 - permet la fabrication de matériaux mixtes
- etc

II.1.2. Historique

La notion de ciment remonte au temps des Romains qui utilisaient, pour la construction de leurs murs, des pierres et du calcaire broyé et mouillé. Plus tard, ils ajoutèrent au "ciment" des cendres volcaniques ou de la lave finement divisée. Ces matériaux étaient principalement constitués de silicates et d'un peu d'aluminates. Le mélange était chauffé; ceci permettait d'obtenir un liant hydraulique.

En 1824 déjà, J. ASPIDIN mit au point, à partir de calcaire et de glaise mélangés et cuits, un ciment qui avait des propriétés hydrauliques. La ressemblance entre ce ciment et une pierre naturelle extraite de la presqu'île de Portland le poussa à donner le nom de ciment Portland à ce produit.

En 1843, W. ASPIDIN produisit du ciment Portland qui supplantait largement ses concurrents. Cela provenait du fait que lors de la calcination, ASPIDIN obtenait une fusion partielle. Pour cette raison, 1843 est habituellement désignée comme année de naissance du ciment Portland.

II.1.3. Le ciment Portland

II.1.3.1. Définition

Le terme ciment Portland se réfère à une classe de ciments hydrauliques contenant quatre phases principales: le silicate de tricalcium (C_3S), le silicate de dicalcium ($\beta-C_2S$), l'aluminate de tricalcium (C_3A) et une solution solide de ferrite (composition entre C_2F et C_6A_2F , souvent C_4AF) et environ 2-6 % de gypse.

On obtient, par chauffage d'un mélange d'argile et de calcaire à une température où la fusion partielle se produit, le clinker, qui, moulu et mélangé à du gypse, forme le ciment.

Plusieurs types sont fabriqués, variant selon la vitesse de prise, la quantité de chaleur dégagée durant l'hydratation, ainsi que la résistance aux solutions sulfatées. Ces caractéristiques sont influencées par la proportion relative des différentes phases, par la granulométrie, la température de fusion partielle et la vitesse de refroidissement du clinker.

II.1.3.2. Composition

La désignation des ciments Portland se rapporte à la composition potentielle de phase. Le tableau II.1.2. donne la composition pour des ciments de différents types [8].

Tableau II.1.2. composition potentielle de phase de quelques types de ciments courants (classification américaine)

Ciment		Composition de phase (%)						
Type	Description	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaSO ₄	MgO	CaO
I	usage général	45	27	11	8	3	2,9	0,5
II	chaleur modérée							
	au durcissement	44	31	5	13	3	2,5	0,4
III	à prise rapide	53	19	11	9	4	2,0	0,7
IV	à faible chaleur dégagée	28	49	4	12	3	1,8	0,2
V	résistant aux sulfates	38	43	4	9	3	1,9	0,5

Dans le tableau II.1.3., les valeurs typiques pour les ciments Portland européens sont données.

Tableau II.1.3. Composition potentielle de phase des ciments Portland européens

Phase	Valeurs (%)		
	Inférieure	Moyenne	Supérieure
C ₃ S	50	60	70
β-C ₂ S	7	18	30
C ₃ A	0	9	18
C ₄ AF	4	12	20
CaO libre	0	1	3
MgO libre	0	1	3

II.1.3.3. Fabrication

a) Matières premières

Le produit de départ pour la fabrication du clinker est le plus souvent le calcaire, ainsi que des produits argileux tels que l'argile, le schiste ou les scories. Pour obtenir un clinker de composition convenable, il faut que la teneur en carbonate soit comprise entre 75 et 79 % et reste fixe, une faible variation de celle-ci modifiant les caractéristiques du clinker.

L'argile contient principalement du quartz, de l'oxyde d'aluminium et de l'oxyde de fer. De la quantité d'argile dépend le comportement technique, soit la granulométrie et l'affinité pour l'eau lors de l'hydratation par exemple. Le comportement durant la fusion partielle et les propriétés finales du ciment sont très fortement influencés par la finesse et l'homogénéité du mélange des matières premières.

Le gypse ajouté au clinker sert de retardeur de prise et diminue la chaleur dégagée.

La première étape de la fabrication du ciment consiste en la production d'une fine poudre nécessaire, car la majeure partie des réactions doivent avoir lieu par diffusion dans le matériel solide.

b) Calcination des matières premières

Le mélange initial est introduit à un débit convenable dans le four à calcination. La série des réactions donnée dans le tableau II.1.4. se produit [9].

Lors de la calcination, on peut choisir trois températures pour lesquelles il existe un état d'équilibre (invariance) entre les phases solides, leurs liquides et l'environnement gazeux [10].

Lors du refroidissement, cet équilibre de phase persiste.

La fusion joue un rôle essentiel dans la fabrication; elle permet la diffusion des espèces chimiques dans la masse fondue (20 à 30 %) et par conséquent la formation de C_3S .

Tableau II.1.4. séquence des réactions se produisant dans un four à calcination [9]

Température (° C)	Processus	Changement thermique
100	Evaporation de l'eau libre	Endothermique
100-250	Vaporisation d'eau adsorbée et d'eau de cristallisation	Endothermique
500-700	Déshydroxylation de minéraux argileux	Endothermique
700-900	Cristallisation des minéraux Décomposition du carbonate de calcium	Exothermique Endothermique
900-1200	Réaction CaCO_3/CaO avec les aluminosilicates	Exothermique
1250-1280	Début de formation de phase liquide	Endothermique
au dessus de 1280	Suite de formation de phase liquide et formation des phases du ciment	Probablement endothermique en moyenne

c) Refroidissement du clinker

La vitesse de refroidissement du clinker affecte notablement les propriétés du ciment. Si le clinker est refroidi lentement, on assiste à une conversion du $\beta\text{-C}_2\text{S}$ en $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, ce qui n'est pas désirable car il s'hydrate trop lentement. Si le refroidissement est rapide, il y a diminution de la cristallinité des aluminates et des ferrites. Par contre, le contenu en $\beta\text{-C}_2\text{S}$ est appréciable (bonne résistance mécanique).

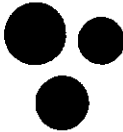
11.1.4. L'hydratation des ciments

L'étude de l'hydratation revêt une grande importance pour toutes considérations ultérieures.

L'hydratation est la cause du durcissement des ciments. Les mécanismes proposés sont nombreux et souvent fragmentaires [11]. Il reste encore passablement d'incertitudes tant dans la définition des hydrates formés que dans la description de la cinétique et du mécanisme de l'hydratation.

a) Description de l'hydratation

En 1893 MICHAELIS [12] attribue le durcissement des ciments hydrauliques à la formation d'un gel. Celui-ci est pâteux et contient passablement d'eau; des grains de ciment n'ayant pas réagi sont présents. Lors de l'hydratation, ils absorbent de l'eau du gel formé qui devient dur et imperméable. Cette manière d'envisager l'hydratation, bien qu'ancienne, est encore valable.



Le résultat du mélange initial du ciment et de l'eau est la production d'une dispersion. Le rapport eau/ciment (e/c) (0,3-0,7) doit être tel que les grains de ciment ne soient pas trop proches les uns des autres.

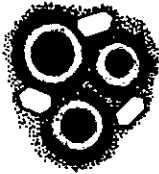


La réaction avec l'eau produit rapidement une couche superficielle de produits d'hydratation. Ceux-ci occupent l'espace entre les grains, partiellement dans le liquide. Les particules à ce stade de l'hydratation sont colloïdales (10-1000 Å).



Au fil de la réaction, la solution se sature en: Ca^{2+} , SO_4^{2-} et OH^- .

La quantité de produits d'hydratation et l'extension de ceux-ci augmentent, ils commencent à se toucher. Il se forme un gel dans l'espace inter-granulaire. Cet état correspond à la prise du ciment.



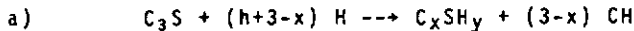
Au cours du temps, l'espace interstitiel se comble de gel qui devient plus dense dans certaines régions que dans d'autres, ce qui explique la formation de pores.

b) Hydratation des phases pures

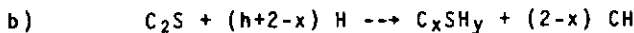
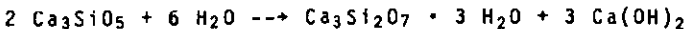
Avant d'étudier le mécanisme d'hydratation du ciment Portland, envisageons l'hydratation des phases pures.

Les silicates de calcium C_3S et C_2S sont responsables de l'élaboration de la résistance des ciments. Ils forment en présence d'eau des produits d'hydratation similaires appelés gel de tobermorite (ou phase C-S-H) mal cristallisé, et de l'hydroxyde de calcium ou Portlandite. Ce gel varie fortement en composition et en "cristallinité". On lui donne habituellement la formule C_xSH_y .

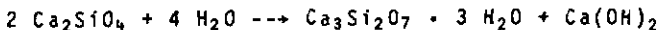
Il découle des réactions:



Exemple:



Exemple:

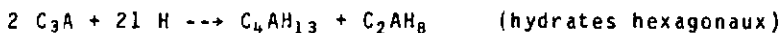


L'hydrate ci-avant n'est qu'un exemple, de nombreux autres existent [13].

Pour une pâte bien hydratée, le rapport C/S x varie entre 1,3 et 2,3 et y entre 0,8 et 1,8 [5-6].

Ces réactions d'hydratation ne sont que des réactions primitives. La pâte de ciment se modifie encore profondément par la suite. Des réactions transforment le C-S-H de faible C/S en C-S-H dont le rapport est proche de 1,5 [14].

Le C₃A broyé fin réagit rapidement avec l'eau pour donner des cristaux qui croissent très vite. Ils sont constitués d'un mélange d'hydrates de type C₄AH_n (n compris entre 13 et 19) et C₂AH₈. Ils se transforment à long terme en C₃AH₆ qui en est la forme stable.

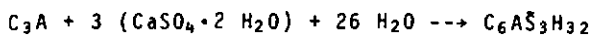


Le C₄AF réagit aussi rapidement pour donner des hydrates analogues au C₃A. Ils se présentent sous forme d'une solution solide de C₃AH₆ et C₃FH₆.

c) Hydratation du ciment Portland

L'hydratation en présence de gypse a l'avantage d'améliorer les caractéristiques mécaniques du ciment aux moyennes et longues échéances et d'éviter la prise rapide (cf page 64).

Le sulfate joue essentiellement le rôle de retardeur dans l'hydratation du C₃A. Le mécanisme de retardement provoque la formation de trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite (C₆A₃H₃₂), ainsi que de monosulfoaluminate de calcium hydraté (C₄A₃H₁₂) [15].



La phase C_4AF réagit de manière analogue et la nature de ses produits peut être déduite de celle des produits de C_3A par substitution de Al par Fe. L'ettringite peut se transformer en donnant du monosulfate lorsque tout le gypse est épuisé. La proportion des hydrates formés est difficile à déterminer puisqu'elle dépend de la composition chimique du ciment [16].

Les ordres de grandeur suivants: C-S-H 70 %, $Ca(OH)_2$ 20 %, ettringite et monosulfate 7 %, constituants mineurs 3% sont réalistes.

La figure II.1.1. montre la proportion des différents produits d'hydratation formés à partir du ciment anhydre.

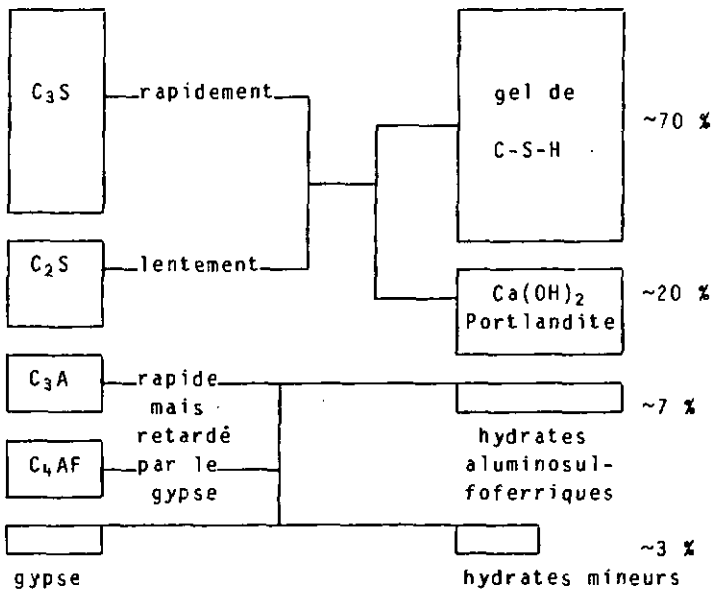
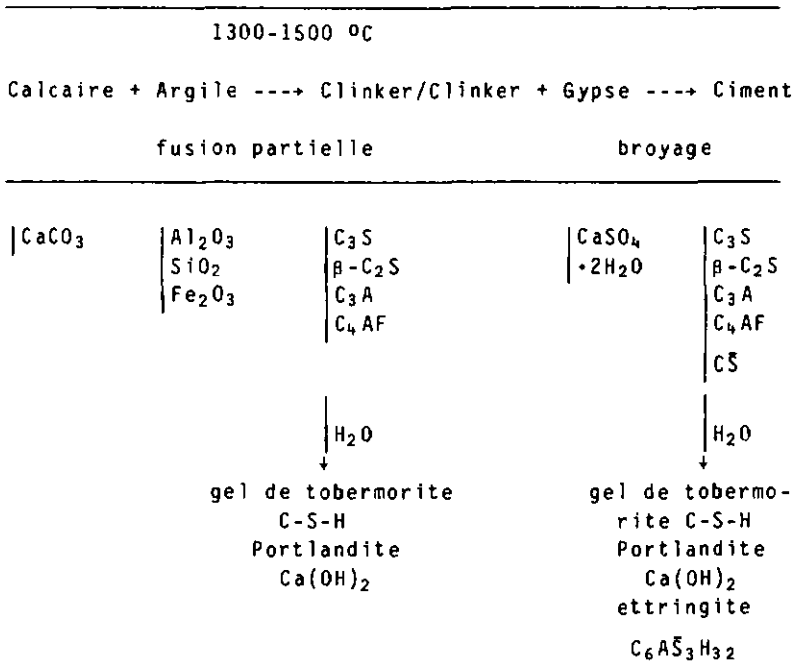


Fig.II.1.1. représentation schématique des constituants du ciment Portland anhydre et des produits d'hydratation formés. Les surfaces sont proportionnelles au volume des phases

Le tableau II.1.S. résume les étapes de la fabrication/hydratation du ciment Portland.

Tableau II.1.S. schéma des différentes étapes de la fabrication/hydratation du ciment



II.1.S. La carbonatation des bétons

L'étude de la carbonatation ne présente un "intérêt" que dans le cas des bétons armés. Nous en parlerons tout de même brièvement dans la mesure où un certain nombre d'expériences ont été réalisées sous atmosphère de CO_2 .

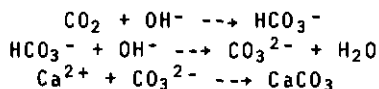
La carbonatation des bétons conduit à l'augmentation de la résistance mécanique. Celle-ci est d'autant plus forte que le rapport e/c est petit [17]. Cet effet peut être expliqué en considérant que le carbonate de calcium formé remplit partiellement les pores du ciment.

La carbonatation se produit en plusieurs étapes:

a) La première consiste en la diffusion du CO_2 ($0,8 \text{ g } CO_2/m^3$ d'air) dans les pores du béton.

b) La seconde en la dissolution du CO_2 dans le film d'eau (ou d'une solution de $\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui recouvre ou remplit les petits pores.

c) L'étape suivante est la réaction du CO_2 avec l'hydroxyde de calcium selon ($\text{pH} > 10$):



Le carbonate se dépose dans le cas des ciments ou bétons non-armés dans les pores en augmentant la résistance mécanique. Dans le cas du béton armé, la réaction se poursuit.

d) Après réaction, tout l'hydroxyde de calcium est consommé et le pH de la solution diminue. Lorsqu'il devient inférieur à 9,5, les aciers de l'armature métallique ne sont plus protégés contre l'oxydation. La vitesse de carbonatation diminue rapidement avec la profondeur de pénétration [18-19].

e) L'armature de fer est dès ce moment attaquée par l'oxygène dissous dans l'eau. A la suite d'une série de réactions d'oxydoréduction, il se forme du Fe_2O_3 dont le volume est environ 2,5 fois plus grand que le fer métallique, ce qui provoque une augmentation de pression à l'intérieur du béton, et la couche recouvrant les aciers va sauter. Si la profondeur des fers est suffisante, l'avance de la carbonatation est suffisamment lente pour que ceux-ci soient en tout temps protégés.

11.2. Rappel de quelques notions théoriques

11.2.1. L'interaction gaz-solide

11.2.1.1. Introduction

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide a pour but principal de fournir des informations sur la surface et la porosité du solide considéré.

La quantité de gaz adsorbée (N_a) par un échantillon dépend des facteurs suivants:

- la nature du solide (adsorbant) et du gaz (adsorbé)
- la masse de l'adsorbant (m)
- la température (T)
- la pression du gaz (P)

On peut ainsi dire:

$$N_a = f(\text{solide, gaz, m, T, P})$$

Pour un système déterminé, à une température définie, l'isotherme d'adsorption est la relation qui existe entre la quantité adsorbée et la pression:

$$N_a = f(P)_{T, m, \text{solide, gaz}}$$

La plupart des isothermes que l'on rencontre peuvent être groupées en cinq classes, comme l'ont proposé BRUNAUER, DEMMING, DEMMING et TELLER (BDDT) [20]. Celles-ci sont représentées dans la figure II.2.1..

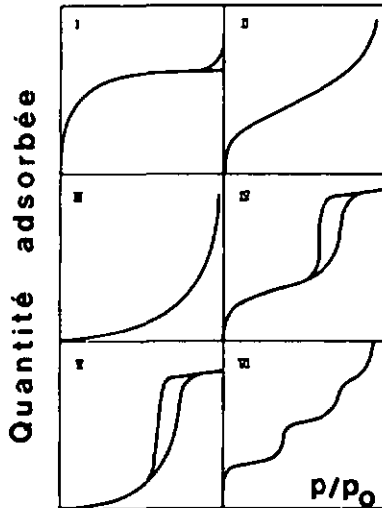


Fig. II.2.1. représentation des types d'isothermes d'adsorption I à V selon la classification BDDT avec celle de type VI (isotherme en escaliers)

L'isotherme de type I représente une adsorption par un solide microporeux ou une adsorption chimique. L'asymptote horizontale représente la monocouche complète. Celle de type II se présente en principe pour un solide non poreux (la superposition d'un type I et d'un type II est également possible) alors que les isothermes de type III et V sont représentatives d'un système où les interactions adsorbant-adsorbant sont plus faibles que les interactions adsorbant-adsorbé. Une isotherme de type IV se rencontre pour un solide mésoporeux. Comme on peut le remarquer, les isothermes de type IV et V montrent des boucles d'hystérèse où l'adsorption et la désorption ne coïncident plus. On ajoute habituellement une isotherme de type VI en escaliers. Bien que relativement rare, elle présente un certain intérêt théorique.

L'adsorption distingue les solides poreux des non poreux; pour ces derniers, la profondeur des cavités est plus faible que leur largeur. L'inverse est le propre des solides poreux. Le système de pores peut être subdivisé en trois classes principales (non arbitraires). Chaque groupe possédant des caractéristiques propres. On distingue ainsi:

- les macropores $r > \sim 500 \text{ \AA}$
- les mésopores $15-20 \text{ \AA} < r < \sim 500 \text{ \AA}$
- les micropores $r < 15-20 \text{ \AA}$

11.2.1.2. Traitement des isothermes d'adsorption

a) Introduction

Dans ce paragraphe, nous allons mentionner, sans les démontrer, les différentes relations utilisées. Pour plus de détails, on se rapportera aux références.

b) Equation du BET

Cette équation [21-22] est valable pour les isothermes de type II et IV. Les particularités suivantes sont admises:

- l'adsorption est multicouche
- l'adsorbé est mobile
- les interactions latérales sont inexistantes
- les sites d'adsorption sont équiténergétiques

Elle peut être écrite sous la forme suivante:

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am}c} + \frac{c-1}{N_{am}c} \frac{P}{P_0}$$

- avec: N_a : quantité de gaz adsorbé à T et P (mol g^{-1})
 N_{am} : quantité de gaz correspondant à une monocouche statistique adsorbée à la surface du solide (mol g^{-1})
 P_0 : pression de saturation de l'adsorbat à T (mmHg)
c: constante pour un système, donnée par la relation suivante:

$$c = \exp [(E_d - \Delta H_{vap})/RT]$$

- avec: E_d : énergie de désorption pour la première couche (kJ mol^{-1})
 ΔH_{vap} : enthalpie de vaporisation de l'adsorbat (kJ mol^{-1})

Pour les couches autres que la première, on admet que ΔH_{vap} représente l'énergie de désorption.

Une représentation de $y = P/N_a(P_0 - P)$ en fonction de $x = P/P_0$ donne une droite de pente:

$$b = c-1/N_{am}c$$

et d'ordonnée à l'origine:

$$a = 1/N_{am}c$$

Ce qui permet le calcul de N_{am} et c.

L'équation du BET représente l'équation théorique de l'isotherme du type II et en partie celle du type IV exprimée sous une forme particulière. En raison des approximations qu'elle contient, son domaine de validité n'est compris qu'entre 0,05 et 0,35 environ pour P/P_0 .

Connaissant N_{am} , on peut calculer la surface spécifique du solide:

$$S_m = N_{av} N_{am} A_m$$

avec: N_{av} : nombre d'Avogadro

A_m : surface moléculaire (Å^2). Pour l'azote à 77 K, la valeur est de 16,2 Å^2 ; elle a été adoptée comme standard primaire.

c) Equation DUBININ-RADUSNKEWICH

L'adsorption dans les micropores est décrite par l'équation DR [23-27]:

$$W = N_a V_m = W_0 \exp[-B(T/\beta)^2 \log^2(P_0/P)]$$

avec: W_0 : volume total des micropores ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

W : volume rempli par le gaz condensé à T et P ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)

V_m : volume molaire du liquide à T (cm^3)

P_0 : pression de saturation de l'adsorbant à T (mmHg)

B : constante structurale caractérisant le solide

β : coefficient d'affinité lié au gaz. Le benzène est pris comme référence ($\beta=1$); pour l'azote, la valeur est de 0,33B.

Une représentation de $\ln W$ en fonction de $\log^2(P_0/P)$ donne une droite de pente $-B(T/\beta)^2$ et d'ordonnée à l'origine $\ln W_0$. Ces deux valeurs permettent de calculer W_0 et B . Cette relation est habituellement valable pour des pressions partielles comprises entre 10^{-5} et 0,1-0,2.

On suppose dans ce modèle:

- qu'il n'y a pas de condensation capillaire
- que l'adsorption est réversible
- qu'il n'y a pas d'hystérèse

L'équation DR dérive de la théorie du potentiel de POLANYI et s'applique aussi à certaines surfaces ouvertes. L'équation DR n'est pas valable pour des températures sensiblement plus élevées que la température critique de l'adsorbant considéré.

L'équation DR est reliée à l'équation DUBININ-ASTAKHOV par:

$$E_0 = 2,303 \cdot 10^{-3} R/\beta$$

où β et E_0 sont associés à la dimension moyenne des micropores, E_0 étant l'énergie caractéristique d'adsorption dans les micropores [28].

d) Equation de KELVIN

L'adsorption dans les mésopores se caractérise par la non réversibilité et l'apparition d'une boucle d'hystérèse (isothermes IV et V) par suite de condensation capillaire (l'adsorption et la désorption ne coïncident plus). La condensation dans les pores conduit à la formation d'un ménisque de forte courbure, la pression de vapeur du fluide est abaissée. Ainsi, le liquide adsorbé à P_a ne sera désorbé qu'à $P_d < P_a$. Dans le cas des pores cylindriques ou en plans parallèles, on se sert pour décrire le phénomène de l'équation de KELVIN [29-30]:

$$\ln (P_d/P_0) = - (2 \cdot V_m / r_k RT) \cdot \cos \Phi$$

avec: γ : tension superficielle (8,85 dyne cm^{-1} pour N_2)

V_m : volume molaire du liquide (34,67 $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ pour N_2)

P_0 : pression de saturation du gaz à T (mmHg)

P_d : pression de désorption (mmHg)

r_k : rayon de Kelvin (Å)

Φ : angle de contact ($^\circ$)

R: constante des gaz parfaits ($8,31 \cdot 10^{-6}$ erg $\text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)

T: température (K)

Souvent, on choisit $\Phi=0$ donc $\cos \Phi=1$, on admet ainsi que le liquide mouille les parois du pore. L'équation ci-dessus devient:

$$\ln (P_d/P_0) = - (2 \cdot V_m / r_k RT)$$

L'équation de KELVIN permet donc le calcul de r_k pour P_d/P_0 donné.

Les équations ci-avant constituent une première approximation pour le calcul de la distribution des mésopores; mais elles ne tiennent pas compte des facteurs suivants:

- le champ de force des parois, particulièrement dans les pores de petites dimensions influence la courbure du ménisque ainsi que l'épaisseur de la couche adsorbée naturelle par rapport au solide plat
- la tension superficielle n'est pas indépendante de la courbure du ménisque du liquide, comme supposé implicitement dans l'équation de Kelvin.

Il est possible de faire une représentation de $V(r_k)$ en fonction de r_k . La courbe de distribution des mésopores sera la courbe dérivée $dV(r_k)/dr_k$ en fonction de r_k .

D'une manière générale, il est plus simple d'utiliser à la place de r_k le rayon réel et le volume réel des pores. La relation entre les deux est explicitée dans le paragraphe f).

e) Épaisseur de la couche naturellement adsorbée

L'épaisseur de la couche naturellement adsorbée sur les parois des pores est appelée t . Cette couche est présente avant la condensation et après la désorption.

$$t = n\sigma$$

où σ (Å) est l'épaisseur d'une monocouche de molécules et n le nombre de couches moléculaires adsorbées.

La valeur de σ n'est pas nécessairement la même que le diamètre des molécules (d). La relation entre σ et d dépend de l'empilement des couches moléculaires successives. Si l'empilement pour l'azote est supposé de type hexagonal [31-32], l'épaisseur de la couche moléculaire est de 3,54 Å. SHULL [33] en supposant un empilement cubique obtient une valeur de 4,30 Å.

L'adsorption sur les parois des petits pores est certainement plus importante que sur la surface ouverte à des rapports P/P_0 petits [34].

Pour décrire avec plus de précision la couche naturellement

adsorbée, on se sert habituellement de l'équation de HALSEY [35]:

$$t = \sigma \left[\frac{5}{2,303 \log(P_0/P)} \right]^{1/3}$$

C'est cette relation qui est utilisée dans nos calculs.

f) Détermination de la courbe de distribution des mésopores

La fonction de distribution du volume des pores [30-31, 36-37] est donnée par la relation:

$$\Delta V_p / \Delta r_p = f(\bar{r}_p)$$

où: V_p : volume vrai des pores ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)

r_p : rayon vrai des pores (\AA)

\bar{r}_p : rayon moyen des pores (\AA)

Le calcul de la fonction ci-dessus est effectué en exprimant la branche de désorption sous la forme d'un volume de liquide adsorbé V_n , en fonction du rayon des pores et en appliquant la méthode dite des "escaliers".

Dans ce qui suit, la fonction de distribution des pores est calculée selon la méthode de Kelvin. Elle repose sur l'existence d'une relation entre le rayon vrai des pores et le rayon de Kelvin. En effet:

$$r_p = r_k + t$$

r_k peut être calculé par l'équation de KELVIN et t par l'équation de HALSEY. La figure II.2.2. montre la relation entre ces trois grandeurs.

Notons que l'épaisseur t peut aussi s'obtenir expérimentalement à partir de l'isotherme d'adsorption du gaz sur le solide non poreux.

La variation de la couche naturellement adsorbée en fonction de P/P_0 pour σ 3,54 et 4,30 est donnée dans la figure II.2.3..

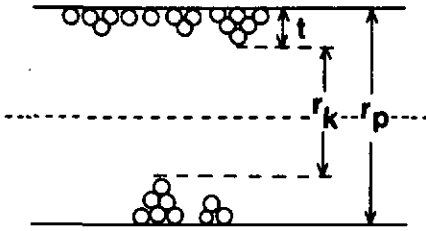


Fig.II.2.2. relation entre r_p , r_k et t

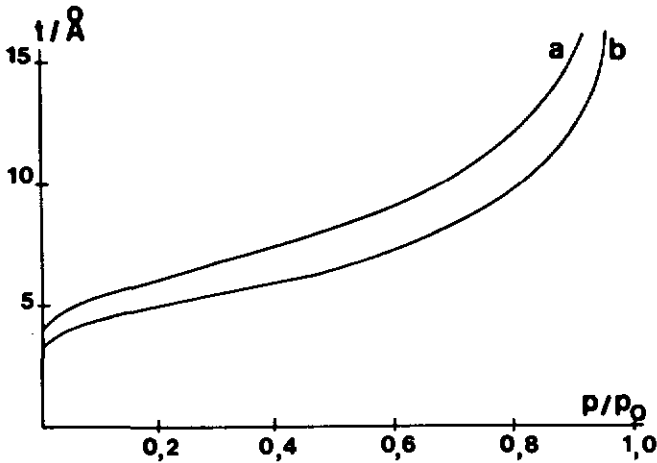


Fig.II.2.3. variation de σ en fonction de P/P_0 pour N_2 à 77K
(a: $\sigma=4,30$, b: $\sigma=3,54$)

g) Représentation t/F

Le taux de remplissage F des micropores [38] est obtenu à partir de l'équation OR:

$$F = W/W_0 = \exp[-B(T/\beta)^2 \log^2(P_0/P)]$$

Le volume total de gaz adsorbé vaut:

$$V = W + V_1$$

où: V : volume total de gaz adsorbé à T et P ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
 W : volume des micropores remplis à T et P ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
 V_i : volume des mésopores et volume équivalent de la surface externe à T et P ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$).

Souvent, le volume équivalent de la surface externe est négligeable par rapport au volume des mésopores. Ainsi:

$$V = W + S_{\text{més}} \cdot t + (S_{\text{ext}} \cdot t)$$

En divisant l'équation ci-dessus par celle du taux de remplissage des micropores, on obtient l'expression:

$$(V/F) = W_0 + [S_{\text{més}} + (S_{\text{ext}})] (t/F)$$

Une représentation de (V/F) en fonction de (t/F) donne une droite de pente $S_{\text{més}} + (S_{\text{ext}})$ et d'ordonnée à l'origine égale à W_0 .

$S_{\text{més}}$ inclut donc aussi S_{ext} qui, dans certains cas, peut être relativement importante, mais que l'on ne connaît pas a priori.

h) Représentation N_a -t, courbe-t

Cette méthode consiste à représenter la quantité adsorbée en fonction de t [39-41].

La figure II.2.4. donne un exemple de représentation N_a -t.

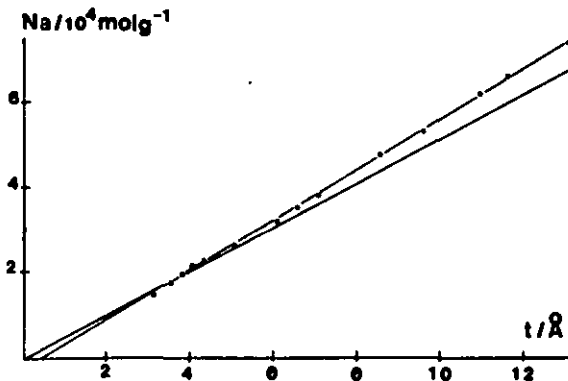


Fig. II.2.4. Représentation N_a -t pour l'échantillon CC0525CO₂28

On obtient une droite dans la première partie ($t < 6 \text{ \AA}$) qui permet de calculer la surface totale, habituellement proche de S_{BET} . Pour des valeurs plus élevées de t , on assiste à des déviations par rapport à la droite. On peut distinguer trois cas:

a) La surface est librement accessible jusqu'à des pressions relatives élevées, une multicouche d'adsorbat peut se former sans restriction. La représentation est alors une droite sur tout le domaine.

b) A partir d'une certaine pression, la condensation capillaire se produit dans les pores. Le solide adsorbe plus que ce qui correspond au volume des couches multimoléculaires. La courbe se situe à ce moment au-dessus de la courbe-t; ce qui est caractéristique de la mésoporosité (cf figure II.2.4.).

c) Si la condensation capillaire ne peut se produire qu'à des pressions relatives élevées (pores en fentes, gros pores), les larges ouvertures ne seront remplies par condensation capillaire qu'à des pressions relatives proches de l'unité. La pente de la représentation V_a-t est alors plus faible que sur la première partie.

Une ordonnée à l'origine positive indique la présence importante de micropores [42] dont le volume peut être comparé à celui obtenu par l'équation DR.

La droite de la représentation V_a-t permet de calculer la surface totale. L'épaisseur de la couche t est égale au rapport entre le volume adsorbé et la surface du solide (à T et P fixés):

$$S_t = \Delta V_a / \Delta t$$

ΔV_a peut être exprimé sous forme de ΔN_a :

$$\Delta V_a = \Delta N_a N_{av} A_m \sigma$$

On obtient donc:

$$S_t = (\Delta N_a / \Delta t) N_{av} A_m \sigma$$

avec: S_t : surface totale (m^2)

N_{av} : nombre d'Avogadro
 A_m : surface moléculaire (\AA^2)
 σ : épaisseur de la monocouche de gaz (\AA)

Le rapport $\Delta N_a/\Delta t$ correspond à la pente de la représentation V_a-t .

II.2.2. Thermogravimétrie

La thermogravimétrie est une méthode d'analyse permettant de suivre l'évolution du comportement lors du chauffage d'un échantillon en fonction de la température.

Les phénomènes enregistrés peuvent être endothermiques ou exothermiques. Le tableau II.2.1. indique, pour quelques phénomènes courants, les caractéristiques thermiques.

Tableau II.2.1. caractéristiques thermiques de quelques phénomènes courants en thermogravimétrie

Phénomène	Endothermique	Exothermique	Masse
Chimisorption		X	perte
Désorption	X		perte
Deshydratation	X		perte
Décomposition	X		perte

Les appareils modernes, outre l'enregistrement de la variation de la masse (TG) et de la température (T), permettent l'enregistrement de la différentielle de la courbe de variation de masse (DTG) et celui de la courbe dite ATD qui est l'enregistrement comparatif de la température d'un échantillon inerte (c'est-à-dire ne présentant pas de phénomène thermique dans le domaine de température considéré) avec celle de la substance analysée. La différence de température est suivie en continu. Elle permet de mettre en évidence les changements de phase et les transformations du second ordre. La détermination des températures de réactions thermiques se fait sur la base des courbes ATD.

Le seul point facile à déterminer est le point B appelé température de pic. Toutes nos valeurs sont rapportées à ce point [43-44].

La comparaison des résultats entre différents auteurs est souvent difficile, car ils dépendent de plusieurs paramètres qui ne sont que rarement indiqués, tels que:

- vitesse de chauffage
- température de pic ou température caractéristique
- taille de l'échantillon
- géométrie du four
- atmosphère dans le four etc

II.2.3 Calorimétrie

Les premières utilisations de la calorimétrie dans l'étude des ciments sont dues à CARLSDN [45] et LERCH [46]. D'autres travaux plus récents ont été faits par STEIN [47] et ANG-STADT [48]. Les résultats sont souvent difficilement comparables du fait de l'utilisation de ciments différents [49].

Le principe des mesures est le suivant.

Le calorimètre étant à température constante (T_1 : température intérieure, T_2 : température extérieure), si une faible quantité de chaleur dQ est libérée pendant dt , la température intérieure va augmenter de dT .

La capacité calorifique du système de mesure étant C_m , celui-ci absorbe une partie du flux thermique:

$$F_m = C_m (dT/dt)$$

Le reste de la chaleur s'écoule essentiellement par conduction, le flux étant proportionnel à dT :

$$F_c = a dT$$

Le bilan énergétique est le suivant:

$$(dQ/dt) = a dT + C_m (dT/dt)$$

La tension U aux bornes des thermocouples étant proportionnelle à dT , on peut écrire:

$$U = b dT$$

et subséquemment:

$$(dQ/dt) = (a/b) U + C_m/b (dU/dt)$$

comme a, b et C_m sont des constantes, l'équation ci-dessus se réduit à:

$$(dQ/dt) = K_1 U + K_2 (dU/dt)$$

Le dégagement de chaleur est proportionnel à la réponse des thermocouples.

L'enregistrement de l'évolution d'une réaction puis sa comparaison avec les résultats de calibrations électriques permet la détermination des énergies mises en jeu.

II.2.4. Résistance à la compression

Les résistances à la compression (σ_c) ont été mesurées pour étudier les différences entre des échantillons préparés dans des conditions déterminées. Les mesures ont été réalisées par le "Service de Recherche et Conseils Techniques de l'Industrie Suisse du Ciment Wildegge (TFB), Laboratoire de Microscopie et Structure du Ciment de Vernier".

Les mesures sont faites selon la méthode décrite par KEIL et MATHIEU [50], sur de petits cylindres (d: 20 mm; h: 25 mm). La relation utilisée pour le calcul de la résistance à la compression est:

$$\sigma_c = (P/\pi r^2)$$

où: σ_c : résistance à la compression ($N\ mm^{-2}$)

P: pression de rupture (N)

r: rayon du cylindre (mm)

II.2.5. Hydratation à la vapeur d'eau

Un problème important qui surgit lors de la fabrication du ciment est sa tendance à se combiner avec la vapeur d'eau. Ce phénomène est appelé préhydratation; il peut se produire pendant la mouture du ciment [51-52], lors du stockage, du transport et surtout après la mise en sacs, ceux-ci étant souvent exposés à l'air libre pendant des périodes prolongées [53]. La préhydratation peut aussi se présenter si le ciment fraîchement moulu et encore chaud est stocké immédia-

tement. L'humidité relative peut être élevée du fait que le gypse peut partiellement se déshydrater et fournir ainsi suffisamment d'eau pour provoquer la préhydratation.

Le degré de préhydratation par la vapeur d'eau peut influencer l'hydratation ultérieure à l'eau, comme l'a montré BREVAL [54]. Normalement, cette valeur est située entre 0,20 et 0,35 % (cf ci-dessous la méthode de détermination du degré de préhydratation).

Il faut être conscient que les conditions auxquelles les échantillons de clinker, de ciments et de gypse sont soumis (humidité relative de 74 % pour une température de 25 °C pendant une période de 45 jours), ne se rencontrent pas très fréquemment industriellement; mais les renseignements que l'on peut en tirer sont intéressants.

Le degré de préhydratation (W_k) est calculé en déterminant l'eau chimiquement liée. On l'obtient en mesurant par thermogravimétrie la perte de poids jusqu'à 500 °C, qui ne résulte ni de la perte en eau physisorbée, ni de la déshydratation du gypse ou de l'hydroxyde de calcium. Il est exprimé en % de la masse totale.

La figure II.2.5. montre un thermogramme type.

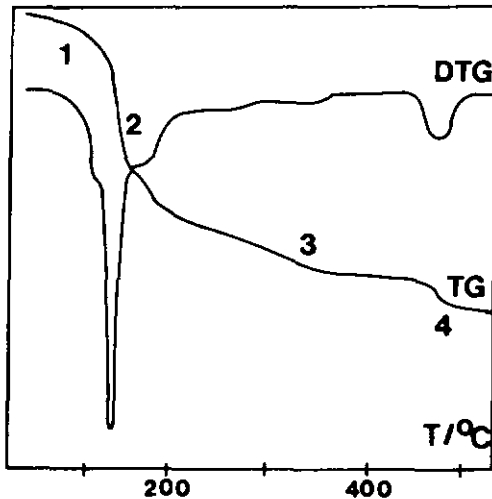


Fig.II.2.5. thermogravimétrie obtenue sur un ciment Portland préhydraté (TG: thermogravimétrie; DTG: courbe différentielle de la courbe TG)

Sur la figure, on peut distinguer quatre domaines:

- 1) perte de l'eau physisorbée (100 °C)
- 2) déshydratation du gypse (115-150 °C)
- 3) perte de l'eau chimiquement liée
- 4) décomposition de l'hydroxyde de calcium

La partie 3) de la courbe correspond à l'eau combinée chimiquement et permet le calcul du degré de préhydratation (W_k)

11.2.6. Dimension et nature des pores du ciment

Il est courant dans les ciments de considérer les types de pores suivants:

Tableau II.2.2. Types de pores courants [62]

Type de pores	Diamètre (cm)
pores du gel	$\sim 2,5 \cdot 10^{-8}$
pores capillaires	$10^{-4} - 10^{-3}$
bulles d'air	$10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$

Note: Les types cités p. 23 sont ceux considérés habituellement en chimie et en physique selon les recommandations de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (1973).

III PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations sur les caractéristiques de surface et sur la distribution des pores des solides.

III.1.1 Appareillage utilisé

L'appareillage utilisé pour la détermination des isothermes d'adsorption (figure III.1.1.) est de type gravimétrique.

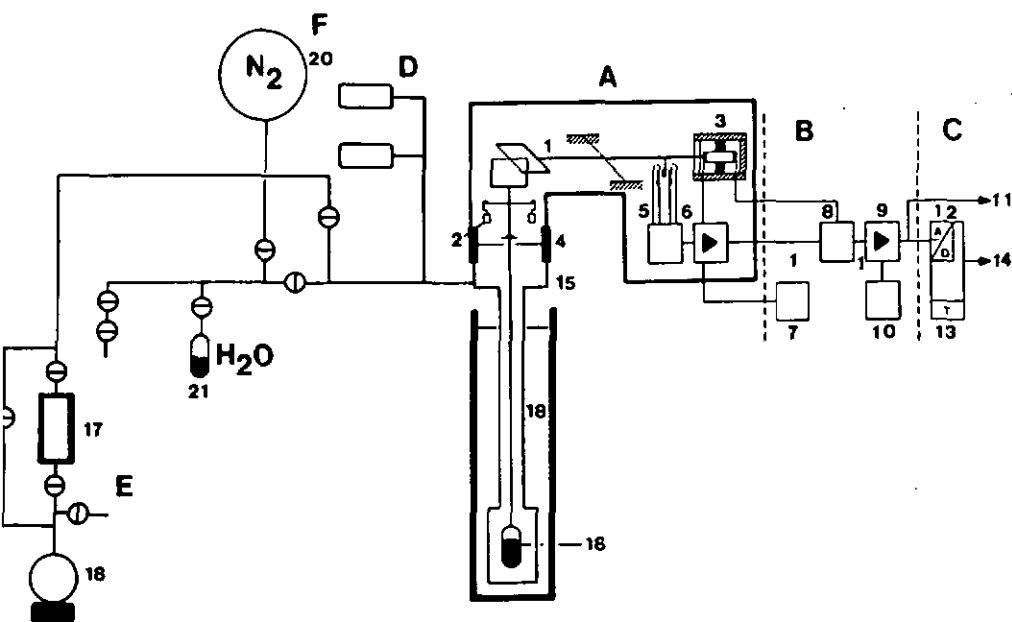


Fig. III.1.1. schéma de l'appareil gravimétrique utilisé

- A balance
- B unité de commande
- C unité d'affichage
 - 1 système de pesée
 - 2 poids commutables
 - 3 système de compensation magnétique
 - 4 frein du plateau
 - 5 capteur inductif du fléau
 - 6 amplificateur de réglage
 - 7 commande de frein du plateau
 - 8 sélection de gamme
 - 9 amplificateur de mesure
- 10 tarage et zéro
- 11 signal de sortie analogique
- 12 affichage numérique
- 13 calculatrice de tare automatique
- 14 signal de sortie numérique
- 15 manchon en acier inoxydable
- O système de mesure de la pression
- E groupe de pompage

III.1.2. Principe des mesures

La nacelle contenant l'échantillon (16) pesé est introduite dans la balance, il est dégazé sous un vide poussé (10^{-4} mmHg) obtenu à l'aide d'un groupe de pompage (E) composé d'une pompe à diffusion d'huile EDWARDS EO1 (17) placée en série avec une pompe rotative EDWARDS EDM-2 (18). L'échantillon est plongé dans le bain cryogénique (19) (N_2 liquide). Après thermostatisation, une certaine quantité de gaz (20) (azote "CARBAGAZ" pureté supérieure à 99,99 %) est introduite. Lorsque l'équilibre entre solide et gaz est réalisé, on relève la masse de l'échantillon sur une microbalance METTLER ME 22 (A) (sensibilité 10^{-7} g) couplée à une unité de commande B 22 (B) et à une unité d'affichage (C), ainsi que la pression à l'aide de deux capteurs capacitifs BAROCEL 570 A (D) (10^{-3} à 10 mmHg et 1 à 1000 mmHg) reliés à un analyseur analogique BAROCEL DATAMETRIC 1173. Pour plus de précision, celui-ci est relié à un voltmètre digital WESTON 2470. Pour assurer une bonne reproductibilité des résultats, les capteurs de pression et l'enceinte de la microbalance sont thermostatisés à $34 \pm 0,05$ °C. Dans ce cas, la pression est connue avec une précision proche de 0,5 %.

La pression est ensuite augmentée à l'aide d'une microvanne de précision "L'AIR LIQUIDE RXA-3" et ainsi de suite jusqu'à $P/P_0=1$. La pression est alors diminuée par pompage de manière à obtenir la branche de désorption de l'isotherme.

Les masses obtenues sont corrigées pour tenir compte de la poussée d'Archimède ($P_a=7,2735 \cdot 10^{-3}$ mg mmHg⁻¹)

III.1.3. Préparation des échantillons

Le ciment et l'eau (déméralisée) sont pesés, mélangés pendant dix minutes avant d'être introduits dans des cylindres de "LUBRIFLON 415" (PTFE chargé de 15 % de graphite) obturés par une pastille en laiton (d=20 mm, h=30 mm) qui sont vibrés mécaniquement. Ils sont ensuite introduits dans un dispositif thermostatisé dont la température est contrôlée par un thermostat LAUDA GP-08/17 (stabilité $\pm 0,03$ °C). L'atmosphère au-dessus de l'échantillon est choisie (N₂ et CO₂ "CARBAGAZ" pureté supérieure à 99,9 % ou air). Un faible débit de gaz anhydre circule dans les cuves (5 ml min⁻¹). Après une durée choisie, les échantillons sont démoulés; quatre sont utilisés pour les essais de compression et un est concassé et tamisé à 0,6 mm. Le ciment est alors dégazé dans un four 30 minutes à 100 °C avant d'être introduit dans l'appareil. Un second dégazage pendant 10 heures à 100 °C sous un vide de 10⁻⁴ mmHg est fait. La perte de poids est faible et voisine de 0,6 %. L'isotherme d'adsorption est alors déterminée comme indiqué plus haut.

Les surfaces obtenues par les isothermes à l'azote sont habituellement plus faibles que celles obtenues à l'eau. La différence provient de la dimension relative des molécules (3,25 Å pour H₂O et 4,05 Å pour N₂) qui interdit à l'azote une pénétration dans tout le système poreux. KALOUSEK [55] a nettement mis en évidence ce fait. Il a été confirmé par d'autres travaux [56-60]. On peut remarquer que les résultats obtenus entre les deux types d'isothermes présentent toujours le même rapport de surfaces.

III.2. Cinétique d'hydratation à la vapeur d'eau

Nous chercherons à étudier la cinétique de la préhydratation de quelques échantillons soumis à la vapeur d'eau à 25 °C. Le dispositif est le même que celui décrit dans la figure III.1.1.. La seule modification réside dans l'utilisation

d'une éprouvette (21) contenant de l'eau distillée thermostatée à 20 °C (thermostat JULABO PARATHERME II).

L'échantillon anhydre est introduit dans la microbalance puis thermostaté à 25 °C par un thermostat à pont LAUDA GP-D 8/17 (stabilité $\pm 0,03$ °C). Après équilibre thermique (1 jour), il est mis en contact avec la vapeur d'eau à 20 °C ($P/P_0=0,74$).

L'augmentation de la masse en fonction du temps est suivie sur un traceur 5EFRAM SERVOTRACE pendant 42 à 45 jours selon les échantillons.

III.3. Thermogravimétrie

Les mesures thermogravimétriques ont pour but d'obtenir des informations sur l'hydratation.

III.3.1. Appareillage utilisé

Les expériences sont réalisées avec un ensemble thermogravimétrique GDT0 16 "SETARAM". Il comprend principalement les organes suivants:

- une balance électronique UGINE EYRAUD B 70 (sensibilité 10^{-5} g)
- un four 1600 °C version atmosphérique (zone homogène: 20 mm à ± 3 °C)
- un programmeur de température PRT 3000 C
- un dérivateur DT 25 (DTG)
- un adaptateur de température C₃ avec préamplificateur ATO
- une tête de mesure simultanée TG-ATO 1600 °C
- un enregistreur potentiométrique 6 voies MECI

Un tel appareillage permet l'enregistrement en continu et simultanément: de la température (T), de la variation de poids (TG), de la différentielle du poids (DTG) et de la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD)

Les figures III.3.1.-III.3.4. montrent le schéma de principe d'un ensemble thermogravimétrique.

III.3.2. Principe des mesures

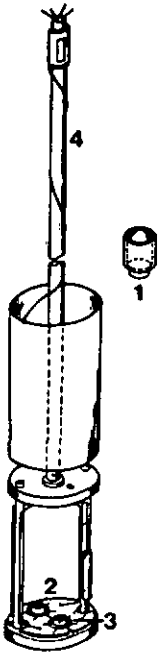


Fig. III.3.1.

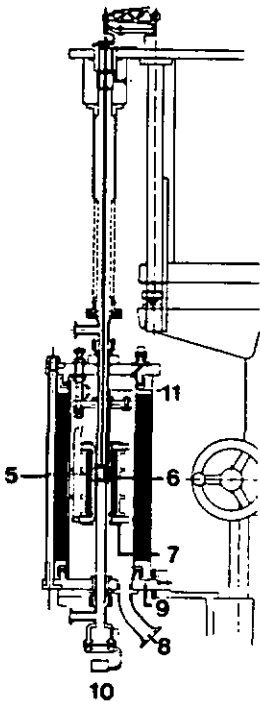


Fig. III.3.2.

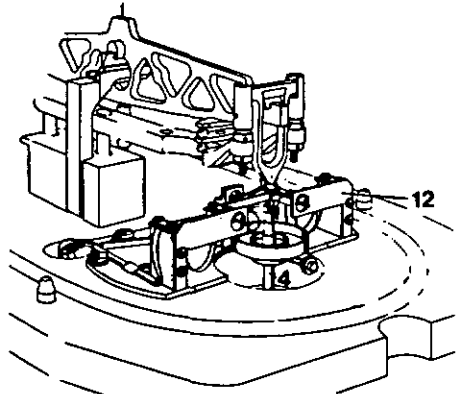


Fig. III.3.3.

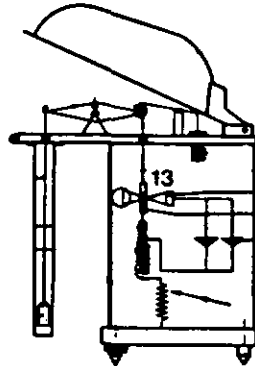


Fig. III.3.4.

L'échantillon à analyser est introduit (figure III.3.1.) dans un creuset de platine (1) (100 μ l), la référence consistant en un creuset semblable rempli d'oxyde d'aluminium anhydre. Les creusets sont placés sur la platine (2) supportant les thermocouples (3). Le système de mesure (4) est introduit dans le four (5) (figure III.3.2.) chauffé par un "résistor" cylindrique en tungstène (6). Une série d'écrans en tantale et en acier évitent le rayonnement (7). Le four est placé dans une enceinte à vide (8) fermée par deux flasques refroidies à l'eau (9). Le vide est obtenu par une pompe EDWARDS EDM 10. Un hublot (10) permet l'observation et le centrage de la canne. Un thermocouple (Pt-Pt/Rh 10 %) (11) mesure la température.

Le chauffage (longueur de la zone chauffée 145 mm) est contrôlé par un régulateur-programmateur linéaire.

La canne de mesure (4) est fixée (figure III.3.3.) à une platine de liaison électrique (12) qui est suspendue au fléau de la balance. Il supporte la canne de mesure et une suspension de rééquilibrage (figure III.3.4.) comprenant un dispositif optique (13). Les signaux sont traités (tiroirs: DT 25, C₃, préamplificateur ATO) puis enregistrés.

III.3.3. Déroulement des mesures

L'échantillon (env. 100 mg) après pesée (microbalance METTLER ME 22) est introduit et chauffé jusqu'à 1000 °C.

La température est alors diminuée et l'échantillon pesé à nouveau.

La détermination de la perte (ou du gain) de poids est faite par étalonnage avec des masses calibrées.

La réponse des thermocouples est convertie en une température à l'aide d'une table.

III.4. Chaleurs d'hydratation

Les mesures effectuées ont pour but d'étudier la cinétique et l'énergie dégagée lors de l'hydratation. Elles se répartissent en trois groupes:

- hydratation des produits initiaux (clinker, ciments et gypse) à un rapport eau/produit de 0,5 et à une température de 34 °C
- hydratation du ciment cobroyé à des rapports eau/ciment variables et à une température de 34 °C
- hydratation du ciment cobroyé à un rapport eau/ciment de 0,5 et à des températures variables.

III.4.1. Appareillage utilisé

Le calorimètre (figure III.4.1.) est de type fluxmétrique (CALVET). Techniquement, le dispositif est le suivant:

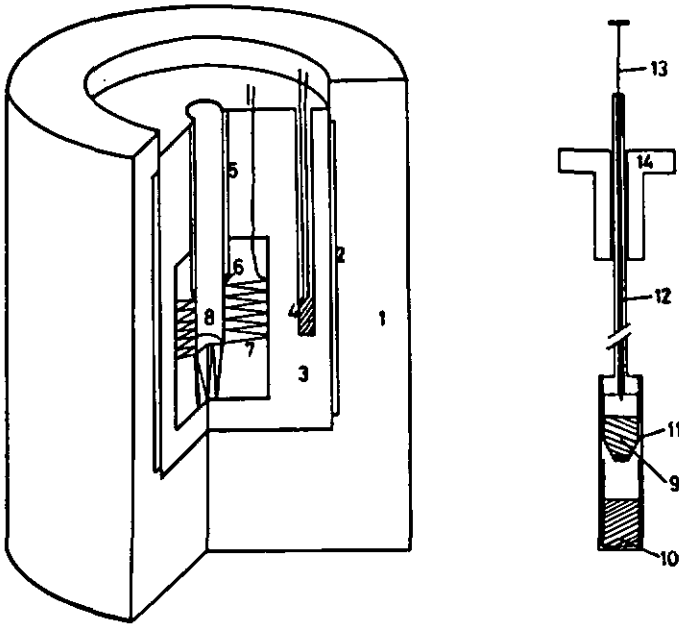


Fig.III.4.1. schéma de principe du calorimètre fluxmétrique type "CALVET"

III.4.2. Principe des mesures

La tige de mesure (11) contenant le ciment et l'eau est introduite au centre du calorimètre (8), un bouchon en teflon (14) est mis sur la tige (12) pour éviter les pertes de chaleur. Le récipient se trouve alors au centre du calorimètre constitué par une masse de 5 kg de poudre de cuivre (3) maintenue à température constante par un corps de chauffe électrique (2) de 80 ohms. La température est maintenue constante à l'aide d'un régulateur électronique BBC GTR 210 commandé par une résistance de platine (Pt 100)(4). Une seconde sonde mesure la température du bloc (3). Celui-ci est isolé de l'extérieur par l'intermédiaire d'un manchon isolant (1). La chaleur dégagée par la réaction est transférée à ce bloc à travers une batterie de 200 thermocouples (400 jonctions) cuivre-constantan (7). La différence de température se traduit dans la batterie de thermocouples par une différence de potentiel. Le signal est amplifié par un microvoltmètre PHILIPS PM 2430 avec une sortie analogique de 5 V; il est enregistré sur un traceur SEFRAM SERVOTRACE. Le

passage de la canne est assuré par un tube de verre (5) et un joint métal-verre (6). Le thermogramme (variation de la tension (mV) en fonction du temps) reflète l'évolution du transfert d'énergie (cinétique). Son intégrale est proportionnelle à l'énergie libérée par la réaction.

III.4.3. Déroulement des mesures

L'échantillon solide, après pesée, est introduit dans le récipient en verre (10). L'eau est mise dans la capsule (9) obturée par une gomme silicone. La cellule est préthermostatée pendant trois heures à 34 °C, puis introduite dans le calorimètre. Lorsque l'équilibre thermique est réalisé, l'eau est mise en contact avec le ciment par pression sur 13. L'expérience est suivie pendant 48 heures, et répétée au moins quatre fois (une expérience est aussi réalisée sur 72 ou 96 heures). La reproductibilité des expériences est bonne (cf figure III.4.2.).

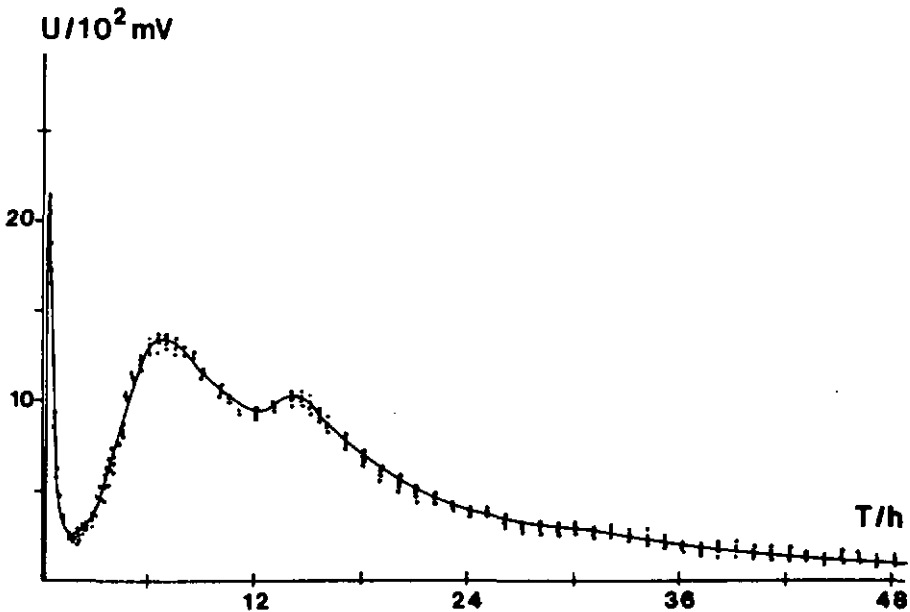


Fig. III.4.2. comparaison des résultats de quatre expériences réalisées avec un ciment non cobroyé à 34 °C (rapport eau/ciment de 0,5)

III.4.4. Calibrations électriques

Pour déterminer l'énergie dégagée, il est nécessaire de calibrer le système.

Une tige de mesure pourvue d'une résistance de 100 ohms prise dans un ciment est utilisée. Un système de mesure permet de déterminer la tension, le courant, et un chronomètre électronique permet la présélection du temps de fonctionnement de la canne.

La valeur de l'énergie dégagée se calcule par simple rapport des aires des thermogrammes. On utilise la relation suivante:

$$E_{hydr} = S_{pic}/m F_c$$

avec: E_{hydr} : énergie d'hydratation ($J g^{-1}$ ou $cal g^{-1}$)

S_{pic} : surface du pic du thermogramme (cm^2)

m : masse du solide (g)

F_c : facteur de calibration du calorimètre ($cm^2 J^{-1}$ ou $cm^2 cal^{-1}$)

Chaque calibration est effectuée dix fois au moins. Le tableau III.4.1. et la figure III.4.3. donnent les facteurs de calibration en fonction de la température.

Tableau III.4.1. facteurs de calibration du calorimètre à des températures comprises entre 26 et 34 °C.

Température (°C)	Nb de calibrations	F_c ($cm^2 J^{-1}$)
34	20	5,73 ± 0,07
33	10	5,76 ± 0,09
32	10	5,78 ± 0,09
31	12	5,81 ± 0,09
30	10	5,83 ± 0,09
29	12	5,85 ± 0,09
28	12	5,87 ± 0,11
27	12	5,89 ± 0,12
26	10	5,92 ± 0,12

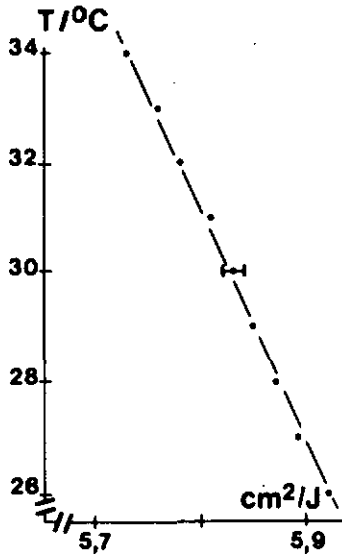


Fig. III.4.3. Variation du facteur de calibration F_c en fonction de la température (\dashv domaine d'erreur)

L'intégration des thermogrammes est faite selon la méthode des trapèzes (la courbe est assimilée à des trapèzes sur de petits tronçons), ce qui représente environ 200 à 300 points par thermogramme.

La réponse des thermocouples est de l'ordre de 4,3 mV/ $^\circ\text{C}$, et la limite de détection de 90 mJ environ.

III.5. Résistance à la compression

Les résistances à la compression permettent de suivre l'évolution des propriétés mécaniques en fonction des conditions de préparation des échantillons. Les cylindres de pâte de ciment (cf III.1.3.) sont démoulés ($d=20$ mm, $h=30$ mm) puis le parallélisme des surfaces est rectifié à la scie à diamant. Ils sont ensuite mis en charge sur une presse hydraulique AMSLER selon la norme SIA 215 pour les liants, ceci à une vitesse linéaire de 1 tonne par 10 secondes.

IV RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Caractérisation des produits initiaux

VI.1.1. Préparation des échantillons

Les échantillons sur lesquels le travail a porté sont:

- un clinker Portland (CL)
- un ciment Portland cobroyé (CC)
- un ciment Portland non cobroyé (CNC)
- un gypse (G)

Le matériel (clinker puis ciments) provient de la cimenterie "JURACIME" à Cornaux (Neuchâtel, Suisse), fabriqué entre le 3 et le 4 avril 1982, la prise ayant été faite le 6 avril.

- Le clinker (4 kg) est concassé puis passé au moulin à billes pendant deux heures. Le contrôle du résidu au tamis nous donne une teneur en particules plus grandes que $90 \mu\text{m}$ de 9,2 %. Le produit est stocké à l'abri de l'air.
- Le ciment cobroyé est préparé de manière analogue (par portions de 4 kg), mais en ajoutant avant la mouture 5 % de gypse. Le contrôle du résidu au tamis pour les différentes moutures donne une teneur comprise entre 9,1 et 9,2 %.
- Le ciment non cobroyé est préparé par addition de 5 % de gypse au clinker moulu. Le mélange est agité par un vibreur mécanique pendant 90 minutes (résidu plus grand que $90 \mu\text{m}$: 9,1 %).
- Le gypse est un produit de qualité analytique (MERK, pro analysi, No 2161), de teneur en CaSO_4 supérieure à 99 %.

IV.1.2. Composition chimique et composition potentielle de phase

La composition minéralogique (tableau IV.1.1.) a été déterminée par fluorescence X (appareil ARL 74000).

Tableau IV.1.1. composition chimique des produits initiaux (en %)

Echantillon	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Total
Clinker	63,9	21,6	6,2	2,4	3,3	0,9	0,9	99,2
Ciment C	63,6	21,8	6,3	2,3	3,3	3,3	0,9	101,5
Ciment NC	63,8	21,7	6,0	2,3	3,2	3,2	0,8	101,0
Gypse						100,0*		100,0

* sous forme de CaSO₄ · 2 H₂O (Erreur: ± 1 %)

Des données du tableau IV.1.1. on peut calculer la composition potentielle de phase (tableau IV.1.2.), selon la méthode de BOGUE [61].

Tableau IV.1.2. composition potentielle de phase des produits initiaux (en %)

Echantillon	C ₃ S	β-C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₅	K ₂ O	MgO	Total
Clinker	48,1	25,7	12,4	7,3	1,5	0,9	3,3	99,2
Ciment C	38,0	33,9	12,8	7,0	5,6	0,9	3,3	101,5
Ciment NC	41,9	30,7	12,0	7,0	5,4	0,8	3,2	101,0
Gypse					100,0			100,0

Les différences entre ciments C et NC ne sont pas très importantes si l'on considère les domaines d'erreur suivants [61]:

Variation % d'oxyde Exemple		Variation de la composition			
		C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)
CaO	+ 0,2	+ 0,8	- 0,6	-----	-----
Fe ₂ O ₃	+ 0,2	- 0,3	+ 0,2	- 0,3	+ 0,6
Al ₂ O ₃	+ 0,2	- 1,3	+ 1,0	+ 0,5	-----
SiO ₂	+ 0,2	- 1,5	+ 1,3	-----	-----

IV.1.3. Valeurs de quelques modules

Le tableau IV.1.3. donne les relations permettant le calcul de différents modules (ou normes).

Tableau IV.1.3. quelques modules importants

Nom	Formule	Valeurs typiques(*)	Références
Module hydraulique	$MH = \frac{C}{S+A+F}$	1,72-2,23	[62]
Module du silicate	$MS = \frac{S}{A+F}$	1,9-3,2	[63]
Module de l'alumine	$MA = \frac{A}{F}$	0,73-2,60	[64]
Standard de chaux	$SC = \frac{100C}{2,8S+1,1A+0,7F}$	85,5-100,0	[65]
Indice de chaux		42,3-76,5	[66]
	$IC = \frac{300(1-1,8675S+1,6504A+0,3517F+C_{libre})}{CaO_{total}}$		
Module delta	$\Delta = 100 \cdot \frac{2,8S+1,65A+0,35F-C}{S+A+F+C}$		[67]

* Selon [68-71].

Les valeurs obtenues pour les solides sont données dans le tableau IV.1.4.

Tableau IV.1.4. valeurs des modules pour les échantillons étudiés

Echantillon	MH	MS	MA	SC	IC	Δ
Clinker	2,12	2,51	2,58	92,64	58,62	8,13
Ciment C	2,09	2,53	2,74	91,41	55,10	9,19
Ciment NC	2,13	2,61	2,61	92,50	59,08	8,17

IV.1.4. Analyse granulométrique des échantillons

L'analyse granulométrique a été faite sur un appareil COULTER COUNTER (électrolyte support: solution saturée de NaOH dans le méthanol). Les courbes granulométriques sont données dans les figures IV.1.1-3..

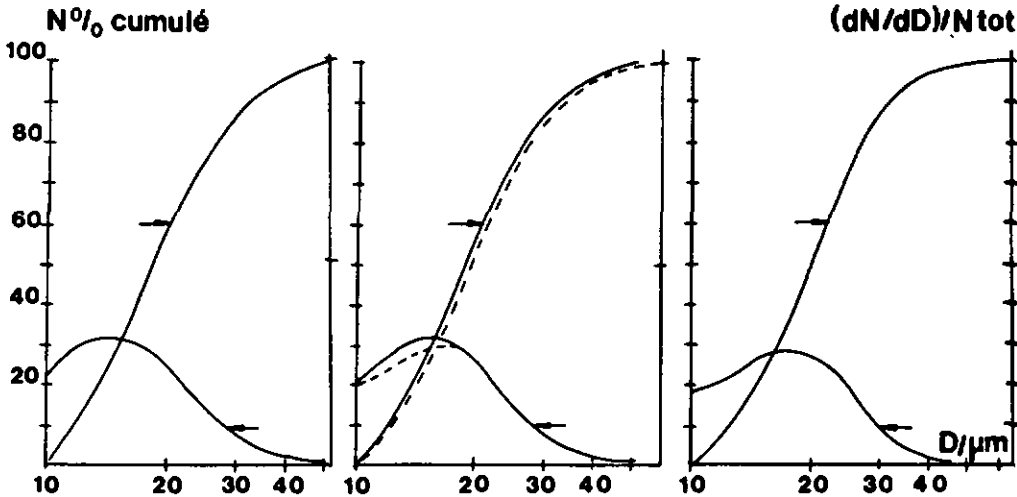


Fig. IV.1.1. courbe granulométrique du clinker

Fig. IV.1.2. courbes granulométriques des ciments C (—) et NC (---)

Fig. IV.1.3. courbe granulométrique du gypse

Le tableau IV.1.5. résume les résultats obtenus.

Tableau IV.1.5. résultats des analyses granulométriques du clinker, des ciments C et NC et du gypse

Diamètre µm	Clinker		Ciment C		Ciment NC		Gypse	
	N%	V%	N%	V%	N%	V%	N%	V%
>60								
60-50					1,3	11,5	0,9	0,9
50-40	3,2	23,2	2,7	22,0	2,7	17,8	3,5	14,6
40-30	8,9	27,7	7,2	25,8	9,3	26,2	12,4	29,1
30-20	28,2	33,8	27,1	34,9	32,4	31,1	42,7	40,5
20-10	57,3	15,2	61,3	17,2	52,4	12,4	38,7	7,2
10- 5			1,8	----	1,8	----	1,5	----
Total	99,8	99,9	100,1	99,9	99,9	100,5	99,7	100,4

De ce tableau il ressort que les granulométries du clinker et du ciment C sont très voisines, ces deux échantillons ayant été broyés dans les mêmes conditions. Par contre, le ciment NC présente une faible fraction comprise entre 50-60 µm et une plus faible entre 10-20 µm comparativement aux échantillons précédents.

Ils présentent tous une fraction principale comprise entre 10 et 20 µ. Pour le gypse, la fraction principale est comprise entre 20 et 30 µm.

L'effet de l'adjonction de gypse au clinker sans cobroyage se manifeste par un déplacement des fractions vers des dimensions plus grandes.

IV.1.5. Analyse de surface des échantillons

Les isothermes d'adsorption obtenues sont données ci-dessous; elles permettent de déterminer les quelques caractéristiques de surface données dans le tableau IV.1.6..

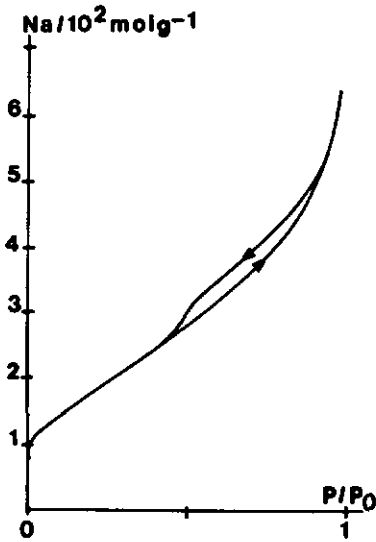


Fig.IV.1.4. isotherme d'adsorption de N_2 sur le clinker à 77 K

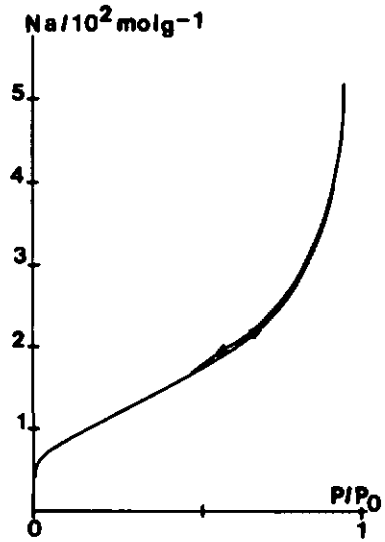


Fig.IV.1.5. isotherme d'adsorption de N_2 sur le ciment C à 77 K

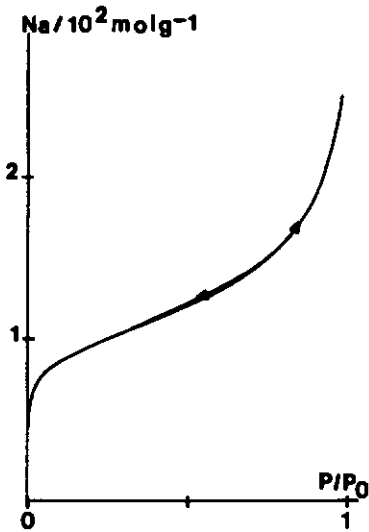


Fig.IV.1.6. isotherme d'adsorption de N_2 sur le ciment NC à 77 K

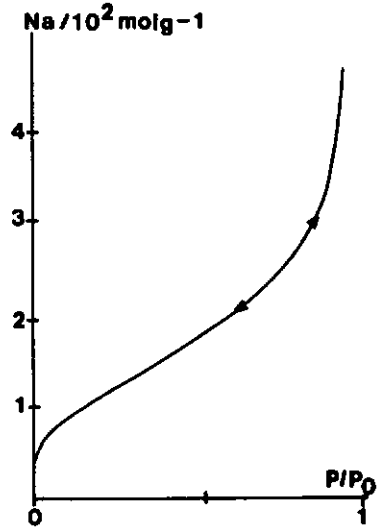


Fig.IV.1.7. isotherme d'adsorption de N_2 sur le gypse à 77 K

Les isothermes d'adsorption sont de type II [20]. La grandeur c ($c = \exp [(E_d - \Delta H_{vap})/RT]$) détermine la forme de l'isotherme d'adsorption. Si c est plus grand que 2, l'isotherme est de type II; plus c augmente et plus le coude de l'isotherme s'accroît.

Selon la classification de BARRER [72] et de de BOER [73] les boucles d'hystérèse sont de type B.

Celles-ci se caractérisent par une branche de désorption quasi verticale lorsque la pression relative est proche de 1 et se terminent à une pression relative moyenne (0,3-0,4).

L'accessibilité de la surface interne d'un corps poreux dépend de la forme et des dimensions des pores.

De BOER [73] indique deux cas pour lesquels une hystérèse de type B est possible:

a) Lorsque de grands capillaires ($>500 \text{ \AA}$) mais avec une petite ouverture (pores en forme de bouteille d'encre, "ink bottle") sont présents:

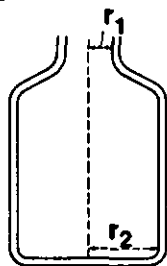


Fig.IV.1.8. pore en forme de bouteille d'encre

Ceux-ci ne sont remplis qu'à des pressions élevées, la désorption ne pouvant avoir lieu que lorsque la pression relative correspond au diamètre de l'ouverture des pores, calculé par l'équation de KELVIN.

b) Le second type est formé par les pores en plans parallèles (figure IV.1.9.). Ils ne peuvent être remplis complètement qu'à une pression relative de 1 ou à une pression à laquelle la couche adsorbée est tellement épaisse qu'elle remplit complètement le pore: il se forme un ménisque demi-cylindrique. La désorption se fera à une pression relative inférieure. Dans ce cas, le "diamètre de KELVIN" des pores vaut:

$$d_k(p/p_0) = d - 2t(p/p_0)$$

avec: d_p : diamètre du pore (Å)

t : épaisseur naturellement adsorbée à p/p_0 (Å)

A un point quelconque de la branche de désorption, le liquide dans tous les pores est en équilibre avec la condensation capillaire et le phénomène d'adsorption. Pendant celle-ci, il ne peut pas se former de ménisque, les pores ne seront complètement remplis avec de l'adsorbé que lorsque les couches adsorbées sur les parois seront en contact les unes avec les autres.

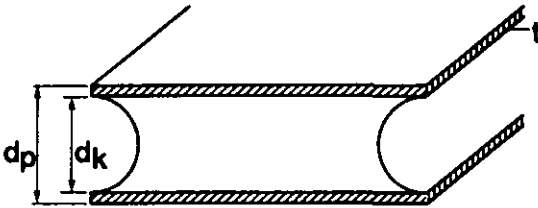


Fig.IV.1.9. pore en plan parallèle

On trouve principalement des hystérèses de ce type pour les montmorillonites, les hydroxydes et les oxydes de métaux bien cristallisés [74].

Une méthode décrite par FLOOQ [75] et de BOER [76] permet théoriquement de trancher entre les deux types de pores; elle est basée sur le calcul des surfaces cumulatives des mésopores à l'adsorption, à la désorption et la comparaison avec la surface BET.

L'application aux produits de départ ne permet pas, dans notre cas de privilégier l'un ou l'autre type de pores.

Tableau IV.1.6. résultats des analyses de surface sur les produits initiaux par les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K

	Clinker	Ciment C	Ciment NC	Gypse
S_{Blaine} (m^2g^{-1})	0,30	0,28	0,32	-0,58
S_m (m^2g^{-1}) (BET)	1,4	0,9	0,9	0,7
W_0 ($10^{-4} cm^3g^{-1}$) (OR)	5,0	2,9	2,7	3,1
S_t/F (m^2g^{-1})	0,84	0,60	0,59	0,56
S_t (m^2g^{-1})	0,84	0,60	0,59	0,59
$S_{cum\ mesoc}$ (m^2g^{-1})	0,91*	0,50*	0,40*	0,20*
c	51	58	47	359
N_{am} ($10^{-5} molg^{-1}$)	1,46	0,93	0,93	0,76

* avec $\sigma=3,54$, calculé pour le modèle des pores cylindriques.

Le tableau précédent permet quelques remarques:

- 1) La surface spécifique pour le clinker est plus élevée que celle des autres échantillons. Le gypse constitue un cas à part comme le confirme la valeur très élevée de c.
- 2) Les ciments C et NC sont semblables. Le cobroyage n'apporte donc apparemment pas de changement net dans les propriétés de surface.
- 3) La diminution de la surface spécifique entre clinker et ciments est plus importante que celle à laquelle on s'attend par calcul de la surface d'un ciment "factice" obtenu par une contribution de 95 % de clinker et 5 % de gypse ($1,33 m^2g^{-1}$). On peut supposer que lors du broyage, la surface s'est modifiée par obturation de grands pores, diminuant ainsi la surface externe.

- 4) Le gypse constitue un cas particulier, sa surface spécifique est faible mais par comparaison, W_0 est grand.

La valeur élevée pour c permet de penser que des interactions fortes se produisent, l'isotherme présentant aux basses pressions un coude marqué caractéristique d'une adsorption forte et de la présence de micropores.

- 5) Les valeurs des surfaces calculées par la transformée t/F ou la courbe- t sont en excellent accord, il en est de même pour les surfaces cumulatives des mésopores selon les modèles des pores cylindriques et en fentes, ce qui confirme la non prédominance d'un système de pores.

IV.1.6. Analyse thermogravimétrique des échantillons

L'analyse thermogravimétrique des échantillons (figure IV.1.10.) est réalisée dans les conditions mentionnées dans le tableau IV.1.7..

Tableau IV.1.7. conditions d'enregistrement des thermogravimétries

	Clinker	Ciment C	Ciment NC	Gypse
Vitesse de chauffage(°C/min)	3,5	3,5	3,5	1,7
Perte de poids %	0,3	1,1	1,1	18,2

Notes: L'échelle de température n'est pas linéaire.

Dans la suite, ce sont toujours les températures de pic qui sont données.

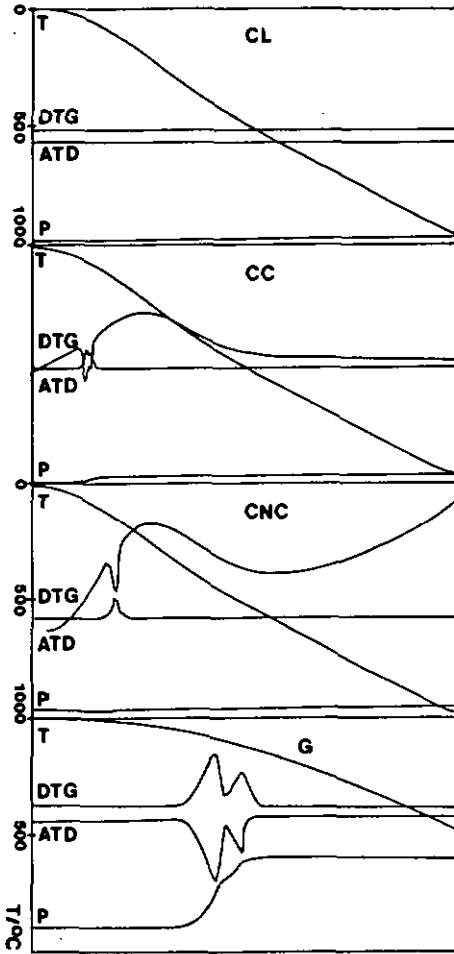
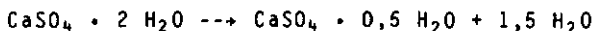


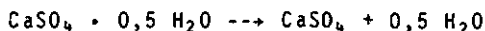
Fig.IV.1.10. thermogravimétries du clinker, du ciment C, du ciment NC et du gypse (T: température, P: poids, DTG: différentielle du poids, ATD: courbe d'analyse thermique différentielle)

Les thermogravimétries permettent les remarques suivantes:

- 1) Le clinker est anhydre et ne contient pas de carbonate de calcium résiduel.
- 2) La présence de gypse est attestée dans les ciments par les deux pertes d'eau correspondant aux déshydratations suivantes:



et:



Les températures de déshydratations observées sont les suivantes:

102 °C (C)	108 °C (NC)
120 °C (C)	118 °C (NC)

Quelques températures de déshydratations trouvées dans la littérature sont données dans le tableau IV.1.8..

Tableau IV.1.8. quelques valeurs de températures de déshydratations du gypse (°C)

1ère déshydratation	2ème déshydratation	Références
101	154	[77]
130	155	[78]
110-120	170-180	[79]
134	154	[79]
	130	[80]

Les différences peuvent être expliquées entre autres par les faits suivants: vitesse de chauffage (la température de déshydratation diminue si la vitesse diminue), taille des échantillons (les températures de déshydratation diminuent si la taille des échantillons diminue), forme du creuset, dimensions des particules etc.

A partir de la perte de poids, il est possible de recalculer les pourcentages de gypse; on obtient 5,1 % pour le ciment C et 5,3 % pour le ciment NC, alors que le calcul selon BOGUE donne respectivement des valeurs de 5,4 % et 5,6 %.

- 3) Le sulfate de calcium montre deux déshydratations à 123 °C et à 163 °C. On observe, dans ce cas, une très légère perte de poids en dessous de 100 °C due au départ d'eau faiblement retenue.

IV.1.7. Etude calorimétrique de l'hydratation des produits initiaux

Les thermogrammes des produits initiaux sont donnés dans les figures IV.1.11.-13.

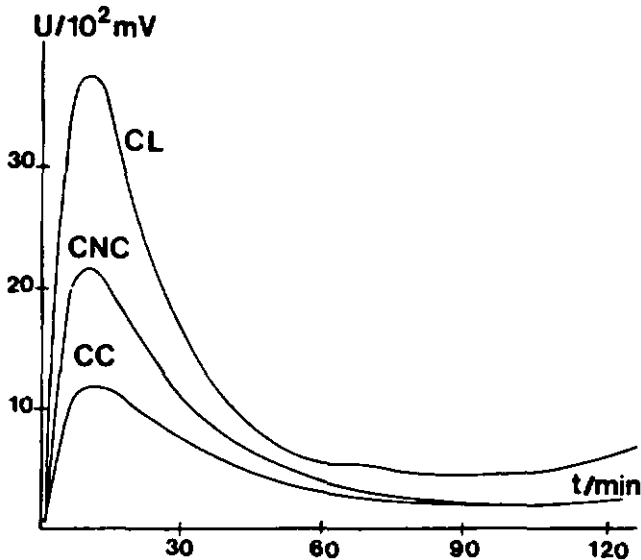


Fig. IV.1.11. hydratation de 2 g de clinker, de ciment C et de ciment NC à 34 °C et à un rapport eau/produit de 0,5

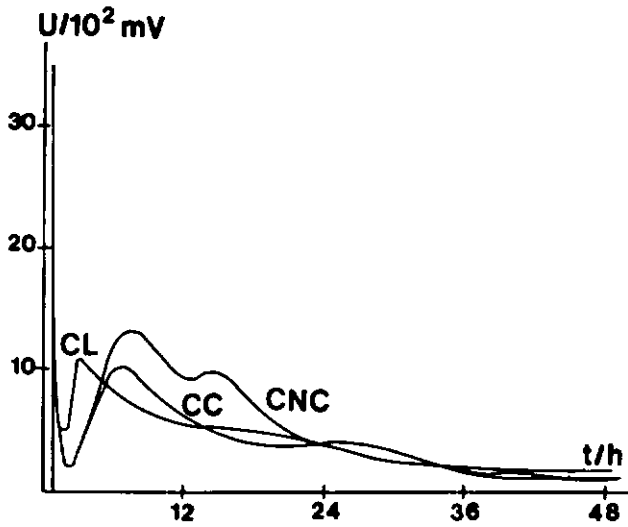


Fig. IV.1.12. hydratation de 2 g de clinker, de ciment C et de ciment NC à 34 °C et à un rapport eau/produit de 0,5

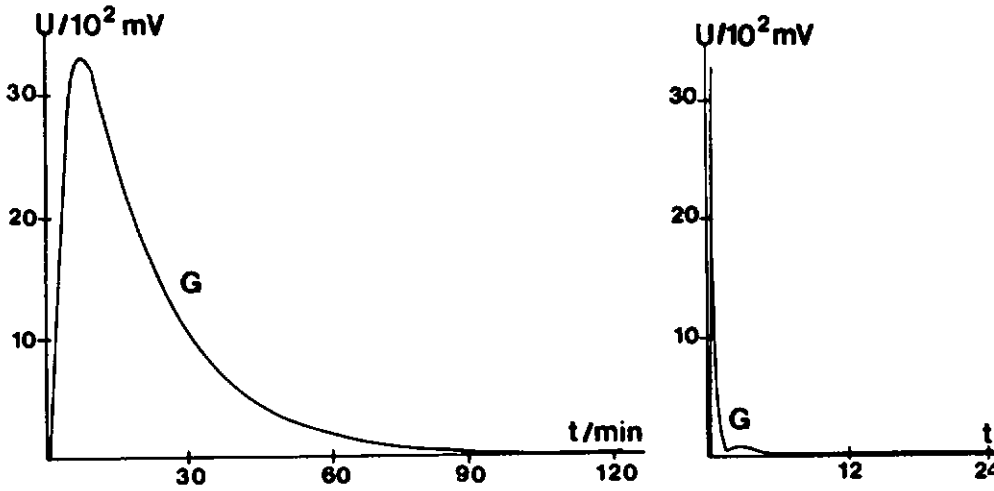


Fig. IV.1.13. hydratation de 2 g de gypse à 34 °C et à un rapport eau/produit de 0,5

IV.1.7.1. Aspect cinétique de l'hydratation

Dans ce qui suit, nous allons utiliser des termes particuliers pour les différentes étapes de l'hydratation, ceux-ci sont définis dans la figure IV.1.14..

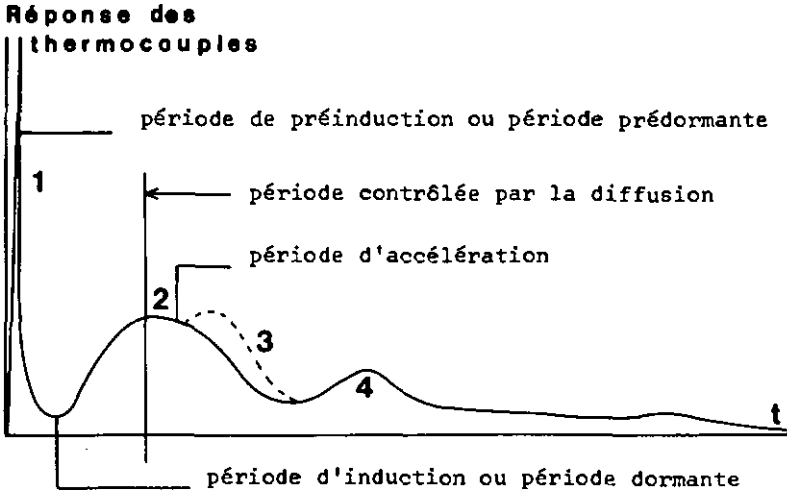


Fig. IV.1.14. définition des différents termes couramment utilisés en calorimétrie des ciments

1. Période où principalement le C_3A s'hydrate, la contribution du C_4AF est faible
2. Période où essentiellement le C_3S s'hydrate ($C-S-H$, CH) (avec éventuellement un peu de C_2S et un reste de C_3A)
3. Sera expliqué plus loin, ne se présente que pour le ciment non cobroyé (cf page 67)
4. Début de l'hydratation du C_2S , polymérisation du gel de tobermorite, hydratation du C_4AF sous forme d'ettringite

Le tableau IV.1.9. résume les résultats obtenus.

Tableau IV.1.9. résumé des résultats de l'hydratation du clinker, des ciments C et NC et du gypse

	Clinker	Ciment C	Ciment NC	Remarque
Période de préinduction (min) (Pic 1)	11	11	9,5	
Période dormante (min)	40	60	60	
Période d'accélération (h) (Pic 2)	3	6	6,7	
Oùdoublement du pic 2 (h)			14	Seulement pour le NC
3ème pic de chaleur (h)	19,7	25	32	

Le premier pic apparaît pour tous les échantillons après environ 10 minutes et correspond à un dégagement de chaleur important mais bref. Il est dû à la chaleur de mouillage et à la réaction avec le C_3A .

Il se forme, lors de l'hydratation du clinker, des calcio-aluminates hydratés, et pour les ciments des calciosulfoaluminates hydratés qui inhibent la réaction avec le C_3A . L'hydratation de ce dernier est ralentie par le gypse (la période dormante à une durée plus longue pour les ciments que pour le clinker).

En son absence, la réaction d'accélération commence à se dérouler dès que la couche d'hydrates est rompue. Pour les ciments, le même phénomène se produit, mais la période dormante ne se termine que lorsque tout le gypse a été consommé.

La période d'accélération se produit rapidement pour le clinker où la réaction n'est pas retardée. Le pic est surtout dû à l'hydratation du C_3S et correspond au début de la prise.

Le C_3S et le C_2S ne sont pratiquement pas influencés par la présence du gypse, la quantité de gel de tobermorite sulfaté qui se forme est faible. Sa contribution au pic d'hydratation du C_3S représente moins de 1 % [75]. LOCHER [81] mentionne que dans des conditions d'hydratation normales, la période dormante du C_3S dure 4 heures. La hauteur plus faible des pics pour le ciment cobroyé par rapport au clinker et au ciment non cobroyé ne signifie pas qu'il se forme moins de gel, mais que le gel se forme plus lentement (le pic est plus étalé).

Le pic additionnel sur le thermogramme du ciment NC ne s'observe que si la teneur en C_3A est d'au moins 12 % [82]. Ceci n'est possible que si relativement peu de sulfate de calcium a réagi.

Il est habituellement attribué à la conversion d'ettringite en monosulfate, ce qui ne se produit que si la teneur en ettringite est faible.

L'interprétation du troisième pic d'hydratation est plus délicate, TAYLOR [43] l'attribue à la polymérisation du gel de tobermorite. On peut aussi supposer qu'il est dû à l'hydratation du C_2S puisque celle-ci s'accélère avec l'élévation de la température. L'augmentation de la solubilité des silicates et la diminution de celle de la Portlandite permet une diffusion plus rapide de l'eau, surtout si l'hydroxyde de calcium précipite.

La réaction d'hydratation du gypse montre deux pics, un premier important correspondant au mouillage et à la dissolution exothermique, et un second attribué à la présence d'une faible proportion de plâtre ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$) dans le gypse.

IV.1.7.2. Aspect calorimétrique de l'hydratation

Les valeurs obtenues pour les chaleurs d'hydratation sont données dans le tableau IV.1.10.. Les courbes ont été divisées en deux parties, la première correspondant au premier dégagement d'énergie (mouillage et hydratation du C_3A), et la seconde à la réaction avec le C_3S (le C_2S). La fin de la première partie coïncide avec la fin de la période dormante.

Tableau IV.1.10. chaleurs d'hydratation des produits initiaux

Chaleur dégagée (Jg ⁻¹)	Clinker	Ciment C	Ciment NC	Gypse	Erreur
Total	239	212	298	29	1,5-2,5%
1ère partie (0-135 min)	33	12	18	24	2,0-3,0%
2ème partie (135 min-48 h)	206	200	280	5	1,5-2,5%
Mesures	6	11	6	6	

Note: Toutes les chaleurs sont rapportées à 1 g de solide (rapport eau/solide de 0,5 T=34 °C).

- 1) Le ciment NC présente le dégagement d'énergie le plus grand et le ciment cobroyé le plus faible.
On peut remarquer que la chaleur dégagée par le clinker est très grande pendant la première partie (environ le double des ciments C et NC), ce qui montre qualitativement l'effet du gypse. Les ciments montrent, sur la même période, une énergie voisine. Par contre, lors de la seconde étape, l'énergie dégagée par la réaction du clinker est voisine de celle du ciment C, mais plus faible que celle du ciment NC. Il n'est pas facile a priori de trouver une explication à ce phénomène.
- 2) Le dégagement d'énergie observé pour le gypse est faible puisqu'il ne comprend que la chaleur de mouillage, de mise en solution et une faible chaleur d'hydratation du plâtre.
- 3) La différence entre ciment C et NC est nette, le dégagement d'énergie est pour chaque étape plus grand pour le ciment NC.
8ENSTEO [82] mentionne avoir obtenu une chaleur d'hydratation de 200 Jg⁻¹ sur un ciment conventionnel contenant 2,5 % de gypse et à un rapport e/c de 0,4 à 25 °C sur 45 heures. Ce résultat est en bon accord avec ce qui a été obtenu.

IV.1.8. Résistance à la compression

Les résistances à la compression ont été déterminées sur des échantillons hydratés 28 jours à un rapport eau/produit (e/p) de 0,5 et à une température de 25 °C sous air. Les résultats sont donnés dans le tableau IV.1.11.

Tableau IV.1.11. résistance à la compression de pâtes de ciment hydratées 28 jours à 25 °C, à l'air et à e/p de 0,5

	Clinker	Ciment C	Ciment NC
σ_c (Nmm ⁻²)	2,8	6,8	3,9
(Chaleur dégagée (J)	239	212	298)

Les valeurs obtenues pour les résistances à la compression sont une moyenne de quatre mesures ($\sigma = \pm 10\%$).

Comme on peut le voir, la résistance la meilleure est obtenue pour le ciment C.

Le ciment NC ayant une résistance de moitié inférieure et le clinker une résistance encore moindre.

L'effet du gypse n'est donc pas seulement de retarder l'hydratation, mais aussi d'augmenter la résistance à la compression.

Ces valeurs différentes s'expliquent par la différence de composition chimique, minéralogique et granulométrique, mais l'influence de ces facteurs n'est pas connue de manière précise. Il semble, selon BERNARD [15], que la fraction granulométrique entre 0 et 5 μm conditionne les résistances initiales mais que si elle est trop importante, il y a perte de résistance aux longues durées. Selon le même auteur, les grains entre 5 et 20 μm contribuent de manière importante aux résistances à partir de 7 jours mais les grains d'un diamètre supérieur à 20 μm ne semblent que peu participer aux résistances.

Ainsi, pour un ciment, plus la courbe granulométrique est resserrée, plus la résistance à la compression est élevée [83-84]. On a donc intérêt à produire des ciments de répartition granulométrique aussi monodispersée que possible.

IV.2. Hydratation à la vapeur d'eau

IV.2.1. Résultats des expériences

Les courbes d'hydratation à la vapeur d'eau sont données dans la figure IV.2.I.. Les valeurs sont rapportées à 1 g de solide.

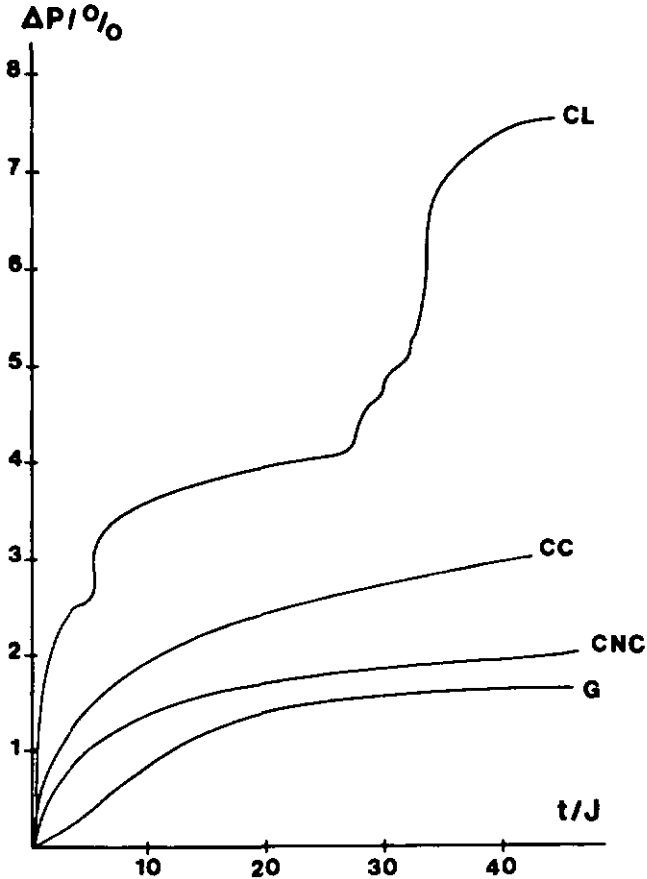


Fig. IV.2.I. courbes d'hydratation à la vapeur d'eau à 25 °C en fonction du temps (humidité relative: 73,6 %) (ΔP : augmentation du poids en %)

Les résultats sont résumés dans le tableau IV.2.1.

Tableau IV.2.1. résultats de l'hydratation à la vapeur d'eau à 25 °C

	Clinker	Ciment C	Ciment NC	Gypse
Durée de l'expérience (j)	45	42	45	45
Gain de poids (%)	7,5	3,0	2,0	1,7
SO ₃ (%)	0,9	3,3	3,2	100,0
CS (%)	1,5	5,6	5,4	100,0
W _k * (%)	2,6	0,6	0,5	-----

*W_k: degré de préhydratation.

IV.2.2. Analyse thermogravimétrique après hydratation à la vapeur d'eau

L'analyse thermogravimétrique fournit des renseignements sur l'étendue de l'hydratation. La figure IV.2.2. donne les thermogravimétries obtenues.

La comparaison des résultats avec les échantillons non hydratés (cf IV.1.6.) est donnée dans le tableau IV.2.2.

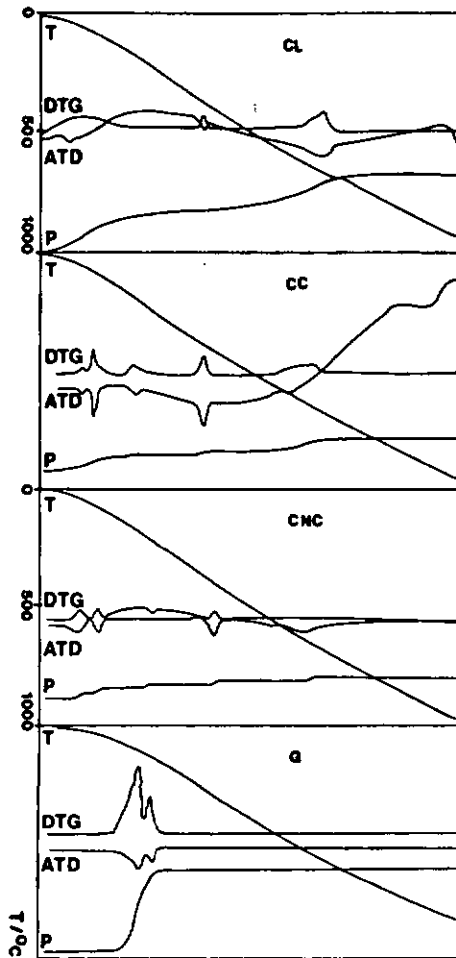


Fig. IV.2.2. thermogravimétries du clinker, du ciment C, du ciment NC et du gypse hydratés à la vapeur d'eau à 25°C (Humidité relative: 73,6 %) (T: température, P: poids, DTG: différentielle du poids, ATD: courbe d'analyse thermique différentielle)

Tableau IV.2.2. comparaison des thermogravimétries avant et après hydratation à la vapeur d'eau à 25 °C

Clinker			Ciment C			Ciment NC			Gypse			Remarques		
Non hydraté	Préhydraté		Non hydraté	Préhydraté		Non hydraté	Préhydraté		Non hydraté	Préhydraté				
T/C	ΔP/%	ΔP/%	T/C	ΔP/%	T/C	ΔP/%	T/C	ΔP/%	T/C	ΔP/%	T/C	ΔP/%		
	94	2,0		85	0,7								Perte eau physisorb.	
			102	1,0	0,9	108	1,1	111	1,9	123	18,2	107	19,9	Déshydr. gypse
			120			116		122		171		149		
				261	0,3			260	0,5					Ettringite
	455	1,2		455	0,3			441	0,7					Déshydr. Ca(OH) ₂
	740	2,7		685	1,7			639	0,4					Décomp. Ca(OH) ₂
0,3	5,9 ¹		1,0	3,8		1,1	3,5	3,5	18,2	19,9				Total (%)
1,4			5,6			5,4								C _S (%)
0,8			3,3			3,2			100					SO ₃ (%) ²

¹Sans la perte d'eau chimisorbée entre 240 et 550 °C (1,1 %). ²Sous forme de CaSO₄·2H₂O

Note: toutes les pertes de poids accompagnent des phénomènes endothermiques. La différence entre perte calculée et mesurée est de l'ordre de 1,3 %.

Quelques remarques peuvent être faites à propos du tableau précédent.

- 1) La masse perdue lors de la thermogravimétrie correspond à la quantité d'eau fixée lors de l'hydratation à la vapeur d'eau. Pour le clinker, on a une perte de 7 %, alors que le gain de poids par préhydratation est de 7,5 %.
L'hydratation relativement étendue du clinker par rapport aux ciments est attestée par la quantité plus grande de Portlandite formée.
- 2) Le ciment C préhydraté montre la présence de gypse libre par deux pertes à 117 °C et 126 °C (non préhydraté: 102 °C et 120 °C).
Pour le ciment NC, elles ont lieu à 111 °C et 122 °C (non préhydraté: 102 °C et 118 °C).
La différence du contenu en gypse entre échantillons préhydratés et anhydres est due à sa consommation pour retarder la réaction par formation d'ettringite. Le phénomène endothermique à 261 °C est justement dû à sa deshydratation.
- 3) La déshydratation des ciments C et NC se fait par perte de 3,8 % et 3,5 % d'eau, ce qui est supérieur à la quantité fixée lors de la préhydratation. La différence est due à l'eau introuvable sous forme de gypse et qui n'a pas réagi lors de l'hydratation. Si nous déduisons de la quantité totale d'eau retirée (3,8 % C et 3,5 % NC), la quantité restant sous forme d'eau liée au gypse (0,9 % C et 1,2 % NC), nous obtenons 2,9 % (C) et 2,3 % (NC), ce qui correspond à la quantité d'eau fixée. D'une manière générale, les deux ciments montrent le même comportement au chauffage.
- 4) Le gypse, que ce soit avant ou après préhydratation, présente deux pertes d'eau. La quantité d'eau fixée par le solide est faible: 1,7 %, la détermination par thermogravimétrie donnant 1,6 %.

Comme mesure de la préhydratation, on calcule "la perte corrigée lors du chauffage" W_k . Elle représente la quantité d'eau chimiquement combinée avec les phases du clinker/ciment (en %).

Dans les ciments commerciaux, W_k est compris, lors de la livraison entre 0,20 et 0,35 % [54].

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.2.3.

Tableau IV.2.3. valeurs de W_k pour le clinker, les ciments C et NC (%)

	Clinker	Ciment C	Ciment NC
W_k (%)	2,60	0,60	0,57

Du tableau IV.2.3. on peut remarquer que le clinker dans de mêmes conditions a beaucoup plus tendance à s'hydrater que les ciments. Le gypse a donc un effet fortement modérateur sur l'hydratation à la vapeur d'eau.

D'après BREVAL [54], c'est le C_3A qui est la première phase à être attaquée par la vapeur d'eau. Le degré de préhydratation des ciments C et NC est voisin bien que la préhydratation du C soit un peu plus étendue.

IV.2.4. Analyse des courbes de préhydratation

Les courbes obtenues par préhydratation pour les ciments C et NC permettent la recherche d'une forme analytique du type:

$$p = at^b$$

Les valeurs obtenues pour a et b sont indiquées dans le tableau IV.2.4.

Tableau IV.2.4. paramètres a et b de l'équation $P=at^b$

Echantillon	a	b	r^2	Nb points	Validité
Ciment C	0,87	0,39	0,988	161	0-42 j
Ciment NC	1,80	0,36	0,986	74	0-45 j
Clinker (1ère partie)	2,63	0,30	0,990	20	0-5 j
(3ème partie)	7,17	0,13	0,990	21	6-27 j

Une représentation de l'augmentation de la masse en fonction de $\log(t)$ donne des droites pour les ciments C et NC (figure IV.2.3.).

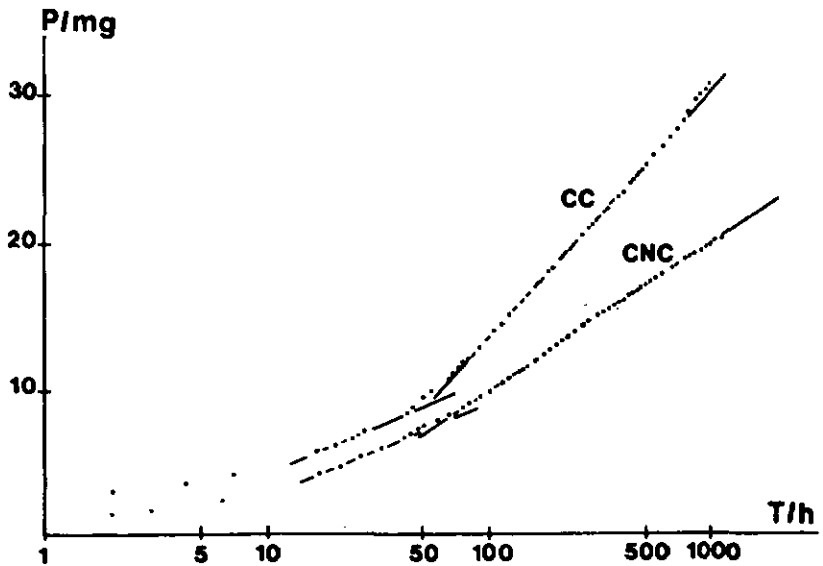


Fig. IV.2.3. variation de la masse en fonction de $\log(t)$ pour les ciments C et NC à 25 °C

L'expression est de la forme:

$$P = a (\ln t) - b$$

Les valeurs des coefficients sont données dans le tableau IV.2.5..

Tableau IV.2.5. valeurs pour a et b de l'équation $P=a(\ln t)-b$

Echantillon	a	b	r ²	Nb points	Validité
Ciment C	1,91	0,30	0,980	15	0-70 h
	6,33	7,11	0,990	49	70-900 h
Ciment NC	3,31	5,52	0,990	16	0-140 h
	4,38	10,04	0,990	57	140-950 h

Les représentations peuvent être décomposées en deux droites ce qui peut indiquer que deux mécanismes différents se produisent. Le changement de cinétique doit signifier un changement dans l'hydratation.

La pente des droites permet de dire que le ciment NC s'hydrate plus lentement que le ciment C. Ce phénomène est relativement peu marqué au début mais prend de l'importance dès 60 heures.

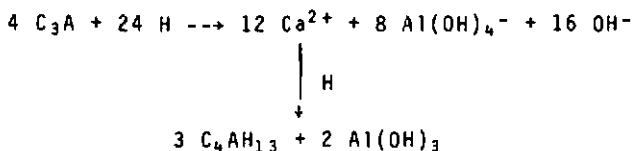
La mise en équation de la courbe d'hydratation du gypse ne présente guère d'intérêt.

IV.2.5. Discussion du mécanisme d'hydratation à la vapeur d'eau

Dans ce cas, c'est le C₃A qui est le plus important [85]. Le C₃S et le β-C₂S n'ont pas une importance prépondérante.

Des études sur les phases pures effectuées par ANDEREGG [86] ont montré que l'ordre d'hydratation est le suivant: C₂S s'hydrate plus lentement que le C₃S qui s'hydrate plus lentement que le C₄AF et le C₃A, sa vitesse d'hydratation étant tributaire de la présence ou de l'absence de gypse [14].

Une théorie qui semble établie est que l'étape qui gouverne l'hydratation du C₃A est la diffusion à travers une couche d'hydrates (principalement C₄AH₁₃ et C₂AH₈) qui se forme rapidement à la surface du grain selon:



Une concentration préalable en sulfate déplace l'équilibre vers la gauche et retarde l'hydratation du C₃A du fait de sa faible solubilité en présence de sulfate. Il y a alors formation d'ettringite (C₆AS₃H₃₂).

La conversion en monosulfate ne se produit habituellement que lorsque tout le gypse a été consommé. Ceci explique pourquoi les ciments s'hydratent beaucoup plus lentement que le clinker.

En l'absence de gypse, la diffusion se fait rapidement au début, car la conversion du C₄AH₁₃ en C₃AH₆ provoque la rupture de la couche d'hydratation du grain et la poursuite de la réaction. Il est à noter que l'hydroxyde d'aluminium a un effet retardateur car il précipite et se dépose sur les grains de C₃A en diminuant la vitesse de diffusion. On comprend pourquoi dans le cas du clinker, après une réaction rapide, une période de faible activité se produit (période dormante). Dans le cas du ciment, le gypse limite le phénomène, qui perd de son importance face à la concentration en Ca²⁺ qui contrôle la réaction.

La compétition pour l'hydratation entre le C₃A et le C₄AF n'est pas clairement établie, mais il semblerait que le C₄AF n'ait que peu d'influence, et particulièrement peu en présence de gypse [87].

Ce travail tendrait à montrer que la même suite de réactions se produit pour le C₄AF, la même succession d'étapes d'hydratation étant visible. Le C₃S ne commence à réagir que lorsque la réaction avec la phase interstitielle est terminée. Son déroulement est voisin de celui du C₃A, bien que le mécanisme soit différent [85].

IV.2.6. Calcul du pourcentage d'hydratation

Pour ce calcul, nous considérons que le C_3A réagit en premier avec la vapeur d'eau, et que c'est seulement lorsqu'il a été consommé, que la réaction se poursuit par l'hydratation du C_4AF . Il est évident que cette approche qui considère l'hydratation d'une suite de phases en négligeant les interactions n'est que partielle.

La réaction d'hydratation du C_3A est la suivante:

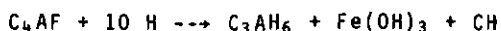


Les données des tableaux IV.1.2. et IV.2.1. permettent le calcul du pourcentage d'hydratation du C_3A .

Tableau IV.2.6. calcul du pourcentage d'hydratation du C_3A

Echantillon	C_3A (%)	Gain de poids (%)	C_3A hydraté (%)	Excès d'eau (%)
Clinker	12,4	7,5	100	2,7
Ciment C	12,8	3,0	58	
Ciment NC	12,0	2,1	44	

On remarque que le C_3A n'est pas complètement hydraté dans le cas des ciments, mais qu'il l'est pour le clinker. L'eau doit aussi avoir réagi avec le C_4AF [88]:



Il faut dans ce cas 10 molécules d'eau pour la réaction avec 1 C_4AF . La teneur étant de 7,3 %, le calcul indique une hydratation de 94 %.

On peut donc conclure que pour le clinker, tout le C_3A et la quasi totalité du C_4AF ont réagi. Les ciments ne présentent qu'une période d'hydratation relativement rapide, puis une longue période de faible réaction. Dans ce cas, seul le C_3A s'hydrate. L'analogie des courbes de préhydratation permet de penser que les ciments se trouvent en stade dormant, ce qui s'explique par la difficile conversion des hydrates et la faible diffusion dans la couche entourant le grain.

IV.2.7. Conclusions

- 1) La réaction de la vapeur d'eau sur le clinker se produit rapidement pendant les 6 premiers jours, puis plus lentement jusqu'au 26ème jour. Une accélération du phénomène se produit à nouveau avant de tendre vers une valeur limite dès le 40ème jour.
- 2) La réaction des ciments C et NC se produit de manière beaucoup moins marquée et plus lente jusqu'au 30ème jour, pour tendre ensuite vers une valeur limite. La réaction au début se produit à la même vitesse pour les deux ciments puis la vitesse diminue fortement dès le 10ème jour.
- 3) L'adjonction de gypse diminue fortement la réaction avec la vapeur d'eau.
- 4) Tout le C_3A et la quasi totalité du C_4AF du clinker ont réagi et seulement la moitié du C_3A dans les ciments.
- 5) Le sulfate de calcium ne contribue qu'au retardement de l'hydratation, sa propre hydratation est négligeable.

IV.3. Etude de ciments préparés dans des conditions déterminées

IV.3.1. Introduction

Les mesures ont été faites dans le but d'étudier l'influence des conditions de préparation des ciments (e/c , T , t , atmosphère environnante) sur les propriétés de surface, la résistance à la compression et le comportement au chauffage.

La désignation des échantillons est faite de la manière suivante:

Exemple: CC0315CO₂28

avec: CC : ciment cobroyé (matériel)
03 : rapport eau/ciment (en masse)
15 : température d'hydratation (°C)
CO₂: atmosphère de l'échantillon (N₂: azote, A: air)
28 : durée d'hydratation (j)

La liste des échantillons préparés est donnée dans les tableaux IV.3.1. et IV.3.2..

Tableau IV.3.1. liste des ciments hydratés 28 jours

CC0315CO ₂ 28	CC0315N ₂ 28	CC0315A28
CC0415CO ₂ 28	CC0415N ₂ 28	CC0415A28
CC0515CO ₂ 28	CC0515N ₂ 28	CC0515A28
CC0325CO ₂ 28	CC0325N ₂ 28	CC0325A28
CC0425CO ₂ 28	CC0425N ₂ 28	CC0425A28
CC0525CO ₂ 28	CC0525N ₂ 28	CC0525A28
CC0340CO ₂ 28	CC0340N ₂ 28	CC0340A28
CC0440CO ₂ 28	CC0440N ₂ 28	CC0440A28
CC0540CO ₂ 28	CC0540N ₂ 28	CC0540A28

Tableau IV.3.2. liste des ciments hydratés avec des durées variables

CC0525A28	CC0525A21	CC0525A14	CC0525A7	CC0525A3	CC0525A1
-----------	-----------	-----------	----------	----------	----------

IV.3.2. Résultats des expériences

Les isothermes d'adsorption obtenues sont toutes de type II [20] avec une boucle d'hystérèse B [28].

IV.3.2.1. Etude des ciments hydratés 28 jours

Les principaux résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.3.3.

Rappel: tous les ciments ont été conservés pendant l'hydratation sous un débit de gaz anhydre de 5 ml mn⁻¹.

Tableau IV.3.3. résumé des résultats obtenus sur les ciments hydratés 28 jours

	S_m $m^2 g^{-1}$	$10^3 W_0$ $cm^3 g^{-1}$	$S_t (T/F)$ $m^2 g^{-1}$	$S_t (t)$ $m^2 g^{-1}$	S_{cum} $m^2 g^{-1}$	σ_c Nmm^{-2}
CC0315CO ₂ 28	12,4	4,8	15,4	15,0	12,7	6,3
CC0415CO ₂ 28	15,6	6,3	18,6	17,9	14,8	5,2
CC0515CO ₂ 28	18,9	7,1	24,7	24,0	21,5	2,9
CC0315N ₂ 28	14,7	5,6	19,9	19,3	13,5	7,5
CC0415N ₂ 28	15,5	5,9	20,6	20,1	16,3	4,8
CC0515N ₂ 28	18,3	7,0	23,4	22,7	20,7	3,5
CC0315A28	11,0	4,3	13,5	13,0	11,5	5,3
CC0415A28	14,9	6,2	18,2	17,6	15,3	5,2
CC0515A28	15,6	6,4	20,2	19,0	17,1	3,9
CC0325CO ₂ 28	10,8	4,1	15,0	14,4	12,0	5,6
CC0425CO ₂ 28	18,5	7,0	22,4	22,3	19,7	4,4
CC0525CO ₂ 28	19,0	7,4	23,3	23,1	18,0	5,0
CC0325N ₂ 28	9,6	3,7	9,4	9,0	8,0	5,4
CC0425N ₂ 28	16,3	6,3	16,4	15,8	14,0	4,0
CC0525N ₂ 28	18,7	7,2	21,8	21,0	18,9	5,2
CC0325A28	7,3	2,7	14,4	13,6	14,0	7,4
CC0425A28	13,3	5,2	20,4	19,4	18,0	4,6
CC0525A28	17,5	6,8	25,2	24,0	20,9	5,2
CC0340CO ₂ 28	12,3	4,8	9,0	8,6	7,4	5,2
CC0440CO ₂ 28	16,3	6,3	17,1	16,3	13,6	4,4
CC0540CO ₂ 28	19,7	7,6	18,7	17,8	14,9	4,0
CC0340N ₂ 28	7,7	3,1	7,4	7,1	5,5	4,2
CC0440N ₂ 28	13,9	5,8	12,3	11,9	9,9	3,7
CC0540N ₂ 28	14,7	6,0	13,7	14,1	13,8	3,9
CC0340A28	16,7	2,7	10,3	10,2	8,8	7,1
CC0440A28	10,6	4,2	20,1	19,5	18,0	4,5
CC0540A28	13,4	5,5	23,2	22,9	17,7	5,1

a) Résultats en fonction du rapport e/c

Série 1

Les résultats du tableau IV.3.3. sont représentés dans les figures suivantes.

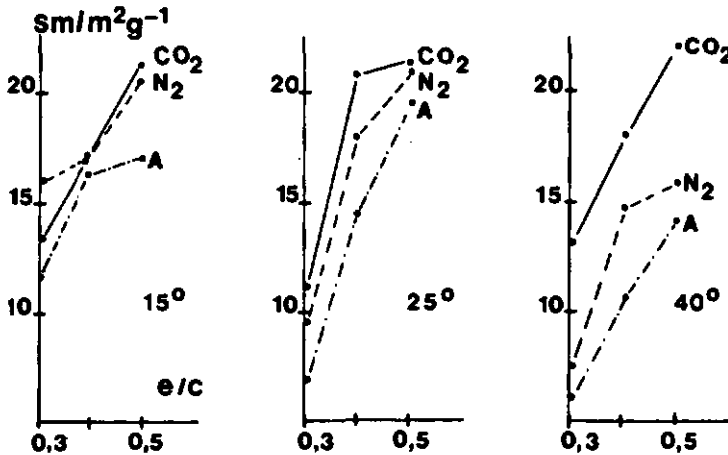


Fig.IV.3.1. variation de la surface spécifique S_m en fonction de e/c aux températures de 15, 25 et 40 °C

Remarques:

- plus e/c augmente plus S_m augmente, et ceci à toutes les températures et sous toutes les atmosphères
- les surfaces spécifiques les plus élevées sont obtenues pour l'échantillon préparé sous CO₂ (sauf à 15 °C et à e/c de 0,3) et les plus faibles pour les ciments conservés sous air, ceci à toute température
- à un rapport e/c de 0,3 et à 15 °C des surfaces élevées se présentent pour tous les ciments
- pour des rapports e/c de 0,5, les échantillons conservés sous CO₂ conduisent à toutes les températures à des surfaces voisines.

Série II

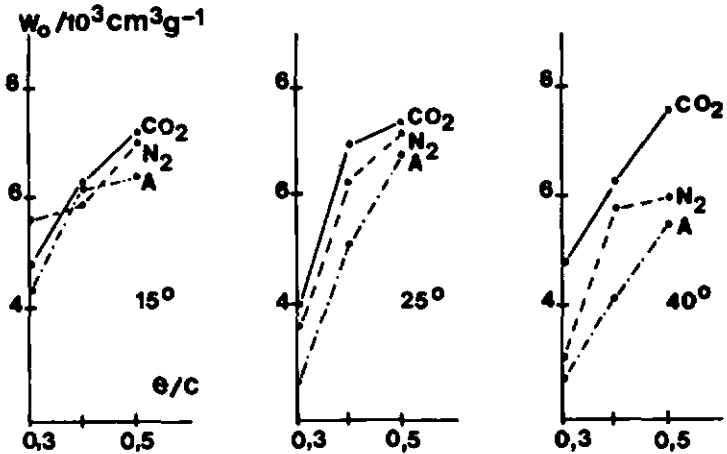


Fig. IV.3.2. variation du volume de micropores W_0 en fonction de e/c aux températures de 15, 25 et 40 °C

Remarques:

Les variations de la surface spécifique esquissées ci-dessus se retrouvent aussi pour le volume de micropore, sauf pour la température de 15 °C où il y a quelques différences.

- le volume des micropores le plus petit est obtenu à e/c de 0,3 pour tous les échantillons. L'augmentation du W_0 est forte lorsque e/c passe de 0,3 à 0,4, puis plus faible lors du passage à 0,5 sauf pour l'échantillon sous azote à 15 °C
- si e/c est de 0,5, les températures de 15 et de 25 °C conduisent à des volumes de micropores voisins pour toutes les atmosphères
- le volume de micropores de l'échantillon préparé sous CO₂ est toujours le plus grand sauf à 15 °C et à e/c de 0,3

Série III

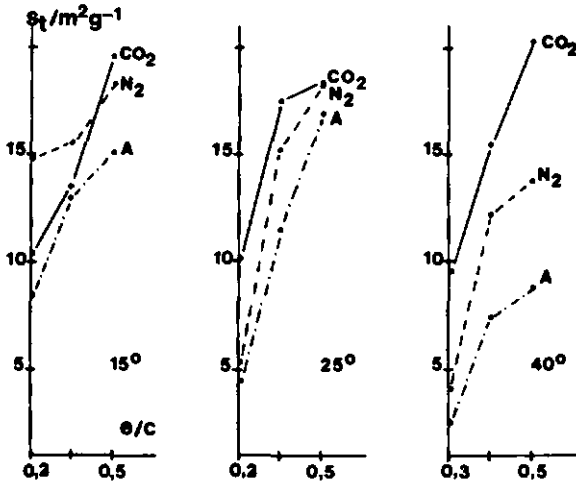


Fig. IV.3.3. variation de S_t en fonction de e/c aux températures de 15, 25 et 40 °C selon t/F

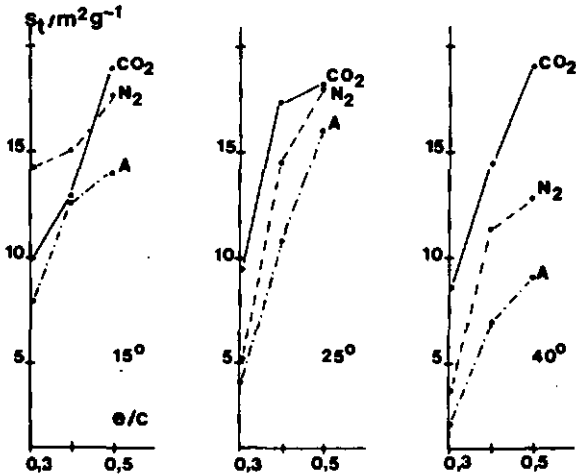


Fig. IV.3.4. variation de S_t en fonction de e/c aux températures de 15, 25 et 40 °C par la courbe-t

Remarques:

Comme on peut le remarquer, les résultats obtenus selon les deux traitements sont très voisins. Le même comportement général que pour la surface spécifique et le volume de micropores est observé.

- plus le rapport e/c augmente, et plus la surface totale augmente
- la surface totale la plus élevée est obtenue à 40 °C et à e/c de 0,5 pour le ciment conservé sous CO₂. A 15 et 25 °C et à e/c 0,5 pour le ciment sous azote et à 25 °C et à un e/c de 0,5 pour celui préparé sous air
- les différences de surfaces totales sont faibles à 25 °C et à e/c = 0,5.

Série IV

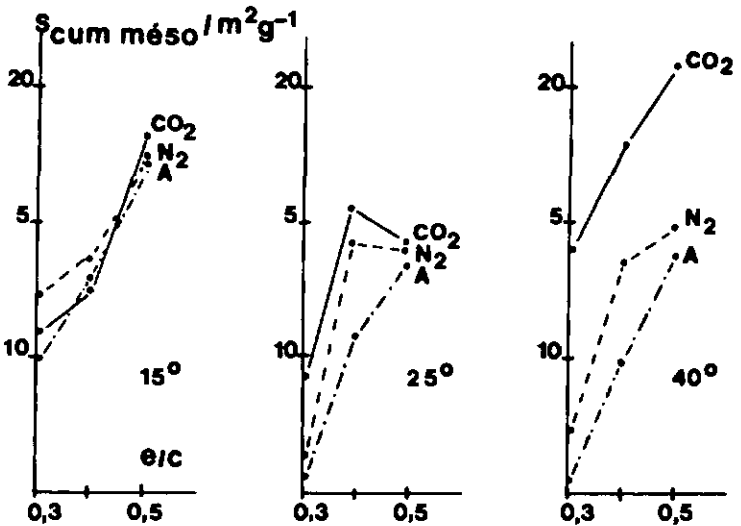


Fig. IV.3.5. variation de la surface cumulative des mésopores $S_{cum\ méso}$ (modèle de pores cylindriques) en fonction du rapport e/c aux températures de 15, 25 et 40 °C

Remarques:

- à 15 °C, plus le rapport e/c augmente, plus S_{cum} méso augmente, les valeurs étant très voisines pour les échantillons. L'atmosphère environnante n'a que peu d'influence à cette température
- à 25 et 40 °C, l'augmentation de S_{cum} méso est très importante lorsque le rapport e/c passe de 0,3 à 0,4; les valeurs pour 0,5 sont voisines à 15 et 25 °C pour tous les échantillons
- la surface cumulative la plus élevée est obtenue à 40 °C et à e/c de 0,5 pour le ciment préparé sous CO_2 . La plus faible à un e/c de 0,3 à 25 et 40 °C, pour l'échantillon conservé sous air.

Série V

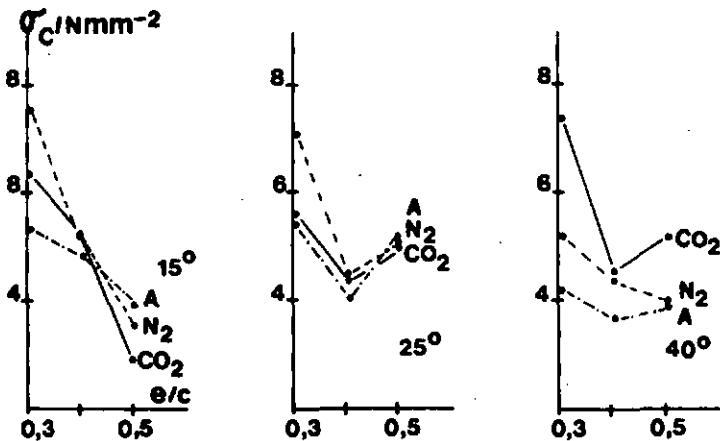


Fig.IV.3.6. variation de la résistance à la compression σ_c en fonction du rapport e/c aux températures de 15, 25 et 40 °C

Remarques:

- à 15 °C, plus le rapport e/c augmente, plus la résistance diminue
- à 40 °C, les résistances les plus faibles sont obtenues à l'air et les plus élevées sous CO₂
- la meilleure résistance pour l'échantillon sous air est obtenue à 25 °C à e/c = 0,3, pour celui sous azote à 15 °C et à e/c de 0,3 et pour le ciment préparé sous CO₂ à 40 °C et à e/c = 0,3

b) Résultats en fonction de la température

Les représentations graphiques peuvent aussi être faites en fonction de la température pour des rapports e/c fixes.

Série I'

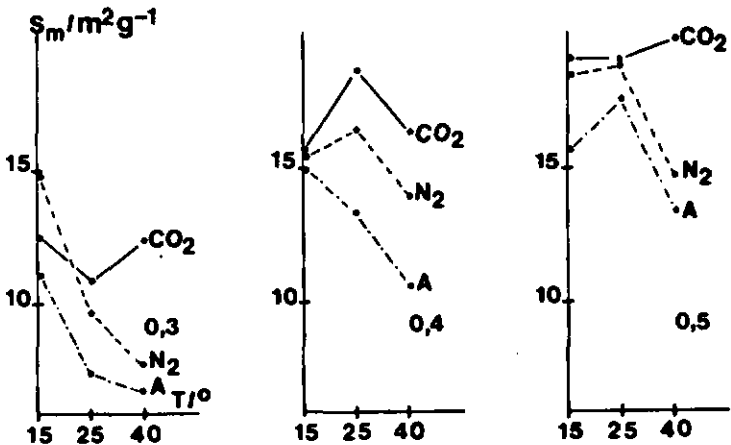


Fig. IV.3.7. variation de la surface spécifique S_m en fonction de la température pour e/c de 0,3, 0,4 et 0,5

Remarques:

- pour les ciments conservés sous air à e/c 0,3 et 0,4, plus la température augmente, plus la surface spécifique diminue
- le comportement général des échantillons sous air ou sous azote est pratiquement le même à tous les e/c et à toutes les températures (sauf à 25 °C et à e/c de 0,4)
- les surfaces les plus faibles sont obtenues pour les ciments conservés à l'air à tous les e/c et à toutes les températures.

Série II'

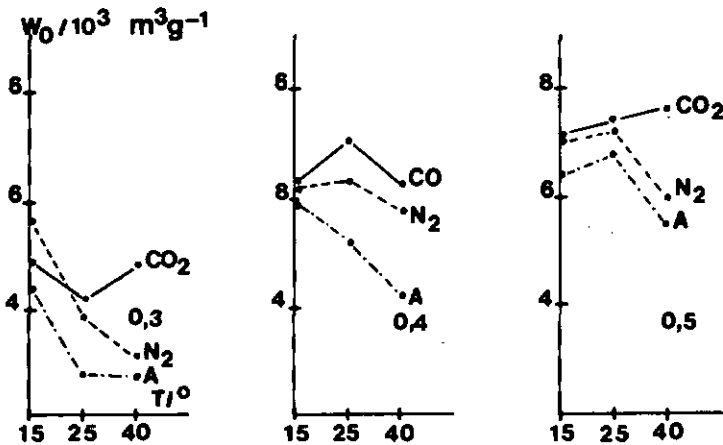


Fig.IV.3.8. variation du volume des micropores W_0 en fonction de la température pour e/c de 0,3, 0,4 et 0,5

Remarques:

Le volume des micropores présente le même comportement que la surface spécifique. Les volumes de micropores les plus petits sont obtenus à 40 °C et un rapport e/c de 0,3 pour toutes les atmosphères. D'une manière générale, la conservation sous air donne les volumes de micropores les plus petits et ceci à toutes températures.

Série III'

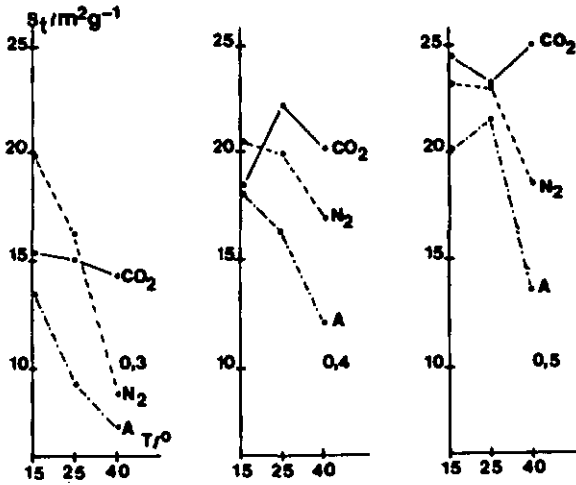


Fig.IV.3.9. variation de S_t en fonction de la température pour e/c de 0,3, 0,4 et 0,5 selon le modèle t/F

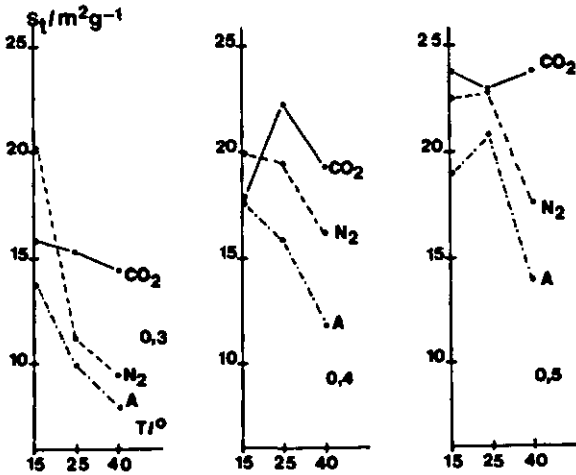


Fig.IV.3.10. variation de S_t en fonction de la température pour e/c de 0,3, 0,4 et 0,5 selon la courbe-t

Remarques:

Les mêmes remarques que ci-avant sont possibles. D'une manière générale, S_t dépend fortement de la température d'hydratation. Une élévation de celle-ci fait diminuer S_t à e/c de 0,3 et 0,4 pour les échantillons conservés sous azote ou sous air. Par contre, S_t augmente avec l'élévation du rapport e/c. C'est toujours le ciment conservé sous air qui montre les valeurs les plus petites.

Série IV'

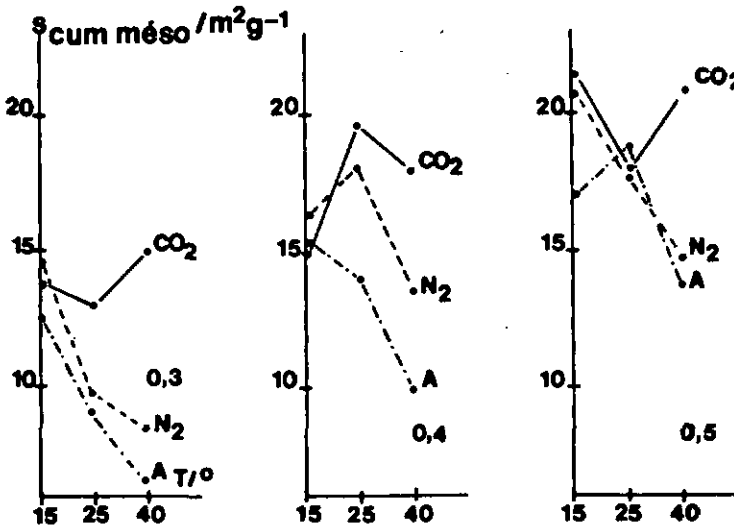


Fig. IV.3.11. variation de la surface cumulative des mésopores $S_{cum\ méso}$ (modèle de pores cylindriques) en fonction de la température pour e/c 0,3, 0,4 et 0,5

Remarques:

La surface cumulative des mésopores montre:

- une diminution de la porosité pour N_2 et l'air lorsque la température d'hydratation augmente à e/c = 0,3
- les valeurs les plus élevées pour $S_{cum\ méso}$ sont obtenues à 40 °C et à un rapport eau/ciment de 0,5

- les surfaces sont voisines pour les échantillons préparés sous azote et sous air si le rapport e/c est de 0,3 à toutes températures et si e/c est de 0,5 à 25 et 40 °C
- les ciments préparés sous CO₂ montrent une surface cumulative des mésopores nettement plus grande à 40 °C pour tous les e/c. La valeur la plus faible est obtenue à 15 °C et à e/c de 0,3.

Série V'

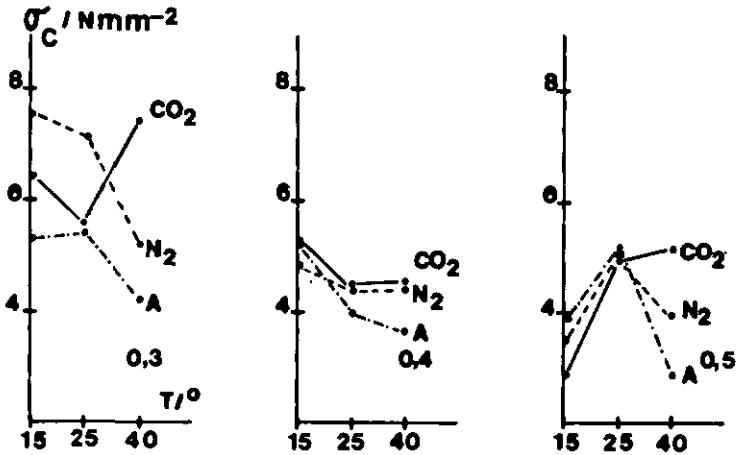


Fig. IV.3.12. variation de la résistance à la compression σ_c en fonction de la température pour e/c de 0,3, 0,4 et 0,5

Remarques:

- à e/c de 0,5, la résistance est maximale à une température de 25 °C pour les ciments sous air et sous azote et à 40 °C pour celui préparé sous CO₂
- la meilleure résistance à l'air est obtenue si le ciment est préparé à e/c de 0,3 et à une température de 25 °C
- d'une manière générale, si e/c passe de 0,3 à 0,4 σ_c diminue pour tous les échantillons et à toutes les températures.

Des figures ci-avant, on peut conclure:

Tableau IV.3.4. résumé des observations sur les propriétés des ciments hydratés 28 jours en fonction du rapport eau/ciment et de la température de préparation (Tendances générales)

	Si e/c augmente	Si T augmente
S_m	augmente	diminue
W_0	augmente	diminue
S_t	augmente	diminue
S_{cum} méso	augmente	diminue
σ_c	diminue	augmente

Les valeurs obtenues pour S_m , W_0 , S_t , S_{cum} méso et σ_c sont souvent plus petites pour les ciments à l'air, puis pour ceux sous azote, et enfin pour ceux conservés sous CO_2 .

La meilleure résistance à la compression est obtenue:

- à 15 °C et à e/c 0,3 pour le ciment préparé sous azote
- à 25 °C et à e/c 0,3 pour le ciment préparé sous air
- à 40 °C et à e/c 0,3 pour le ciment préparé sous CO_2

c) Analyse thermogravimétrique des ciments hydratés 28 jours

L'analyse thermogravimétrique des échantillons a été faite six mois après leur préparation; ils ont été conservés à l'abri de l'air pendant cette période.

Les mêmes conditions expérimentales sont utilisées pour tous les échantillons: vitesse de chauffage $3,5 \text{ } ^\circ\text{Cmin}^{-1}$, creuset de platine, masse moyenne de ciment 100 mg.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.3.5.. (L'attribution des pics ATO est faite sur la base des références [89-90])

Tableau IV.3.5. résumé des résultats obtenus par thermogravimétrie sur les ciments hydratés 28 jours

Echantillon	I		II		III		IV		V		VI		VII		500-1000°C	Total %	%total perte	
	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%				
CC0315C0 ₂ 28	98	26,0	120	23,7	154	6,5	174	5,8	353	470	17,7	720	5,6	18,6	1,8	99,9	20,3	
CC0415C0 ₂ 28	102	37,9	118	16,7	154	3,6	174	5,8	354	488	14,9	722	1,1	16,2	3,6	99,8	25,9	
CC0515C0 ₂ 28	100	35,9	120	16,8	158	4,8	178	2,8	366	480	7,4	732	8,0	18,0	6,4	100,1	26,1	
CC0315N ₂ 28	94	27,9	118	21,6	156	6,7	174	3,6	374	466	11,6	742	4,5	26,8	6,7	101,3	22,6	
CC0415N ₂ 28	100	38,0	118	19,1	154	5,7	174	3,6	366	482	12,5	742	4,5	15,0	6,1	100,0	27,2	
CC0515N ₂ 28	100	38,4	120	14,1	150	4,4	172	6,9	358	474	16,7	742	4,5	14,5	5,0	100,0	26,7	
CC0315A28	99	33,0	118	23,3	154	3,7	174	5,0	352	472	17,7	742	4,5	17,7	3,5	98,9	20,8	
CC0415A28	104	38,8	116	15,3	154	3,6	174	5,0	364	488	15,4	742	4,5	16,9	5,0	99,0	26,4	
CC0515A28	104	38,9	122	16,3	157	3,8	172	6,8	368	468	15,2	742	4,5	16,7	2,3	100,0	25,3	
CC0325C0 ₂ 28	100	23,8	124	22,4	155	6,5	173	2,6	361	476	12,2	730	2,9	17,2	8,8	99,8	26,8	
CC0425C0 ₂ 28	100	35,9	121	15,8	155	4,4	173	6,9	358	472	13,0	737	6,6	15,2	1,2	100,0	26,8	
CC0525C0 ₂ 28	98	38,2	114	16,5	153	2,6	173	6,9	361	476	12,2	730	2,9	17,2	8,8	99,8	26,8	
CC0325N ₂ 28	94	24,7	114	23,2	154	4,3	174	4,2	345	468	18,9	742	4,5	22,2	6,6	99,9	19,0	
CC0425N ₂ 28	100	32,5	118	17,7	156	4,2	174	4,2	354	484	14,8	742	4,5	20,3	6,4	100,1	23,4	
CC0525N ₂ 28	101	35,4	121	15,6	162	4,3	178	5,5	363	478	12,1	742	4,5	16,8	1,3	100,0	25,8	
CC0325A28	98	21,1	118	20,0	148	3,8	170	5,4	364	460	10,0	754	20,3	14,2	5,0	99,8	23,0	
CC0425A28	94	29,7	122	14,9	156	4,0	174	4,0	364	468	8,3	764	25,0	12,1	2,0	100,0	27,6	
CC0525A28	104	35,4	124	14,9	160	5,0	178	3,7	370	474	9,3	760	13,4	11,2	6,2	99,7	29,6	
CC0340C0 ₂ 28	100	22,8	116	21,7	150	5,2	176	4,1	354	470	19,1	760	13,4	19,6	6,2	98,7	19,3	
CC0440C0 ₂ 28	102	36,2	118	15,5	154	3,7	178	4,6	362	484	14,7	760	13,4	18,0	7,3	100,0	25,0	
CC0540C0 ₂ 28	100	40,9	120	14,5	156	2,9	178	7,2	358	478	16,0	760	13,4	13,8	3,6	98,9	27,0	
CC0340N ₂ 28	94	30,2	112	11,6	152	6,7	170	6,7	352	468	17,9	760	13,4	20,8	6,7	100,6	17,3	
CC0440N ₂ 28	108	27,3	112	19,6	152	3,7	176	4,7	358	476	19,6	760	13,4	19,6	4,7	99,2	21,1	
CC0540N ₂ 28	100	32,8	118	17,2	154	4,5	178	7,8	360	488	16,8	760	13,4	14,7	6,2	100,0	24,0	
CC0340A28	98	26,4	114	21,5	152	2,9	178	7,8	353	482	16,9	760	13,4	26,4	5,9	100,0	20,1	
CC0440A28	100	36,2	118	16,3	156	4,1	172	3,8	356	483	14,3	760	13,4	18,5	6,8	100,0	25,3	
CC0540A28	100	37,3	123	14,5	153	5,4	171	5,2	366	472	11,3	760	13,4	19,6	6,3	99,6	27,8	
eau libre			C-S-H plus ou moins bien cristallisé		CaSO ₄ ·2H ₂ O		Ettringite C ₃ A·3C ₈ S ₀ · sul-31-32 H ₂ O		mono-sulfate		Portlandite Ca(OH) ₂		CaCO ₃ de Ca(OH) ₂ + CO ₂					

Remarques:

- les échantillons conservés sous CO_2 montrent une décomposition due au carbonate de calcium formé, la quantité augmentant avec l'élévation de la température
- l'ettringite se forme en faible quantité si le rapport e/c est de 0,3; elle augmente en moyenne avec lui et faiblement avec la température, l'atmosphère n'ayant que peu d'influence. La température de déshydratation ne varie que peu pour les différents échantillons
- il ne se forme qu'entre 0,2 et 0,4 % de monosulfate, ce qui est dû à la quantité de gypse qui permet la formation de trisulfoaluminates hydratés. Après hydratation, il subsiste encore une quantité importante de gypse. La température de déshydratation du monosulfate se situe aux environs de 360 °C. Celle du gypse varie peu, elle est souvent plus élevée lorsque le rapport e/c augmente
- généralement, la température de départ de l'eau libre augmente avec e/c
- la déshydratation du C-S-H se produit à une température comprise entre 112 et 124 °C; elle s'élève avec l'augmentation de e/c, mais n'est pas influencée par la température et l'atmosphère d'hydratation. La quantité de C-S-H formée diminue fortement pour les ciments préparés sous CO_2 , lorsque le rapport e/c passe de 0,3 à 0,4 mais reste constante quelle que soit la température. La quantité de C-S-H diminue en fonction de l'augmentation de e/c pour les échantillons conservés sous N_2 et sous air
- la formation de Portlandite suit le même comportement que celui du C-S-H, puisqu'elle se forme lors de l'hydratation des différentes phases et dépend directement de la quantité de C-S-H et d'ettringite formés
- les pertes observées entre 170 et 450 °C et entre 500 et 1000 °C sont attribuées à la déshydratation d'hydrates mineurs et peuvent aussi en partie être attribuées à la variation de la poussée d'ARCHIMEDE sur l'échantillon.

De ce qui précède, on peut conclure que:

- les ciments au CO₂ montrent une perte de poids due à la décomposition du carbonate de calcium
- il ne se forme pratiquement pas de monosulfoaluminate hydraté lorsque la teneur en gypse est suffisamment élevée pour permettre la formation d'ettringite, dont la quantité est fonction du rapport e/c, sa formation étant difficile si e/c est petit et que la température d'hydratation est basse
- il reste après hydratation passablement de gypse
- la quantité d'eau libre dépend du e/c de départ
- la quantité de C-S-H qui se forme et subséquemment de Portlandite est voisine pour des rapports e/c de 0,4 ou 0,5, et nettement plus faible si celui-ci est de 0,3
- l'influence de la température et de l'atmosphère d'hydratation sont peu marquées.

IV.3.2.2. Etude de l'évolution temporelle des caractéristiques des ciments

a) Résultats de l'hydratation

Les principaux résultats des ciments (tableau IV.3.2.) sont indiqués dans le tableau IV.3.6..

Tableau IV.3.6. résultats obtenus sur les ciments hydratés à e/c 0,5, à 25 °C et sous air pendant des durées comprises entre 1 et 28 jours

	S_m m ² g ⁻¹	10 ³ W ₀ cm ³ g ⁻¹	S _t (t/F) m ² g ¹	S _t (t) m ² g ⁻¹	S _{cum} m ² g ⁻¹	σ _c Nmm ⁻²
CC0525A28	17,5	6,8	21,9	21,0	18,9	5,2
CC525A21	16,6	6,5	19,4	19,0	15,0	4,3
CC0525A14	16,8	6,9	19,9	19,1	16,0	3,3
CC0525A7	18,5	7,2	22,5	21,5	18,8	2,2
CC0525A3	14,8	5,7	17,3	15,9	15,8	1,1
CC0525A1	12,5	4,8	15,8	15,0	12,4	0,4

Ils peuvent être représentés graphiquement :

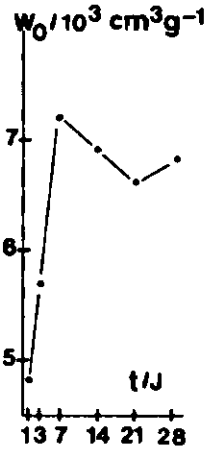


Fig.IV.3.13. variation de S_m en fonction de la durée d'hydratation

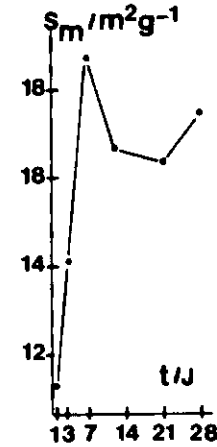


Fig.IV.3.14. variation de W_0 en fonction de la durée d'hydratation

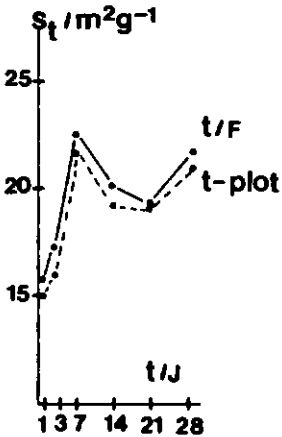


Fig.IV.3.15. variation de S_t en fonction de la durée d'hydratation

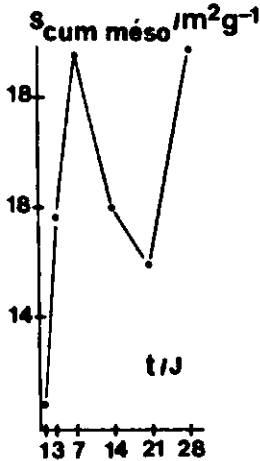


Fig. IV.3.16. variation de $S_{cum\ méso}$ en fonction de la durée d'hydratation

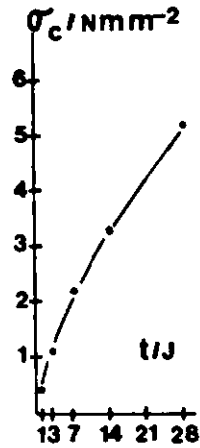


Fig IV.3.17. variation de σ_c en fonction de la durée d'hydratation

b) Commentaires

- 1) Sur toutes les figures, on observe le même comportement. Au début de l'hydratation, une forte augmentation des surfaces et du volume des micropores se produit, puis une diminution suivie d'une très légère augmentation aux longues échéances. Les changements qui se passent reflètent la séquence des réactions d'hydratation. Le tableau IV.3.7. mentionne chronologiquement les réactions d'hydratation qui se produisent en relation avec la structure du ciment.

Tableau IV.3.7. relation entre les phénomènes d'hydratation et l'évolution des propriétés structurales du ciment

Hydratation (j)	Phénomène prépondérant de l'hydratation	Influence sur les propriétés structurales
0 + 1	- hydratation du C_3A , C_4AF - pâte compacte - période dormante, pas ou peu de C-S-H	- système poreux peu développé, volume de pore peu important - le système contient passablement d'eau
1 + + + + + 3	- hydratation du C_3S - formation de C-S-H - formation d'ettringite et de ponts intergranulaires	- augmentation de la surface - le volume commence à être séparé par des ponts de C-S-H - augmentation de la porosité - la quantité d'eau libre diminue
3 + + 7	- hydratation du C_3S et du C_2S - formation importante de C-S-H	- augmentation du volume des pores - espace intergranulaire encore important
7 + 21	- hydratation du C_2S - l'espace se remplit de C-S-H - précipitation de Portlandite	- diminution du volume des pores par remplissage partiel par les produits d'hydratation
21 + + + + + 28	- formation importante de ponts intergranulaires - cristallisation du $Ca(OH)_2$ - la réaction évolue lentement (la diffusion des ions est difficile)	- le système n'évolue presque plus, très légère augmentation des surfaces et du volume des pores - l'eau libre a été consommée et s'est évaporée en libérant des pores

Ce mécanisme de type topochemique [15] où l'hydratation fait intervenir des réactions qui se produisent à la surface de contact entre les phases anhydres et aqueuses permet une explication satisfaisante de l'hydratation du ciment; les hydrates croissent de la surface des grains ou se forment à l'intérieur même du grain par progression d'un plan d'hydratation et par échanges ioniques (OH^- , Ca^{2+}) à travers une couche d'hydrates déjà formés.

- 2) La résistance à la compression augmente en fonction du temps. L'équation de la courbe est:

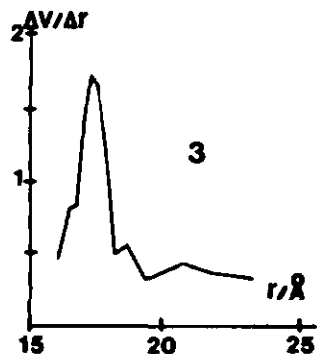
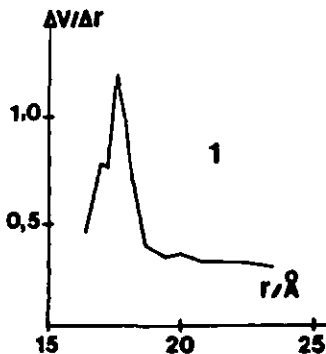
$$\sigma_c = 0,442 t^{0,759} \quad (r^2 = 0,992)$$

Par extrapolation à 90 jours, on trouve une résistance d'environ 13 Nmm^{-2} .

D'après BERNARD [15], la finesse de mouture est le facteur prépondérant de la résistance à la compression et principalement la fraction entre 5 et $20 \mu\text{m}$, qui est importante pour la résistance aux longues échéances. D'une manière générale, il semble que plus la courbe granulométrique est resserrée, plus la résistance est élevée.

On a donc intérêt pour réaliser les ciments les plus résistants, à obtenir des courbes granulométriques aussi monodispersées que possible.

- 3) Les courbes de distribution des mésopores sont données dans les figures ci-après:



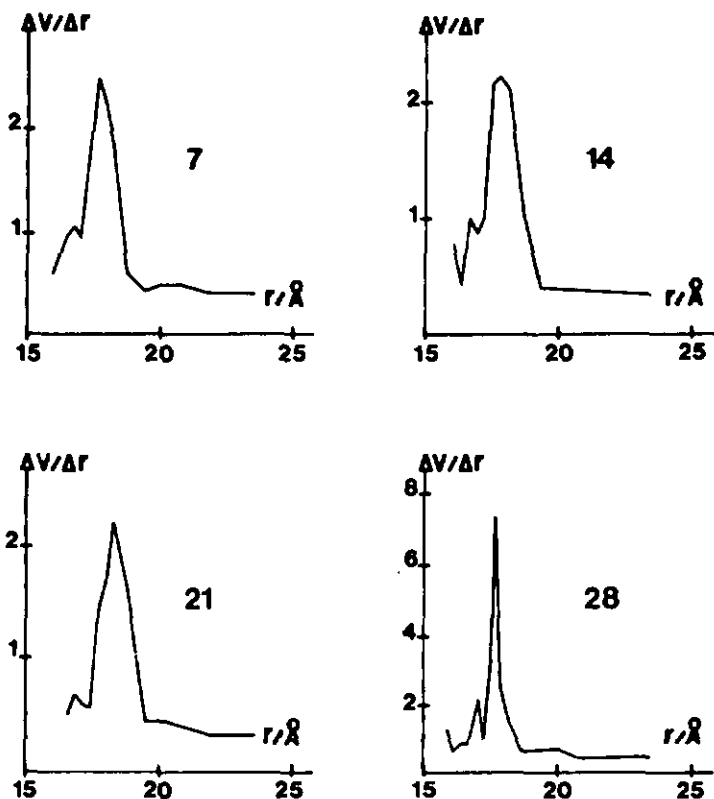


Fig.IV.3.18. évolution de la distribution des mésopores pour des ciments hydratés 1, 3, 7, 14, 21 et 28 jours ($e/c=0,5$, $T=25$ °C, air)

Le maximum des distributions se trouve à 17,5-18 Å. Il est difficile de trouver un parallèle entre la structure mésoporeuse et l'hydratation. On ne peut que faire quelques observations qualitatives.

Les courbes se séparent en deux groupes; de 1 à 7 jours et de 14 à 28 jours. Au troisième jour, le pic à 17 Å disparaît au profit d'un à 18,5 Å. D'autre part, le pic à 20 Å augmente puis diminue pour disparaître au 14ème jour. Dans la seconde série, le pic à 16,5 Å s'affine, de même que le pic principal à 17,5 Å.

c) Analyse thermogravimétrique

La figure IV.3.19. montre les différentes courbes ATD obtenues sur les ciments et la figure IV.3.20. celle obtenue par MIDGLEY [91] pour un ciment hydraté 14 jours.

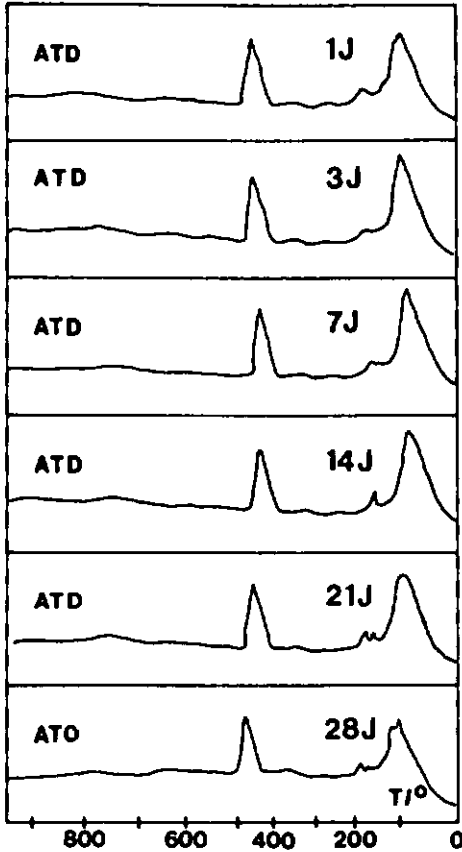


Fig.IV.3.19. courbes d'analyse thermique différentielle des ciments hydratés 1, 3, 7, 14, 21, 28 jours

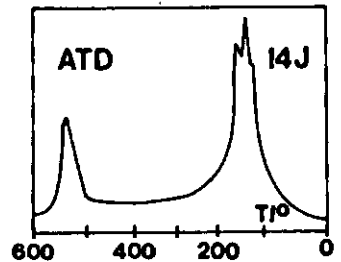


Fig.IV.3.20. courbe d'analyse thermique différentielle obtenue par MIDGLEY [91] sur un ciment hydraté 14 jours

Note: T: température, ATD: courbe d'analyse thermique différentielle.

Comme on peut le remarquer, les résultats obtenus à 14 jours sont comparables.

Les résultats des thermogravimétries sont donnés dans le tableau IV.3.8..

Tableau IV.3.8. résultats des thermogravimétries sur les ciments hydratés 1, 3, 7, 14, 21 et 28 jours

CC0525	Perte 100° %	T		ΔP		T		ΔP		T		ΔP		170- 450°	dès 500°
		°C	%	°C	%	°C	%	°C	%	°C	%				
A28	37	131	20	162	3,5	178	5,5	363	0,4	478	21,1	10,8	1,3		
A21	39	126	17	154	3,6	174	5,4	362	0,5	478	14,7	13,7	4,0		
A14	40	128	19	154	3,6	174	5,9	360	0,4	476	14,8	9,8	5,9		
A7	40	126	17	152	3,7	172	4,7	362	0,4	476	14,5	15,3	4,0		
A3	40	126	20	154	4,5	174	4,9	364	0,5	478	14,6	10,4	4,2		
A1	45	124	16	154	5,1	178	5,0	362	0,4	478	14,3	10,8	3,1		
	eau libre	C-S-H		Gypse		Ettringite		Mono- sulfate		Ca(OH) ₂					

(vitesse de chauffage: 3,5 °C min⁻¹)

On peut remarquer que la quantité d'eau libre diminue peu entre le 3ème et le 14ème jour et que la quantité de C-S-H reste pratiquement constante dès le 3ème jour de l'hydratation. Une élévation notable se produit entre le 1er et le 3ème jour lorsque le C₃S et le C₂S s'hydratent.

La déshydratation de l'excès de CaSO₄ se produit à 154 °C. La formation d'ettringite est attestée par la perte à 175-180 °C et celle du monosulfate par la déshydratation à 360-365 °C. La quantité est pratiquement constante, puisque le C₃A réagit rapidement pour donner de l'ettringite. La proportion de Portlandite est stable jusqu'au 21ème jour, elle augmente alors fortement par précipitation d'hydroxyde de calcium.

Les pourcentages d'hydratation ont été déterminés (tableau IV.3.9.) et les résultats sont donnés dans la figure IV.3.21..

Tableau IV.3.9. pourcentages d'hydratation de ciments à différents âges

Temps d'hydratation	% d'hydratation		
	Valeurs obtenues Selon [92]		Selon [93]
1	39	24	
3	43		
7	43	42	39 - 41
14	46		48 - 50
21	47		
28	48	51	61 - 64

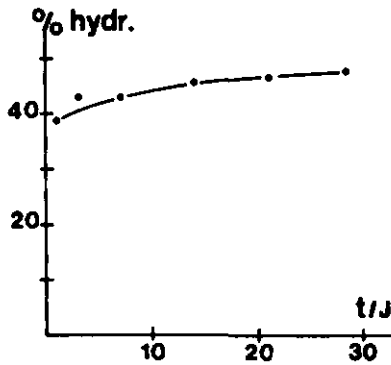


Fig. IV.3.21 variation du pourcentage d'hydratation en fonction du temps d'hydratation

Comme on peut le constater, le pourcentage d'hydratation n'augmente pratiquement plus dès le troisième jour.

d) Conclusion

Temporellement, on assiste à une forte augmentation de S_m , W_0 , S_t et S_{cum} méso dans les premiers jours de l'hydratation, puis à une stabilisation aux plus longues échéances. La résistance à la compression augmente pour tendre vers une valeur limite.

La distribution des mésopores ne change pratiquement pas lors de l'hydratation, il en est de même du pourcentage d'hydratation, qui pratiquement reste fixe dès le troisième jour.

IV.4. Etude calorimétrique de l'hydratation

IV.4.1. Introduction

Deux séries d'expériences ont été réalisées; la première en vue de cerner l'influence du rapport eau/ciment sur la cinétique et les énergies d'hydratation. La seconde dans le but d'étudier l'influence de la température sur l'hydratation.

IV.4.2. Résultats des expériences

IV.4.2.1. Hydratation à des rapports e/c variables

Cinétiquement, les mêmes remarques que sous IV.1.7. sont possibles.

Le tableau IV.4.1. résume les résultats obtenus.

Tableau IV.4.1. résultats des chaleurs d'hydratation obtenues à 34 °C et à des rapports e/c variables

Rapport e/c	Chaleur dégagée (Jg ⁻¹)			Nombre de mesures
	1ère partie 0-135min	2ème partie 135min-48h	Total	
0,1	11,2	69,0	80,2	8
0,2	11,7	142,2	153,9	8
0,3	11,4	182,6	194,0	8
0,4	11,9	198,4	210,3	8
0,5	11,7	200,3	212,0	11
0,6	11,5	192,4	203,9	8
0,7	11,6	186,7	198,3	8
0,8	11,2	187,7	198,9	8
0,9	11,2	186,0	197,2	8
1,0	11,2	190,2	201,4	8

Note: toutes les valeurs sont rapportées à 1 g de solide.
Les erreurs calculées sont les suivantes:

2,0-3,0 % sur la première partie

1,5-2,5 % sur la seconde partie

1,5-2,5 % sur le total

Les résultats peuvent être représentés graphiquement (figure IV.4.1.):

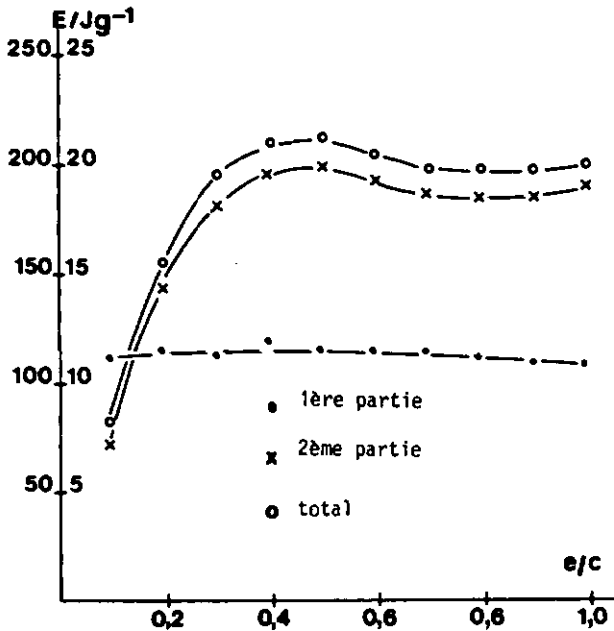


Fig. IV.4.1. variation de l'énergie d'hydratation d'un ciment en fonction du rapport e/c à une température de 34 °C

Remarques:

- 1) Les énergies dégagées pendant la première partie (0-135 min) sont indépendantes du rapport e/c. Une quantité d'eau même faible est suffisante pour le mouillage et l'hydratation du C_3A . Les faibles différences sont couvertes par l'erreur expérimentale ($\pm 0,3 \text{ Jg}^{-1}$).
- 2) Dans la deuxième partie, on observe une augmentation régulière de l'énergie dégagée jusqu'à un rapport e/c de 0,4 puis, pour des rapports supérieurs, les énergies sont voisines.
L'énergie totale dégagée (sur 48 heures) montre le même comportement. La contribution de la première partie est faible (~6 %).

A la température expérimentale, l'hydratation du C_3S se produit pendant la 2ème partie, elle ne peut être complète que si e/c est d'environ 0,4-0,5.

Strictement, une quantité d'eau aussi élevée n'est pas nécessaire. On peut calculer que 10-12 % sont suffisants pour hydrater le C_3S .

En tenant compte de l'eau nécessaire à l'hydratation du C_3A sous forme d'ettringite, qui est d'environ 14-15 %, il faut un contenu en eau de l'ordre de 25 % pour permettre l'hydratation du C_3A et du C_3S .

Il est clair que pour faciliter les réactions, de l'eau supplémentaire est nécessaire pour assurer le transfert des espèces chimiques, la cristallisation de la Portlandite et des hydrates. On peut l'estimer par déduction à environ 15 % du poids du ciment.

IV.4.2.2. Hydratation à des températures variables

Les thermogrammes pour les différentes températures d'hydratation entre 26 et 34 °C et à e/c de 0,5 sont donnés dans la figure IV.4.2..

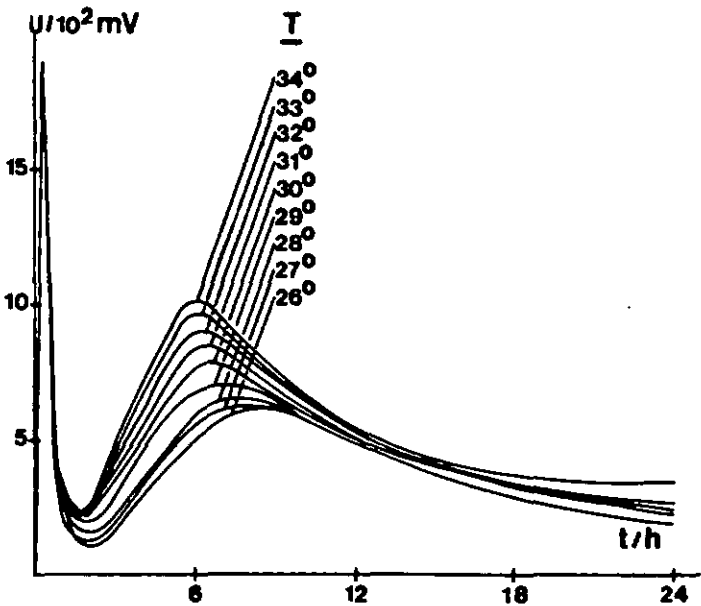
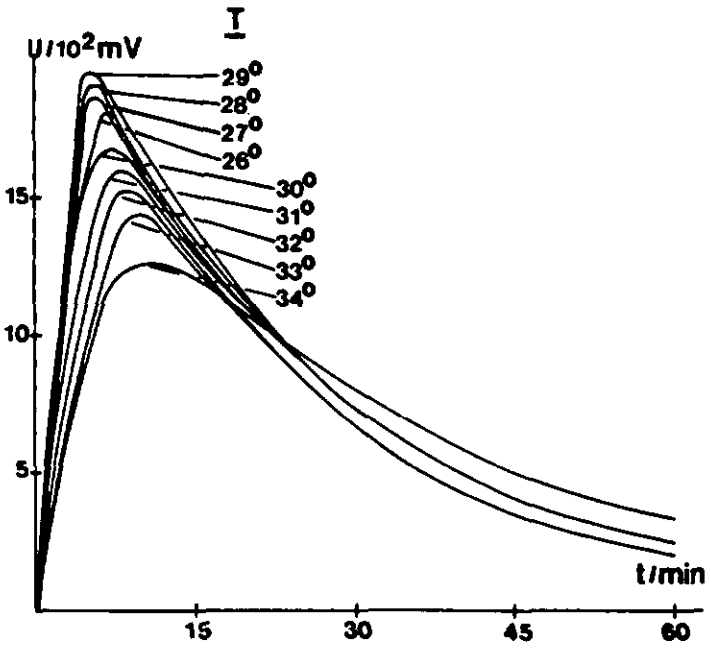


Fig.IV.4.2. thermogrammes du ciment cobroyé hydraté à des températures comprises entre 26 et 34 °C

Cinétiquement, on remarque que le pic d'énergie lors de la première phase augmente lorsque la température s'élève de 26 à 29 °C, puis diminue de 30 à 34 °C.

Le pic s'étale, l'énergie totale dégagée étant approximativement la même.

Notons que le temps d'apparition du maximum se déplace de 5 à 11 minutes lorsque la température s'élève.

Pour la deuxième partie, plus la température augmente, plus le maximum d'énergie est resserré, on observe aussi un déplacement du temps d'apparition du maximum vers des échéances plus longues (de 6 heures à 34 °C à 8 heures 30 à 26 °C) si la température diminue. La courbe de dégagement de chaleur s'étale, les phénomènes d'hydratation se ralentissent. Dans ce cas, la contribution de la troisième partie (au-delà de 48 heures) devient de plus en plus importante.

Energétiquement, les résultats suivants sont obtenus:

Tableau IV.4.2. chaleurs d'hydratation d'un ciment à des températures comprises entre 26 et 34 °C

T hydra- ta. °C	Chaleur dégagée (Jg ⁻¹)					Nb mes
	1ère partie 0-135 min	2ème partie 135min-48h	Total	3ème partie 48h-72h	Total	
26	11,3	139,6	150,9	50,8	201,7	4
27	11,8	138,9	150,7	41,0	191,7	4
28	11,8	141,9	153,7	35,4	189,1	4
29	11,7	144,7	156,4	28,2	184,6	4
30	11,3	179,8	191,1	30,4	221,5	4
31	11,5	187,4	198,9	22,3	221,2	4
32	11,3	196,0	207,3	16,4	223,7	4
33	11,5	198,4	209,9	8,9	218,8	4
34	11,7	200,3	212,0	1,8	213,8	11

La représentation des résultats est donnée ci-après.

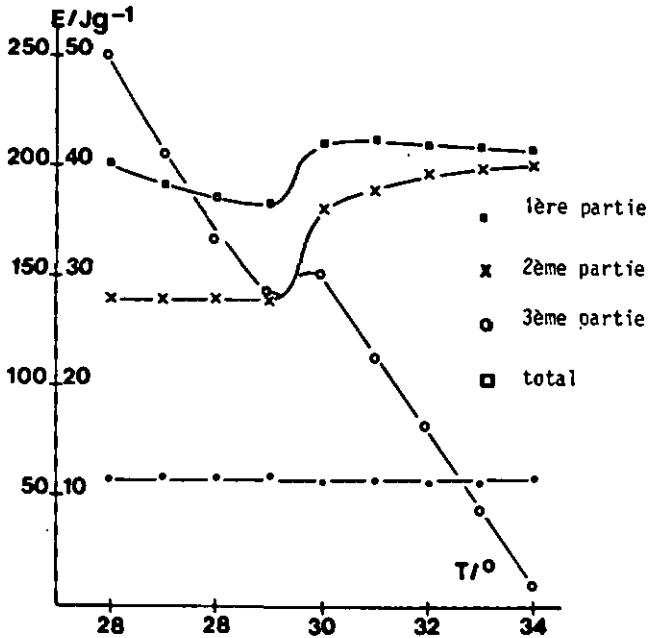


Fig.IV.4.3. variation de l'énergie dégagée lors de l'hydratation d'un ciment à des températures comprises entre 26 et 34 °C

Remarques

- 1) L'énergie dégagée aux courtes échéances (env. 2 heures) par l'hydratation du C_3A n'est pas influencée par la température.
- 2) Aux plus longues échéances, (entre 2 et 48 heures) la chaleur dégagée pour des températures comprises entre 26 et 29 °C est pratiquement constante. On observe entre 29 et 30 °C une augmentation significative de l'énergie dégagée, puis une stabilisation pour des températures plus élevées. Cette variation dans l'énergie dégagée ne correspond pas à un changement cinétique.

- 3) L'énergie dégagée dans la troisième partie est faible pour des températures élevées. Si la température diminue, l'hydratation ralentit. Comme plus haut, on observe entre 29 et 30 °C un changement net. L'énergie dégagée à 30 °C est plus grande que celle dégagée à 29 °C.

IV.4.3. Conclusions

- 1) Ni le rapport e/c ni la température n'influencent la chaleur dégagée lors de l'hydratation de C₃A (jusqu'à 2 heures). La quantité d'énergie dégagée est faible (11-12 Jg⁻¹), soit environ 6 % du total.
- 2) L'énergie dégagée par l'hydratation du C₃S est élevée (environ 190 Jg⁻¹ sur 48 heures) et constante dès que le rapport e/c est supérieur à 0,4. Il en est de même de l'énergie totale (*200 Jg⁻¹).
- 3) Le temps d'apparition du pic du C₃S est constant si e/c est plus grand que 0,4. Il est d'environ 6 heures à 34 °C, mais varie avec la température et passe à 8 heures 30 à 26 °C.

Techniquement, une température d'hydratation plus basse permet une plasticité de la pâte plus grande et par conséquent une mise en œuvre plus facile.

- 4) La chaleur dégagée est quasiment constante entre 26 et 29 °C puis augmente fortement de 29 à 30 °C pour ensuite se stabiliser.
- 5) Aux longues échéances (plus de 48 heures), l'énergie dégagée diminue avec l'élévation de la température.
- 6) L'énergie totale dégagée n'est pas fonction de la température mais est constante et voisine de 210 Jg⁻¹ de ciment.

La calorimétrie est une excellente méthode pour étudier l'hydratation. Elle présente l'avantage d'être simple, rapide (deux jours suffisent en principe pour étudier un échantillon), et reproductible.

IV.5. Discussion générale de l'hydratation

IV.5.1. Introduction

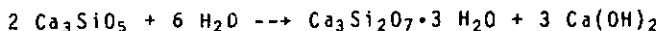
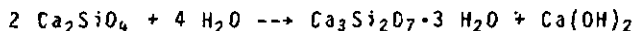
Dans la suite, nous allons discuter d'une manière générale les phénomènes d'hydratation du gauchage au durcissement de la pâte de ciment.

Dans un premier temps, nous résumerons les principes fondamentaux de l'hydratation des ciments (cf aussi I.1.4., et IV.3.2.).

Bien que la majeure partie de la rigidité ne se développe pas pendant les premières heures de l'hydratation, les réactions qui s'y produisent donnent une bonne idée des réactions d'hydratation subséquentes et de la structure ultérieure du solide.

Le C_3S et le β - C_2S sont les principaux artisans de la rigidité des ciments. Lors de l'hydratation de ces derniers, on obtient du C-S-H et de la Portlandite.

Comme nous le verrons, les vitesses de réaction diffèrent de manière appréciable entre le C_3S et le C_2S , bien que les produits d'hydratation formés soient dans les deux cas les mêmes:



Dans les ciments durcis, ils occupent environ 70 % du volume hydraté et deviennent le principal agent de liaison entre les grains n'ayant pas réagi et les autres produits cristallisés.

L'hydratation se fait par recouvrement du grain de ciment d'une couche de produits d'hydratation gélatineux qui croissent dans l'espace intergranulaire. En même temps apparaissent des cristaux de Portlandite qui restent prisonniers de la microstructure. Ce remplissage de l'espace correspond à la consolidation de la structure et à la perte de plasticité.

Le C_3A et le C_4AF influencent la prise mais ne contribuent pas de manière significative à la résistance.

IV.5.2. Les phénomènes d'hydratation

IV.5.2.1. Hydratation des phases pures

L'étude de l'hydratation des phases pures par KÜHL [94] a montré sur la base des dégagements de chaleur que l'ordre de réactivité des phases était le suivant:

C₂S C₄AF C₃S C₃A CaO

Réactivité croissante ++++++

Cette classification est en accord avec les chaleurs d'hydratation mesurées par STEINHOOR [95]; elles sont données dans le tableau ci-dessous:

Tableau IV.5.1. chaleurs d'hydratation mesurées par STEINHOOR sur des phases pures [95]

Durée d'hydratation (j)	Energie dégagée (Jg ⁻¹)			
	C ₂ S	C ₄ AF	C ₃ S	C ₃ A
3	79	121	409	711
7	117	180	459	786
28	184	201	476	844

Ces valeurs sont données pour des phases pures, hydratées à 35 °C.

Dans ce qui suit, l'hydratation des différentes phases est décrite succinctement.

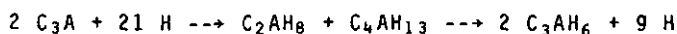
Le C₃S réagit immédiatement lors du contact avec l'eau en une réaction faiblement exothermique [96] (période de préinduction). Il se présente ensuite une période d'activité quasi nulle pendant laquelle l'échange d'ions entre la solution et le solide anhydre conduit à une augmentation du régime de réaction (période d'accélération), où une grande quantité de produits d'hydratation de faible densité mais de volume plus grand que les produits anhydres remplit l'espace intergranulaire; diminuant ainsi la diffusion à travers le milieu, la vitesse de réaction diminue.

Cette étape est contrôlée par la diffusion. Elle se produit après environ 7 heures à 30 °C et après 1 heure 45 à 80 °C [97]. Le C₃S est très sensible à l'augmentation de la température. Elle affecte principalement la dimension et le nombre des cristaux de Portlandite. (Si T s'élève, leur taille diminue mais leur nombre augmente).

Le C₂S s'hydrate beaucoup plus lentement que le C₃S et n'a de ce fait que peu d'importance aux courtes échéances. La différence de comportement cinétique lors de l'hydratation provient des différences entre les structures du C₃S et du C₂S [98], bien que le mécanisme d'hydratation soit le même et que les produits formés soient de nature semblable.

Pour la phase C₃A, il se forme rapidement lors de l'hydratation une couche d'hydrates hexagonaux qui se convertissent en hydrates cubiques (C₃AH₆) en fournissant une grande quantité de chaleur. Cette conversion ne limite pas la diffusion des produits d'hydratation.

L'équation suivante est proposée pour cette réaction:



La conversion des hydrates hexagonaux en hydrates cubiques est complète en moins de 24 heures [98].

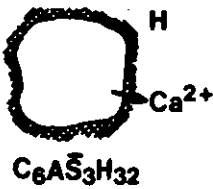
L'hydratation du C₄AF se produit de manière analogue au C₃A, bien qu'elle soit plus lente et le dégagement de chaleur plus petit.

En présence de gypse, ces deux phases s'hydratent pour donner en premier lieu de l'ettringite qui se convertit ensuite lentement en monosulfoaluminate.

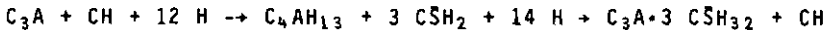
IV.5.2.2. L'hydratation du ciment

L'hydratation du ciment aux longues échéances est souvent assimilée à celle du C₃S puisque c'est lui qui génère le plus de gel de tobermorite [99].

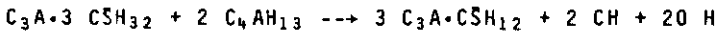
Pendant les premières minutes qui suivent le gauchage, le premier pic de dégagement de chaleur se produit. Il est causé par le mouillage, la mise en solution des aluminates anhydres et la cristallisation rapide des aluminates de calcium hydratés (période de préinduction). Une membrane semi-perméable se forme autour des grains anhydres.



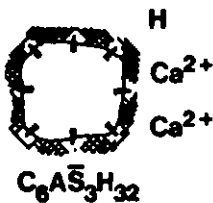
En présence de gypse et d'hydroxyde de calcium, la phase C_3A passe en solution plus lentement et réagit avec les ions Ca^{2+} pour former des aluminates de calcium hydratés insolubles (C_4AH_{13}) qui réagissent immédiatement pour former des sulfoaluminates de calcium hydratés (ettringite) [91]:



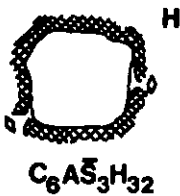
Si la quantité de gypse à disposition est insuffisante, l'ettringite se transforme en monosulfate:



Cette première réaction s'effectue habituellement 10 à 15 minutes après le gauchage [100].



L'enveloppe gélatineuse sépare le matériel anhydre du liquide et provoque la période d'induction pendant laquelle les ions Ca^{2+} diffusent à travers la membrane. Les silicates formés par la dissolution du grain anhydre à l'intérieur de l'enveloppe ne peuvent pas traverser celle-ci, ce qui provoque une augmentation de la pression osmotique.



Ceci est évident si l'on considère que la concentration en Ca^{2+} augmente fortement dans l'eau alors que la concentration en silicates reste faible. Le début et la durée de la période dormante dépendent fortement de la température, comme l'ont montré BRUNAUER et coll. [101].

Lorsque la pression osmotique est suffisante, elle provoque la rupture de la membrane, ce qui engendre une accélération du phénomène. Le processus est alors contrôlé par la diffusion comme dans le cas du C_3S pur. La prise se produit pendant cette période. La vitesse diminue alors par retardement dû à l'accumulation de produits d'hydratation et à la diffusion de plus en plus difficile à travers les pores.

L'effet du gypse sur le comportement à la prise n'est pas un changement dans la cinétique d'hydratation du C_3A mais dans la façon dont les produits d'hydratation se forment [102].

Avec une quantité correcte de gypse, de petits cristaux d'ettringite couvrent la surface du grain. La prise ne se fait que lorsque toute l'ettringite a cristallisé pour former de plus grands cristaux qui relient les grains entre eux.

LOCHER [100], LERCH [102] et HOBBS [103] ont montré que le contenu en SO_3 nécessaire pour obtenir une résistance optimale se présentait lorsque la quantité de sulfate était exactement celle qu'il fallait pour obtenir le retardement maximum, c'est-à-dire lorsque la quantité de gypse est telle qu'elle permet de précipiter tout le C_3A sous forme d'ettringite.

Si la quantité en sulfate de calcium est trop importante, de gros cristaux d'aluminate de calcium hydratés se forment rapidement, ce qui diminue la plasticité initiale de la pâte.

Si par contre, la teneur en sulfate est trop faible, il ne se forme que peu d'ettringite et de grands cristaux d'hydrate hexagonal se présentent, qui lient entre eux les grains en provoquant la prise. Si tout le gypse n'est pas consommé avant la prise, la transformation du C_3A en ettringite se poursuit après que le ciment a durci [102].

Le gypse a aussi la fonction d'auxiliaire de mouture en évitant la formation de croûtes dans les moulins.

Il est clair que toutes ces considérations quant à la réactivité dépendent cinétiquement et thermiquement de facteurs tels que la dimension des cristaux, la présence d'impuretés (oxydes), la température de fusion partielle, la finesse de mouture, la température d'hydratation, le rapport e/c, l'adjonction d'additifs etc.

V CONCLUSIONS

V. Conclusions

a) Des analyses des produits initiaux, on peut dire:

- qu'il n'y a pas de différences significatives entre la composition chimique, de phase et les modules pour les ciments cobroyés et non cobroyés
- que la granulométrie du ciment non cobroyé est un peu plus grossière que celle du ciment cobroyé (cf fig. page 54)
- que les surfaces (S_{BLAINE} , S_m) et le volume des micropores (W_0) sont très voisins pour les deux ciments
- que thermogravimétriquement, le comportement est le même
- que la chaleur d'hydratation aux moyennes échéances est nettement plus grande pour le ciment non cobroyé
- qu'une grande différence de résistance à la compression existe, celle du ciment cobroyé est environ deux fois plus élevée que celle du ciment non cobroyé

b) L'hydratation à la vapeur d'eau montre qu'il est préférable de stocker du ciment plutôt que du clinker, le risque de forte préhydratation étant dans ce cas moindre. D'autre part, une conservation au-delà de 20 jours n'altère pas la qualité du produit, celui-ci ne s'hydratant presque plus.

Le clinker, par contre, devrait être traité dans les premiers jours pour éviter une hydratation trop marquée. Il faut rappeler que les conditions de préhydratation correspondent à une humidité relative de 74 % et à une température de 25 °C, ce qui ne se rencontre que rarement dans l'industrie pendant une période prolongée.

Aucun problème ne se pose par contre lors du stockage du gypse; il ne subit aucune altération avec l'humidité. Il faudra tout de même veiller à ne pas l'exposer à une température trop élevée pour éviter la déshydratation et la modification ultérieure des propriétés du ciment.

La préhydratation des ciments n'intéresse principalement que le C_3A et le C_4AF .

On peut remarquer qu'il y a peu de différence entre le ciment cobroyé et le non cobroyé lors de la préhydratation, ce dernier réagissant encore moins fortement.

- c) Les observations faites sur les ciments préparés dans des conditions contrôlées permettent de dégager les tendances générales suivantes en fonction des différents paramètres de l'hydratation:

Tableau V.1. influence des conditions d'hydratation sur S_m , W_0 , S_t , S_{cum} méso et σ_c de ciments hydratés 28 jours. Variation en fonction de la température

T	e/c	S_m			W_0			S_t			S_{cum}			σ_c		
		A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂
15	0,3	+	++	---	+	++	---	+	++	---	+	++	---	-	++	---
	0,4	+	++	---	+	++	---	+	++	---	+	++	---	-	++	---
	0,5	+	++	---	+	++	---	+	++	---	+	++	---	-	++	---
25	0,3	-	++	+++	-	++	+++	-	++	+++	-	++	+++	+	++	+++
	0,4	-	++	+++	-	++	+++	-	++	+++	-	++	+++	+	++	+++
	0,5	-	++	+++	-	++	+++	-	++	+++	-	++	+++	+	++	+++
40	0,3	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++
	0,4	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++
	0,5	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++	-	---	+++

⊕ : valeurs faibles ⊕ : valeurs élevées ⊖ : valeurs moyennes

On peut donc dire que:

- les résistances les plus grandes sont obtenues pour les ciments préparés sous azote ou à l'air à une température de 25 °C; dans ce cas, les valeurs pour S_m , W_0 , S_t et S_{cum} méso sont petites, elles sont élevées si l'hydratation a lieu à 15 °C

- la résistance la plus élevée pour le ciment préparé sous CO₂ est obtenue à 40 °C, température à laquelle les valeurs pour S_m, W₀, S_{cum} méso sont maximales. D'une manière générale, sous air, une température d'hydratation de 25 °C permet d'obtenir aux moyennes échéances une résistance élevée, qui diminue fortement avec l'augmentation de la température. La meilleure résistance est obtenue si le rapport e/c est petit. Le ciment présente alors une porosité faible.
- L'influence du CO₂ atmosphérique n'est pas très sensible, le comportement des échantillons sous azote ou sous air est le même.

Dans le tableau V.2. on trouve les résultats en fonction du rapport e/c.

Tableau V.2. influence des conditions d'hydratation sur S_m, W₀, S_t, S_{cum} méso et σ_c de ciments hydratés 28 jours. Variation en fonction du rapport eau/ciment (e/c)

T	e/c	S _m			W ₀			S _t			S _{cum}			σ _c		
		A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂	A	N ₂	CO ₂
0,3	15	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↑	↑↑	↑↑↑
	25	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↑	↑↑	↑↑↑
	40	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↓	↓↓	+++	↑	↑↑	↑↑↑
0,4	15	-	--	---	-	--	---	-	--	---	-	--	---	-	--	---
	25	-	--	---	-	--	---	-	--	---	-	--	---	-	--	---
	40	-	--	---	-	--	---	-	--	---	-	--	---	-	--	---
0,5	15	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	-	↓↓	↓↓↓
	25	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	-	↓↓	↓↓↓
	40	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	↑	↑↑	↑↑↑	-	↓↓	↓↓↓

↓ : valeurs faibles ↑ : valeurs élevées - : valeurs moyennes

De ce tableau, on peut tirer:

- que les meilleures résistances sont obtenues lorsque le rapport e/c est de 0,3, et les plus mauvaises lorsqu'il est de 0,5
- que les valeurs les plus faibles pour S_m , W_0 , S_t et S_{cum} méso sont obtenues lorsque le rapport e/c est petit. Les valeurs les plus grandes étant obtenues pour des e/c grands.

Ainsi, pour obtenir la pâte de ciment présentant la meilleure résistance et la porosité la plus faible, sous azote ou sous air, il faut un rapport e/c petit et une température voisine de 25 °C. Pour une pâte préparée sous CO₂, les conditions optimales de résistance sont atteintes à un e/c de 0,3 et à une température de 40 °C. D'une manière générale, la résistance à la compression dépend fortement de la composition chimique et minéralogique du clinker, de son traitement thermique, de son refroidissement, de la finesse de mouture du ciment, de la température d'hydratation et du rapport e/c [103].

Des observations sur l'évolution temporelle du ciment, on peut tirer que:

- les surfaces augmentent fortement pendant les 7 premiers jours, après quoi la réaction d'hydratation est en bonne partie terminée
- la mésoporosité du ciment est peu importante et, au cours du temps, la structure poreuse ne subit que peu de modifications
- l'analyse thermogravimétrique montre que l'hydratation du C₃A en ettringite et du C₃S se produit rapidement. Déjà après un jour, le contenu en gel de tobermorite est important. L'eau libre diminue peu au cours du temps au profit de la formation de C-S-H et d'hydroxyde de calcium
- plus le temps d'hydratation augmente, plus la résistance à la compression s'élève, tendant vers une valeur limite aux longues échéances.

On peut remarquer que peu de changements ont lieu après 21 jours, la pâte présente en bonne partie ses caractéristiques finales.

d) L'étude calorimétrique à rapport e/c variable et à température fixe permet les conclusions suivantes:

- cinétiquement, le comportement est le même, quel que soit le rapport e/c
- énergétiquement, la chaleur dégagée pendant les deux premières heures de l'hydratation est indépendante du rapport e/c. Pour les plus longues échéances, l'énergie dégagée augmente jusqu'à des rapports e/c de 0,4-0,5, puis reste stable. Il en va de même de l'énergie totale dégagée (voisine de 200 Jg^{-1}). La majeure partie de l'énergie dégagée l'est entre 2 et 48 heures
- un rapport e/c de l'ordre de 0,5 permet l'hydratation complète du ciment qui à $34 \text{ }^\circ\text{C}$ est terminée en 48 heures.

Lorsque le rapport e/c est de 0,5 mais que la température d'hydratation varie, on observe:

- cinétiquement, l'hydratation du C_3A n'est pas influencée par la température. Le temps d'apparition du maximum ne se déplace que peu si la température augmente. Aux plus longues échéances, plus la température s'élève, plus le dégagement d'énergie se produit sur une période courte. Pour des températures de $30\text{-}34 \text{ }^\circ\text{C}$, la réaction d'hydratation est terminée en 48 heures alors qu'en diminuant la température, l'hydratation demande plus de temps
- énergétiquement, le dégagement de chaleur initial n'est pas influencé par la température. Pour les longues échéances (entre 2 et 48 heures), l'énergie dégagée de 26 à $29 \text{ }^\circ\text{C}$ est approximativement la même, puis elle augmente fortement entre 29 et $30 \text{ }^\circ\text{C}$ pour se stabiliser à une valeur d'environ 200 Jg^{-1} .

Comme l'hydratation devient lente lorsque la température diminue, la troisième partie de l'hydratation (au-delà de 48 heures) prend de plus en plus d'importance (jusqu'à environ 50 Jg^{-1}), ce qui représente environ 25 % de l'énergie dégagée à 26 °C. L'hydratation demande dans ces conditions une centaine d'heures alors qu'à 34 °C, la 3ème partie ne contribue qu'à 1 % de l'énergie totale dégagée

- il se produit aux environs de 30 °C, un net changement dans l'hydratation.

VI ANNEXES

VI.1. Annexe I

Liste des principales valeurs utilisées:

- β : 0,338 pour l'azote
- V_m : $34,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ pour l'azote
- γ : $8,85 \text{ dyne cm}^{-1}$ pour l'azote
- PM : 28,013 pour l'azote
- A_m : $16,2 \text{ \AA}^2$ pour l'azote
- P_0 : 720 mmHg pour l'azote
- σ : 3,54 \AA pour l'azote
- T_{eb} : 76,8 K à 720 mmHg pour l'azote
- \emptyset : 4,05 \AA pour l'azote
- \emptyset : 3,25 \AA pour l'eau
- R : $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- N_{av} : $6,02 \cdot 10^{23}$

VI.2. Annexe II

Liste des abréviations utilisées:

- a: pente d'une droite
- A_m : surface moléculaire (A^2)
- ATD: analyse thermique différentielle
- b: ordonnée à l'origine d'une droite
- B: constante structurale du solide (équation DR)
- c: constante de l'équation BET
- CC: ciment cobroyé
- CL: clinker
- CNC: ciment non cobroyé
- d: largeur des pores (A)
- DTG: analyse thermogravimétrique différentielle
- e/c: rapport eau-ciment
- e/p: rapport eau-produit
- E_d : énergie de désorption de la première couche (kJmol^{-1})
- E_0 : énergie caractéristique d'adsorption (kJmol^{-1})
- F_c : facteur de calibration du calorimètre (cm^2J^{-1})
- F: taux de remplissage des micropores
- G: gypse
- ΔH_{vap} : enthalpie de vaporisation de l'adsorbat (kJmol^{-1})
- IC: indice de chaux
- L: largeur des pores en fente (A)
- m: masse de l'adsorbat (g)
- MA: module de l'alumine
- MH: module hydraulique

- MS: module du silicate
- N_a : quantité de gaz adsorbée à l'équilibre (mol g^{-1})
- N_{am} : quantité de gaz adsorbée à la monocouche (mol g^{-1})
- N_{av} : nombre d'Avogadro
- P: pression du gaz à T (mmHg)
- P_a : pression d'adsorption (mmHg)
- P_d : pression de désorption (mmHg)
- P_i : nombre de points pris en considération
- PM: poids moléculaire
- P_0 : pression de saturation de l'adsorbat à T (mmHg)
- P/P_0 : pression relative de l'adsorbat à T
- P_s : pression de saturation de l'adsorbat à T (mmHg)
- r: rayon du pore (Å)
rayon d'un cylindre (Å)
- r^2 : coefficient de corrélation
- r_k : rayon de KELVIN du pore (Å)
- r_p : rayon vrai du pore (Å)
- \bar{r}_p : rayon moyen des pores (Å)
- R: constante des gaz parfaits
- S_{BLAINE} : surface déterminée selon la méthode de BLAINE ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$)
- S_{BET} : surface déterminée selon l'équation BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
- SC: standard de chaux
- $S_{cum des}$: surface cumulative de désorption ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
- $S_{cum méso}$: surface cumulative de désorption des mésopores ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
- $S_{cum mésoC}$: surface cumulative de désorption des mésopores (pores cylindriques) ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)

- $S_{cum\ mesoP}$: surface cumulative de désorption des mésopores (pores en plans parallèles) (m^2g^{-1})
- $S_{ext\ t/F}$: surface externe déterminée par la méthode t/F (m^2g^{-1})
- $S_{ext\ t}$: surface externe déterminée par la méthode t (m^2g^{-1})
- S_m : surface spécifique du solide (m^2g^{-1})
- $S_{mésop}$: surface des mésopores (m^2g^{-1})
- S_{pic} : surface du pic (cm^2J^{-1})
- $S_{t/F}$: surface totale déterminée selon la méthode t/F (m^2g^{-1})
- S_t : surface totale déterminée selon la méthode t (m^2g^{-1})
- t : épaisseur de la couche naturelle adsorbée (Å)
temps (h, min, sec)
- T : température (K, °C)
- TG: thermogravimétrie
- V_k : volume de KELVIN des pores (cm^3g^{-1})
- V_m : volume molaire (cm^3g^{-1})
- V_p : volume vrai des pores (cm^3g^{-1})
- W : volume d'adsorbat dans les micropores (cm^3g^{-1})
- W_k : degré de préhydratation (%)
- W_0 : volume de micropores (cm^3g^{-1})

- β : coefficient d'affinité lié au gaz (de l'éqn. DR)
- Δ : delta (module)
différence
- γ : tension superficielle ($dynecm^{-1}$)
- θ : angle de contact adsorbat-adsorbant ($^\circ$)
- ρ : densité
- σ : épaisseur d'une monocouche (Å)
- σ_c : résistance à la compression (Nmm^{-2})

VII BIBLIOGRAPHIE

VII Bibliographie

- [1] F. MANIHILO, Travail de Diplôme, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Neuchâtel, 1978
- [2] J.C. MURSET, Travail de Diplôme, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Neuchâtel, 1979
- [3] J.M. RENAUD, Travail de Diplôme, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Neuchâtel, 1979
- [4] P.Y. VUILLEUMIER, Travail de Diplôme, Laboratoire de Chimie Physique, Université de Neuchâtel, 1980
- [5] W.C. HANSEN et coll., Ann. Rev. Mat. Sc., 3, 233 (1973)
- [6] R. KONDO, M. DAIMON, J. Amer. Ceram. Soc., S2/9, 503 (1969)
- [7] J.D. BIRCHALL, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 310, 31 (1983)
- [8] R.H. BOGUE, "Chemistry of Portland Cement and Concrete", 2 ème ed., Reinhold, New-York, 1955
- [9] F.M. LEA, C.H. DESH, "The Chemistry of Cement and Concrete", 2 ème ed., Arnold, Londres, 1956
- [10] F.M. LEA, T.W. Parker, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond., A 234 (731), 1, (1934)
- [11] L.E. COPELAND, O.L. KANTRO, dans "The Chemistry of Cement" (H.F. TAYLOR ed.), 2 ème ed., 1, 313, Academic Press, Londres, 1972
- [12] W. MICHAELIS, Chem. Ztg., 932 (1893)
- [13] H.F. TAYLOR, dans "The Chemistry of Cements" (H.F. TAYLOR ed.), 2 ème ed., 1, 167, Academic Press, Londres, 1972
- [14] G.L. KALOUSEK, Cem. Concr. Res., 1, 63 (1971)

- [15] J.P. BERNARD, Cím. Bétons Plâtres et Chaux, 6/78, 359 (1978)
- [16] D.D. DOUBLE, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 310, 53 (1983)
- [17] R. FREY, H.J. GOERKE, TIZ-Fachberichte, 106/3, 184 (1982)
- [18] C. MERMINDD, Chantiers, 2, 81 (1981)
- [19] C. MERMINOD, Ingénieurs et Architectes suisses, 7 (198D)
- [20] S. BRUNAUER, L.S. DEMMING, W.S. DEMMING, E. TELLER, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1793 (1940)
- [21] S.J. GREGG, K.S.W. SING, "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press, Londres, 1967
- [22] J. ANDERSON, J. Amer. Chem. Soc., 68, 309 (1938)
- [23] M.M. DUBININ, J. Colloid Interface Science, 23, 487 (1967)
- [24] M.M. DUBININ, "Chemistry and Physics of Carbon", Dekker, New-York, 1966
- [25] M. SMISEK, S. CERNY, "Active Carbon", Elsevier, Amsterdam, 1970
- [26] M.M. DUBININ, L.V. RADUSHKEVICH, Dokl. Akad. Nauk., 55, 327 (1947)
- [27] M.M. DUBININ, D.P. TIMDFEEV, Dokl. Akad. Nauk., 55, 137 (1947)
- [28] F. KRÄHEBÜHL, Thèse, Neuchâtel, 1983
- [29] B.C. LIPPENS, J.H. de BOER, J. Cat., 3, 44 (1964)
- [30] A. ORR, P. DALLA VALLE, "Fine Particle Measurement", Mc Millan, Londres, 1959
- [31] B.C. LIPPENS, B.G. LINSEN, J.H. de BDER, J. Cat., 3, 32 (1964)
- [32] B.C. LIPPENS, Thèse, Oelft, 1961

- [33] C.G. SHULL, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1410 (1948)
- [34] A. WEELER, "Catalysis", II, 118, Reinhold, New-York, 1955
- [35] G.O. HALSEY, J. Chem. Phys., 16, 931 (1948)
- [36] E. ELLIOT et coll., J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951)
- [37] H.F. STOECKLI, "Adsorption Physique à l'Interface Gaz-Solide", Neuchâtel, 1976
- [38] M.M. DOUBININ, O. KAOLEC, Carbon, 13, 263 (1975)
- [39] B.C. LIPPENS, J.H. de BOER, J. Cat., 4, 319 (1965)
- [40] J.H. de BOER et coll., J. Cat., 4, 643 (1965)
- [41] J.H. de BOER et coll., J. Cat., 4, 648 (1965)
- [42] K.S.W. SING, Chem. Ind., 4/11, 1520 (1968)
- [43] H.F. TAYLOR dans "The Chemistry of Cements" (H.F. TAYLOR ed.) 1, 221, 2 ème ed., Academic Press, Londres, 1972
F.P. GLASSER, H.F. TAYLOR dans "The Chemistry of Cements" (H.F. Taylor ed.), 11, 340, 2 ème ed., Academic Press, Londres, 1972
- [44] R.C. MACKENZIE, "Differential Thermal Analysis", 2 ème ed., Academic Press, Londres, 1978
- [45] R.W. CARLSON, Proc. Am. Soc. for Testings and Mat., 34/2, 322 (1934)
- [46] W. LÉRCH, Proc. Am. Soc. for Testings and Mat., 46/1, 252 (1946)
- [47] H. STEIN, J. Appl. Chem., 11/12, 474 (1961)
- [48] R. ANGSTAOT, F. HURLEY, Nature, 197/16, 688 (1963)
- [49] J.A. FORRESTER, Cem. Technol., 3, 9S (1970)
- [50] F. KEIL, T. MATHIEU, Zem.-Kalk-Gips, 7, 279 (1964)
- [51] K. THEISEN, V. JOHANSEN, Am. Ceram. Soc. Buil., 54 (9), 787, 791 (1975)

- [52] F.E. HANSEN, H.J. CLAUSEN, Zem.-Kalk-Gips, 27 (7), 333 (1974)
- [53] M. OSSA, Rev. IOIEM, 13 (2), 83 (1974)
- [54] E. BREVAL, J. Am. Ceram. Soc., 62(7, 8), 395 (1979)
- [55] G.L. KALOUSEK, Proc. Am. Concrete Institute, 51, 437 (1954-1955)
- [56] M. COLLEPAROI, Proc. Int. Symp. RILEM/IUPAC, 1, 8 25 (1973)
- [57] T.C. POWERS, T.L. BROWNYARD, J. Am. Concrete Institute, 18/2, 101 (1946)
- [58] R.Sh. MIKHAIL et coll., Cem. Concr. Res., 5, 433 (1975)
- [59] R.Sh. MIKHAIL et coll., Cem. Concr. Res., 2, 401 (1972)
- [60] R.Sh. MIKHAIL, Can. J. Chem., 42, 426 (1964)
- [61] R.H. BOGUE, Ind. Eng. Chem., 1 (4), 192 (1929)
- [62] H. KÜHL, "Zement Chemie" II, 332, VEB Verlag Technik, Berlin, 1958
- [63] H. KÜHL, Zem. Prot., 405 (1913)
- [64] H. KÜHL, Zement, 15, 637 (1926)
- [65] H. KÜHL, Zement, 20, 125 (1931)
- [66] H. KÜHL, Tonind.-Ztg, 57, 464 (1933)
- [67] A. BEITLICH, Zem.-Kalk-Gips, 4, 33, 128 (1951)
- [68] S.N. GOSH, "Advances in Cement Technology", 39, Pergamon Press, Oxford, 1983
- [69] B.V. VOLKONSKII et coll. dans "Technological, Physicomechanical and Physicochemical Studies on Cement Materials", Izd-Vo Literaturny po Stroitel'stvu, Leningrad, 1972
- [70] M.A. TARANYKHIN, Tsement, (8), 10 (1976)
- [71] G.GOUOA, Rock Prod., 80 (10), 60 (1977)

- [72] R.M. BARRER et coll., J. Colloid Sci., 11, 479 (1956)
- [73] J.H. de BOER dans "The Structure and Properties of Porous Materials" (D.H. EVERETT, F.S. STONE eds.), 10, 68, Butterworth, Colson Papers, Londres, 1958
- [74] B.C. LIPPENS, Thèse, Delft, 1961
- [75] E.A. FLOOD, "The Solid Gaz Interface", 11, Arnold, Londres, 1967
- [76] J.H. de BOER et coll., J. Cat., 3, 268 (1964)
- [77] H. KÜHL, "Zement Chemie", 11, 57, VEB Verlag Technik, Berlin, 1958
- [78] A.P. ROLLET, R. BOUAZIZ, "L'Analyse Thermique", 11, 368, 437, Gauthier-Villars, Paris, 1972
- [79] R.C. MACKENZIE dans "Differential Thermal Analysis" (R.C. MACKENZIE ed.), 1, 103, 116, Academic Press, Londres, 1970
- L.G. BERG dans "Differential Thermal Analysis" (R.C. MACKENZIE ed.), 1, 356, Academic Press, Londres, 1970
- D. OALLIMDRE dans "Differential Thermal Analysis" (R.C. MACKENZIE ed.), 1, 397, Academic Press, Londres 1970
- [80] M. PETROSYAN et coll., Silikatechnik, 13, 153 (1962)
- [81] F.W. LDCHER, Proc. 7th Int. Cong. on the Chem. of Cem. Paris, IV/2, 49 (1980)
- [82] J. BENSTED, Il Cemento, 2, 93 (1982)
- [83] F.W. LDCHER et coll., Zem.-Kalk-Gips, 26, 249 (1973)
- [84] J.P. MERIC, Rev. Mat. Constr., 693, 66 (1975)
- [85] J. SKALNY, J.F. YOUNG, Proc. 7th Int. Cong. on the Chem. of Cem. Paris, I (II-1), 1 (1980)
- [86] F.O. ANDEREGG, Proc. Am. Soc. for Testing Mat., 11/29, 554 (1969)
- [87] I. JAVEO et coll., Cem. Concr. Res., 6, 441 (1976)

- [88] D.E. ROGERS, L.P. ALORICH, Cem. Concr. Res., 7, 399 (1977)
- [89] F.P. GLASSER dans "Differential Thermal Analysis" (R.C. MACENZIE ed.), I, 575, Academic Press, Londres, 1970
- [90] R. BARTA dans "Differential Thermal Analysis" (R.C. MACKENZIE ed.), II, 2D7, Academic Press, Londres, 1970
- [91] H.G. MIOGLEY, Proc. 4th Int. Symp. on the Chem. of Cem. Washington, I, 479 (1962)
- [92] L.E. COPELAND et coll., Proc. 4th Int. Symp. on the Chem. of Cem. Washington, IV.3, 429 (1962)
- [93] A. PIGUET, Le Degré d'Hydratation du Ciment dans les Bétons et les Mortiers, communication privée (1979)
- [94] H. KÜHL, "Zement Chemie", III, 177, VEB Verlag Technik, Berlin, 1958
- [95] H.H. STEINHARDT, Proc. 3rd Int. Symp. on the Chem. of Cem. Londres, 18, 23 (1952)
- [96] J. SKALNY, J.F. YOUNG, Proc. 7th Int. Cong. on the Chem. of Cem. Paris, I (II-1) 1 (1980)
- [97] Société d'Etudes d'Automatisation de Régulation et d'Appareils de Mesure (SETARAM), "Cements and Plasters", Application Sheet N° 9, 10, Lyon, 1983
- [98] J. BEHSTED dans "Advances in Cement Technology" (S.N. GDSH ed.), 3D7, Pergamon Press, Oxford, 1983
- [99] W.A. CORSTANJE, H.N. STEIN, J.M. STEVELS, Cem. Concr. Res., 3, 791 (1973)
W.A. CORSTANJE, H.N. STEIN, J.M. STEVELS, Cem. Concr. Res., 4, 193, 417 (1974)
- [100] F.W. LDCHEER et coll., Zem.-Kalk-Gips, 6, 271 (1980)
- [101] S. BRUNAUER et coll., Cem. Concr. Res., 3, 129 (1973)

- [102] W. LERCH, Bulletin of the Research Laboratory of the Portland Cement Association, 12, 41 (1946)
- [103] O.W. HOBBS, World Cem. Technol., May/June, 75 (1977)
B. MARCHESE dans "Advances in Cement Technology" (S.N. GHOSH ed.), 441, Pergamon Press, Oxford, 1983