

Journées Ouvrages d'Art du réseau des L.P.C.

13 avril 2005

Lyon

# **Un modèle d'hydratation pour le calcul de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires comme donnée d'entrée des modèles de carbonatation**

M. Thiery (B.C.C.)

G. Platret, E. Massieu (P.C.M.)

G. Villain, V. Baroghel-Bouny (B.C.C.)

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

## **Résumé**

L'objet de cet article est de présenter un modèle semi-analytique décrivant l'évolution de la teneur en hydrates (essentiellement portlandite et  $C-S-H$ ) des matériaux cimentaires au cours de leur hydratation, sous conditions de conservation endogène (i.e. sans échange d'eau avec l'extérieur). Ce modèle a été développé dans le cadre de la thèse de M. Thiery [Thi05] (division B.C.C. du L.C.P.C.) qui porte sur la caractérisation de la carbonatation des bétons. Le modèle est opérationnel sur des matériaux à base de ciment  $CEM I$  et quelle que soit la valeur du rapport  $E/C$ . Son originalité est qu'il traite notamment du cas où l'eau est en défaut par rapport au ciment (situation où le  $E/C$  est faible, inférieur à 0,42). En confrontant les résultats de simulations avec des mesures expérimentales et des données tirées de la littérature, on montre que les calculs de teneur en portlandite sont satisfaisants. Ce modèle trouve toute son utilité dans la prévision de la teneur initiale en portlandite dans les matériaux cimentaires, puisque cette quantité est un indicateur performantiel de durabilité primordial du point de vue de la carbonatation des bétons et qu'elle intervient comme une donnée d'entrée cruciale des modèles de carbonatation. Par ailleurs, on montre que ce modèle d'hydratation fournit une estimation correcte de la porosité et du retrait chimique.

# 1 Introduction

La teneur initiale en portlandite  $Ca(OH)_2$  des matériaux cimentaires est un indicateur performant de la durabilité des structures en béton armé vis-à-vis de la carbonatation [BB04], puisque la portlandite représente la réserve de basicité des matériaux cimentaires qui permet, en maintenant un  $pH$  élevé ( $\geq 12,4$ ), de protéger par passivation les aciers de la corrosion. C'est ainsi une donnée d'entrée primordiale (au même titre que la porosité et l'état hydrique du matériau) de la plupart des modèles de carbonatation. En effet, face à la grande diversité des liants hydrauliques utilisés de nos jours, les données d'entrée du type : rapport  $E/C$ , dosage en ciment et résistance mécanique à la compression, ne sont plus suffisantes pour traduire la complexité de la durabilité des matériaux cimentaires. Par exemple, les différents ajouts utilisés sous forme d'additions minérales consomment une partie de la portlandite par l'intermédiaire de réactions chimiques (exemple des réactions pouzzolaniques pour les cendres volantes) tout en conférant au matériau une porosité réduite et de bonnes propriétés mécaniques grâce à la finesse des particules utilisées qui jouent le rôle de filler et viennent combler une partie des vides (exemple des fumées de silice). Ainsi, alors que d'un point de vue strictement chimique ces nouveaux matériaux sont peu durables en raison d'une faible teneur en portlandite, d'un point de vue physique ils constituent une barrière efficace à la pénétration du  $CO_2$ . Un compromis doit donc être trouvé pour formuler convenablement ces matériaux en vue d'assurer leur durabilité. Seule alors l'utilisation de la teneur initiale en portlandite comme indicateur chimique de durabilité, en plus de la considération des indicateurs physiques que sont la porosité et la perméabilité, peut actuellement permettre de répondre à ce genre de problématique.

La quantification de la teneur en portlandite dans un béton nécessite des moyens expérimentaux lourds et coûteux tels l'analyse thermogravimétrique qu'il faut coupler avec l'analyse chimique [VP03] [Pla05] [Thi05]. De plus, en raison de la difficulté à trouver un bon traceur du ciment, la mesure est entachée d'erreurs pour les bétons partiellement carbonatés comportant des granulats calcaires. Généralement, on a donc aussi recours à des calculs estimatifs de la teneur en portlandite à partir d'une description de l'hydratation du ciment. Applicables pour des ciments Portland ordinaires  $CEM I$ , les modèles de Papadakis et al. [PVF91] et de Mounanga et al. [MKLBB04] fournissent des estimations satisfaisantes dans le cas où l'eau reste en excès par rapport au ciment (i.e. pour  $E/C \geq 0,42$  d'après Powers [Pow61]), sinon celle-ci est surestimée, car ces modèles ne prennent pas en compte le fait que de l'eau soit en défaut. On propose de corriger ces méthodes pour estimer la teneur en hydrates quel que soit le rapport  $E/C$ .

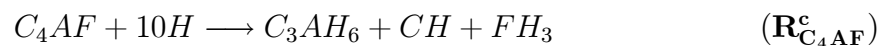
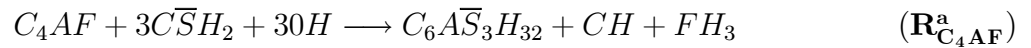
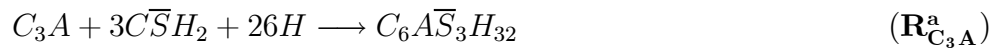
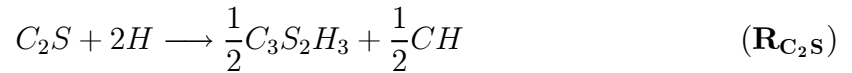
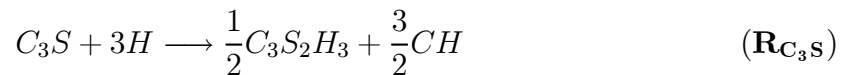
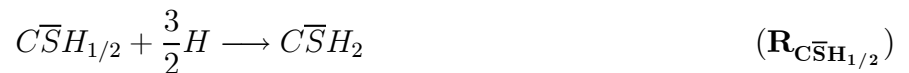
Dans un premier temps, on présente la théorie du modèle d'hydratation : réactions d'hydratation, cinétiques d'hydratation, méthodes de calculs des teneurs en hydrates, de la porosité et du retrait chimique, etc. Puis, on procède à des simulations numériques de l'hydratation de matériaux (bétons et pâtes de ciment) à base d'un ciment  $CEM I$  pour confronter l'évaluation numérique de la teneur en portlandite avec des données expérimentales. Enfin, on cherche à déterminer les

limites de la modélisation en se demandant si celle-ci permet de quantifier convenablement la porosité et le retrait chimique des matériaux cimentaires.

## 1.1 Présentation du modèle d'hydratation d'un ciment *CEM I*

### 1.2 Réactions d'hydratation des différentes phases du clinker

L'hydratation d'un ciment Portland ordinaire *CEM I* est représentée approximativement par le système de réactions chimiques suivant <sup>1</sup> :



La réaction ( $\mathbf{R}_{C\bar{S}H_{1/2}}$ ) est caractéristique de la recristallisation de l'hémihydrate  $C\bar{S}H_{1/2}$  en gypse  $C\bar{S}H_2$ . Beltzung et Wittmann [BW00] montrent que cette étape est quasiment instantanée par rapport à l'hydratation des phases du clinker  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ . On suppose donc que l'hydratation de ces éléments ne débute que lorsque cette première étape est achevée.

Les deux principales réactions d'hydratation du clinker se produisent avec les constituants  $C_3S$  et  $C_2S$  (réactions  $\mathbf{R}_{C_3S}$  et  $\mathbf{R}_{C_2S}$ ) qui conduisent à la formation de portlandite  $CH = Ca(OH)_2$  et de  $C-S-H$ .

La composition du gel de  $C-S-H$  peut être simplifiée sous la forme  $C_3S_2H_3$  d'après Lea [Lea70]. L'approximation d'un rapport  $C/S = 1,5$  constant ne reflète évidemment pas toute la complexité

<sup>1</sup>Pour les cimentiers, on rappelle que  $C = CaO$ ,  $S = SiO_2$ ,  $A = Al_2O_3$ ,  $F = F_2O_3$ ,  $H = H_2O$  et  $\bar{S} = SO_3$ .  $CH$  désigne donc la portlandite  $Ca(OH)_2$ .

du processus de formation des  $C$ - $S$ - $H$  dont le rapport  $C/S$  n'est pas homogène dans le matériau et varie en fonction du rapport  $E/C$ ; le rapport  $C/S$  moyen est en effet d'autant plus élevé que le rapport  $E/C$  est faible d'après Chaussadent et al. [CBBH<sup>+</sup>00].

En présence de gypse  $C\bar{S}H_2$ , ce sont respectivement les réactions ( $\mathbf{R}_{C_3A}^a$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^a$ ) qui consomment le  $C_3A$  et le  $C_4AF$  pour former de l'ettringite ( $C_6A\bar{S}_3H_{32}$  ou trisulfoaluminates ou  $Aft$ ). Lorsque le gypse est entièrement consommé, les réactions d'hydratation de  $C_3A$  et le  $C_4AF$  deviennent ( $\mathbf{R}_{C_3A}^b$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^b$ ) et produisent du monosulfoaluminate ( $C_4A\bar{S}H_{12}$  ou  $AFm$ ) à partir de l'ettringite. Puis, lorsque la réserve d'ettringite est épuisée,  $C_3A$  et  $C_4AF$  sont directement hydratés par l'eau suivant les réactions ( $\mathbf{R}_{C_3A}^c$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^c$ ).

Chaque réaction chimique d'hydratation est caractérisée par un taux d'avancement  $\overset{\circ}{\Xi}$  exprimé en moles par unité de temps et de volume de matériau frais ( $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ).

D'après Papadakis et al. [PVF91], la présence du gypse affecte peu la valeur des vitesses des réactions ( $\mathbf{R}_{C_3A}^a$ ), ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^b$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_3A}^c$ ) ou ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^a$ ), ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^b$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^c$ ). Il est donc admis que :

$$\overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_3A}^a} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_3A}^b} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_3A}^c} = \overset{\circ}{\Xi}_{C_3A} \quad \text{et} \quad \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^a} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^b} \approx \overset{\circ}{\Xi}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^c} = \overset{\circ}{\Xi}_{C_4AF}$$

Les vitesses des différentes réactions peuvent être représentées par des lois en puissance. Pour la réaction d'hydratation  $\mathbf{R}_i$  du constituant  $i$  du clinker, on écrit :

$$\overset{\circ}{\Xi}_i = -\frac{dN_i}{dt} = k_i \frac{[N_i]^{\alpha_i}}{[N_i^0]^{\alpha_i-1}} \quad (1)$$

où  $k_i$  est une constante de vitesse et  $\alpha_i$  un réel.  $N_i$  est le contenu molaire de la phase  $i$  du clinker donné par rapport au volume de matériau frais (et non par unité de volume de béton durci).  $N_i^0$  est le contenu molaire initial de l'élément  $i$ .

Les paramètres  $k_i$  et  $\alpha_i$  sont calibrés par Papadakis et al. [PVF91] pour l'hydratation (à 20° C) de matériaux à base de ciment Portland ordinaire (cf. tableau 1).

Paramètres	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
$\alpha_i$ (—)	2,65	3,10	3,81	2,41
$k_i \times 10^5$ ( $\text{s}^{-1}$ ) à 20° C	1,17	0,16	1,00	2,46

TAB. 1 – Paramètres  $\alpha_i$  et  $k_i$  de calcul des cinétiques d'hydratation (20° C).

La fraction molaire du constituant  $i$  hydraté est définie par :

$$F_i(t) = 1 - \frac{N_i}{N_i^0}$$

La résolution de l'équation de cinétique (1) permet d'exprimer analytiquement  $F_i$  en fonction du temps :

$$F_i(t) = 1 - [1 - k_i(1 - \alpha_i)t]^{\frac{1}{1 - \alpha_i}} \quad (2)$$

### 1.3 Caractéristiques initiales du mélange frais

Le contenu molaire initial (par unité de volume de béton frais) en  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$  et  $C\bar{S}H_{1/2}$  est donné par l'équation suivante :

$$N_i^0 = \frac{\varphi_i \rho_C (1 - \phi_{air})}{M_i \left( 1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G} \right)}$$

où  $\varphi_i$  est la fraction massique du constituant  $i$  (calculé suivant la méthode de Bogue) et  $M_i$  sa masse molaire.  $E/C$  et  $G/C$  correspondent respectivement aux rapports massiques eau/ciment et granulats/ciment, déduits de la formulation du matériau. On note que le rapport  $E/C$  correspond à l'eau efficace qui peut participer à l'hydratation du matériau. On doit donc soustraire à l'eau totale l'eau absorbée par les granulats.  $\rho_E$ ,  $\rho_C$  et  $\rho_G$  sont les masses volumiques de l'eau, du ciment et des granulats. Enfin,  $\phi_{air}$  est la fraction volumique d'air mesurée lors de la gâchée (avec un aéromètre).

Le contenu molaire initial en eau disponible pour l'hydratation des phases du clinker a pour expression :

$$N_{H_2O}^0 = \frac{E}{C} \frac{\rho_C (1 - \phi_{air})}{M_{H_2O} \left( 1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G} \right)} - \frac{3}{2} N_{C\bar{S}H_{1/2}}^0$$

où  $M_{H_2O}$  est la masse molaire de l'eau liquide. La quantité réellement disponible pour l'hydratation du clinker est inférieure à celle initialement introduite lors de la gâchée. En effet, la recristallisation de  $C\bar{S}H_{1/2}$  sous forme de gypse  $C\bar{S}H_2$  selon la réaction ( $\mathbf{R}_{C\bar{S}H_{1/2}}$ ) mobilise de l'eau; on doit donc appliquer une correction égale à  $\frac{3}{2} N_{C\bar{S}H_{1/2}}^0$ .

La porosité du béton frais  $\Phi_0$  a pour expression :

$$\Phi_0 = \phi_{air} + \frac{E \rho_C}{C \rho_E} \frac{(1 - \phi_{air})}{1 + \frac{E}{C} \frac{\rho_C}{\rho_E} + \frac{G}{C} \frac{\rho_C}{\rho_G}}$$

## 1.4 Epuisement du gypse

Les réactions ( $\mathbf{R}_{C_3A}^b$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^b$ ) ne prendront le pas respectivement sur ( $\mathbf{R}_{C_3A}^a$ ) et ( $\mathbf{R}_{C_4AF}^a$ ) qu'au bout d'un temps  $t_G$  qui correspond à l'épuisement du gypse.  $t_G$  est déterminé numériquement (méthode de Newton) par résolution de l'équation suivante :

$$N_{C\bar{S}H_2}^0 = 3F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 + 3F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 \quad (3)$$

$t_G$  ne dépend que de la composition chimique du ciment utilisé et non de la formulation du matériau, i.e. des rapports  $E/C$  et  $G/C$ .

Dans le cas où l'équation (3) n'admet pas de solution, la consommation totale du gypse n'a alors pas lieu : le gypse est en excès.

## 1.5 Epuisement de l'ettringite

Pour  $t \geq t_G$ , la quantité d'ettringite consommée est :

$$N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_G) - N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t) = \frac{1}{2}F_{C_3A}(t - t_G)N_{C_3A}(t_G) + \frac{1}{2}F_{C_4AF}(t - t_G)N_{C_4AF}(t_G) \quad (4)$$

La quantité d'ettringite produite à  $t = t_G$  est :

$$N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_G) = F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 + F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 \quad (5)$$

L'ettringite est potentiellement épuisée en  $t = t_{Ett}$  lorsque  $N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_{Ett}) = 0$ , soit en combinant les équations (4) et (5) :

$$\begin{aligned} F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 + F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 = \\ \frac{1}{2}F_{C_3A}(t_{Ett} - t_G)[1 - F_{C_3A}(t_G)]N_{C_3A}^0 + \frac{1}{2}F_{C_4AF}(t_{Ett} - t_G)[1 - F_{C_4AF}(t_G)]N_{C_4AF}^0 \end{aligned} \quad (6)$$

L'équation (6) admet une solution  $t_{Ett} \geq t_G$  si et seulement si, en faisant tendre le temps  $t$  vers l'infini, la condition suivante est satisfaite :

$$\begin{aligned} N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_G) &\leq \frac{1}{2}N_{C_3A}(t_G) + \frac{1}{2}N_{C_4AF}(t_G) \\ &\iff \\ \frac{3}{2}F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 + \frac{3}{2}F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 &\leq \frac{1}{2}N_{C_3A}^0 + \frac{1}{2}N_{C_4AF}^0 \end{aligned} \quad (7)$$

Pour un matériau ordinaire à base de ciment *CEM I*, l'épuisement de l'ettringite est rare. Ce pourra tout de même être le cas si la teneur en gypse est faible et/ou si les ciments sont très riches en  $C_3A$ .

Dans la suite, on considère que la condition (7) n'est pas vérifiée et que l'ettringite n'est jamais entièrement consommée.

## 1.6 Teneur en hydrates

Les contenus molaires des différents hydrates sont :

$$\boxed{CH} \begin{cases} \forall t \leq t_G & N_{Ca(OH)_2} = \frac{3}{2}F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + \frac{1}{2}F_{C_2S}N_{C_2S}^0 + F_{C_4AF}N_{C_4AF}^0 \\ \forall t \geq t_G & N_{Ca(OH)_2} = \frac{3}{2}F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + \frac{1}{2}F_{C_2S}N_{C_2S}^0 + F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 \\ & + F_{C_4AF}(t - t_G)N_{C_4AF}(t_G) \end{cases}$$

$$\boxed{C_3S_2H_3} \quad \forall t \geq 0 \quad N_{C_3S_2H_3} = \frac{1}{2}F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + \frac{1}{2}F_{C_2S}N_{C_2S}^0$$

$$\boxed{C_6A\bar{S}_3H_{32}} \begin{cases} \forall t \leq t_G & N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} = F_{C_3A}N_{C_3A}^0 + F_{C_4AF}N_{C_4AF}^0 \\ \forall t \geq t_G & N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} = N_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}(t_G) - \frac{1}{2}F_{C_3A}(t - t_G)N_{C_3A}(t_G) \\ & - \frac{1}{2}F_{C_4AF}(t - t_G)N_{C_4AF}(t_G) \end{cases}$$

$$\boxed{C_4A\bar{S}H_{12}} \begin{cases} \forall t \leq t_G & N_{C_4A\bar{S}H_{12}} = 0 \\ \forall t \geq t_G & N_{C_4A\bar{S}H_{12}} = \frac{3}{2}F_{C_3A}(t - t_G)N_{C_3A}(t_G) + \frac{3}{2}F_{C_4AF}(t - t_G)N_{C_4AF}(t_G) \end{cases}$$

## 1.7 Epuisement de l'eau

L'eau est consommée au cours de l'hydratation du ciment. Une partie est combinée chimiquement aux hydrates ( $\approx 22 - 25$  % de la masse de ciment), on note le contenu molaire correspondant  $N_{H_2O}^C$ . Dans la littérature [Pow61] [Han86] [Han70], il est indiqué que, pour que les réactions d'hydratation se poursuivent, une certaine quantité d'eau doit être absorbée par les hydrates, sans que celle-ci soit chimiquement liée. Cette eau absorbée sert majoritairement à remplir la porosité des *C-S-H* et est absolument indispensable à leur formation.

Le contenu molaire d'eau fixée chimiquement sur la matrice cimentaire est donnée par les relations suivantes :

$$\boxed{H_2O} \begin{cases} \forall t \leq t_G & N_{H_2O}^C = 3F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + 2F_{C_2S}N_{C_2S}^0 + 26F_{C_3A}N_{C_3A}^0 + 30F_{C_4AF}N_{C_4AF}^0 \\ \forall t \geq t_G & N_{H_2O}^C = 3F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + 2F_{C_2S}N_{C_2S}^0 + 26F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 \\ & + 30F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0 + 2F_{C_3A}(t - t_G)N_{C_3A}(t_G) \\ & + 6F_{C_4AF}(t - t_G)N_{C_4AF}(t_G) \end{cases}$$

Les  $C-S-H$  absorbent de l'eau dans leur porosité  $\phi_{C_3S_2H_3}$  qui approxime les 28 % selon Hansen [Han70]. Ainsi la quantité d'eau totale, consommée physico-chimiquement lors du processus d'hydratation, a pour expression :

$$N_{H_2O} = N_{H_2O}^0 - N_{H_2O}^C - \frac{\phi_{C_3S_2H_3} \bar{v}_{C_3S_2H_3}}{\rho_E M_{H_2O}} N_{CSH} \quad (8)$$

$\bar{v}_{C_3S_2H_3}$  est le volume molaire de  $C_3S_2H_3$  ( $130,19 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Il est calculé à partir de la masse volumique de  $C_3S_2H_3$  ( $2,63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) fournie par Lea [Lea70] et de sa masse molaire ( $342,40 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ).

L'équation (8) indique que si la quantité d'eau introduite lors de la gâchée (i.e.  $N_{H_2O}^0$ ) est trop faible alors il existe un temps  $t_{H_2O}$  pour lequel toute l'eau a été consommée par l'hydratation du ciment. On dit alors que le ciment est en excès. Contrairement au temps d'épuisement du gypse  $t_G$ ,  $t_{H_2O}$  dépend de la formulation du matériau *via* le rapport  $E/C$ , mais il ne dépend pas du rapport  $G/C$  :  $t_{H_2O}$  est donc une caractéristique de la phase liante eau + ciment.

## 1.8 Calcul du taux d'hydratation

On calcule le taux d'hydratation  $\chi$  par le rapport entre la quantité d'anhydres hydratés à un temps donné et la quantité initiale  $\sum_i N_i^0$  :

$$\boxed{\text{Taux hydratation}} \left\{ \begin{array}{l} \forall t \leq t_G \quad \chi = \frac{1}{\sum_i N_i^0} [F_{C_3S}(t)N_{C_3S}^0 + F_{C_2S}(t)N_{C_2S}^0] \\ \quad + \frac{1}{\sum_i N_i^0} [F_{C_3A}(t)N_{C_3A}^0 + F_{C_4AF}(t)N_{C_4AF}^0] \\ \forall t \geq t_G \quad \chi = \frac{1}{\sum_i N_i^0} [F_{C_3S}N_{C_3S}^0 + F_{C_2S}N_{C_2S}^0] \\ \quad + \frac{1}{\sum_i N_i^0} [F_{C_3A}(t_G)N_{C_3A}^0 + F_{C_4AF}(t_G)N_{C_4AF}^0] \\ \quad + \frac{1}{\sum_i N_i^0} [F_{C_3A}(t - t_G)N_{C_3A}(t_G) + F_{C_4AF}(t - t_G)N_{C_4AF}(t_G)] \end{array} \right.$$

## 1.9 Calcul du retrait chimique (Contraction Le Chatelier)

Dans la réaction d'hydratation du ciment, le volume absolu des hydrates formés est inférieur à la somme des volumes de l'eau consommée et du ciment anhydre. Ce phénomène, découvert par Le Chatelier [Cha00], occasionne un retrait dit chimique.

Les bilans volumiques ( $\Delta \bar{v}_i^r$ ) de chaque réaction  $\mathbf{R}_i$  sont calculés à partir des volumes molaires  $\bar{v}_i$  des différents constituants,  $\bar{v}_i$  étant égal au rapport de la masse molaire  $M_i$  par la masse volumique



$\rho_i : \bar{v}_i = M_i/\rho_i$ . Le tableau 2 fournit les valeurs de  $\rho_i$ ,  $M_i$  et  $\bar{v}_i$  à 20° C. Les valeurs de  $\rho_i$  et  $M_i$  sont tirées de la référence [MY81], sauf pour  $C_3S_2H_3$  [Lea70] et  $FH_3$  [GBS+01]. Le tableau 3 donne les valeurs de  $\Delta\bar{v}_i^r$ .

En conditions isothermes et en l'absence d'échanges hygrométriques avec l'extérieur (conditions dites endogènes), on observe que la contraction Le Chatelier induit une diminution du volume total qui est proportionnelle au degré d'hydratation tant qu'il n'y a pas de continuité du squelette solide, car lorsque le squelette minéral prend forme (période dite de durcissement) le retrait chimique est progressivement gêné par une structure qui se rigidifie. Le retrait global d'hydratation, qui tient compte de la formation de la microstructure, est appelé retrait d'auto-dessiccation. Les évolutions des retraits chimique et d'auto-dessiccation en fonction du temps sont confondues au jeune âge, mais, après quelques heures, elles divergent, le retrait global d'auto-dessiccation étant inférieur au retrait chimique. Pour plus de détails, on se reportera aux travaux de Baroghel-Bouny et al. [BBMLK02].

L'expression du retrait chimique  $r$  est donnée en fonction des avancements des différentes réactions d'hydratation :

$$\text{Retrait} \left\{ \begin{array}{l} \forall t \leq t_G \quad r = \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C\bar{S}H_{1/2}}}^r N_{C\bar{S}H_2}^0 + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_3S}}^r F_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_2S}}^r F_{C_2S} N_{C_2S}^0 \\ \quad + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_3A}^a}^r F_{C_3A} N_{C_3A}^0 + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^a}^r F_{C_4AF} N_{C_4AF}^0 \\ \forall t \geq t_G \quad r = \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C\bar{S}H_{1/2}}}^r N_{C\bar{S}H_2}^0 + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_3S}}^r F_{C_3S} N_{C_3S}^0 + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_2S}}^r F_{C_2S} N_{C_2S}^0 \\ \quad + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_3A}^a}^r F_{C_3A}(t_G) N_{C_3A}^0 + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^a}^r F_{C_4AF}(t_G) N_{C_4AF}^0 \\ \quad + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_3A}^b}^r F_{C_3A}(t - t_G) N_{C_3A}(t_G) + \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{C_4AF}^b}^r F_{C_4AF}(t - t_G) N_{C_4AF}(t_G) \end{array} \right.$$

Constituants	$M_i$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$\rho_i$ (g.cm <sup>-3</sup> )	$\bar{v}_i$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	Constituants	$M_i$	$\rho_i$	$\bar{v}_i$
$C_3S$	236,33	3,13	75,51	$Ca(OH)_2$	74,08	2,23	33,21
$C_2S$	176,25	3,28	53,73	$C_3S_2H_3$	342,40	2,63	130,19
$C_3A$	270,20	3,03	89,17	$C_6A\bar{S}_3H_{32}$	1338,69	1,78	752,07
$C_4AF$	485,97	3,73	130,29	$C_4A\bar{S}H_{12}$	650,36	2,02	321,96
$C\bar{S}H_{1/2}$	173,16	2,74	63,20	$FH_3$	213,69	2,20	97,13
$C\bar{S}H_2$	200,26	2,32	86,28	$C_3AH_6$	378,19	2,52	150,10

TAB. 2 – Masses molaires, masses volumiques et volumes molaires des réactifs et des produits des réactions d'hydratation (à 20° C).

## 1.10 Calcul de la porosité

L'hydratation du matériau s'accompagne d'une réduction de la porosité par rapport à la porosité initiale du béton frais  $\Phi_0$ , puisque le volume molaire des produits solides des réactions d'hydrata-

Réactions	$\Delta\bar{v}_i^r$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\bar{v}_i^\phi$ (cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}\bar{\mathbf{S}}\mathbf{H}_{1/2}}$	-3,92	23,08
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}}$	-14,58	39,42
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}}$	-8,03	27,97
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^a$	-63,93	404,06
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^b$	-18,27	17,73
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^a$	-46,69	493,30
$\mathbf{R}_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^b$	-1,03	106,97

TAB. 3 – Pour chaque réaction d’hydratation, différences de volume molaire entre produits d’hydratation et réactifs ( $\Delta\bar{v}_i^r$ ) et différences de volume molaires entre produits solides et réactifs solides ( $\Delta\bar{v}_i^\phi$ ) (à 20° C).

tion est supérieur à celui des réactifs solides. On désigne par  $\Delta\bar{v}_i^\phi$  le gain de volume solide par mole d’avancement de la réaction d’hydratation  $\mathbf{R}_i$ . Les valeurs de  $\Delta\bar{v}_i^\phi$  sont données dans le tableau 3.

$$\boxed{\text{Porosité}} \left\{ \begin{array}{l} \forall t \leq t_G \quad \Phi = \Phi_0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}\bar{\mathbf{S}}\mathbf{H}_{1/2}}}^\phi N_{\mathbf{C}\bar{\mathbf{S}}\mathbf{H}_2}^0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}}}^\phi F_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}} N_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}}^0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}}}^\phi F_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}} N_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}}^0 \\ \quad - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^a}^\phi F_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}} N_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^a}^\phi F_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}} N_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^0 \\ \forall t \geq t_G \quad \Phi = \Phi_0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}\bar{\mathbf{S}}\mathbf{H}_{1/2}}}^\phi N_{\mathbf{C}\bar{\mathbf{S}}\mathbf{H}_2}^0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}}}^\phi F_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}} N_{\mathbf{C}_3\mathbf{S}}^0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}}}^\phi F_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}} N_{\mathbf{C}_2\mathbf{S}}^0 \\ \quad - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^a}^\phi F_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}(t_G) N_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^0 - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^a}^\phi F_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}(t_G) N_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^0 \\ \quad - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}^b}^\phi F_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}(t - t_G) N_{\mathbf{C}_3\mathbf{A}}(t_G) - \Delta\bar{v}_{\mathbf{R}_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}^b}^\phi F_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}(t - t_G) N_{\mathbf{C}_4\mathbf{AF}}(t_G) \end{array} \right.$$

## 2 Simulations numériques de l’hydratation de matériaux à base de ciment *CEM I* - Confrontation avec des données expérimentales

### 2.1 Formulations des matériaux

On présente des simulations numériques de l’hydratation de pâtes de ciment de différents  $E/C$  et de bétons réalisés à partir du même ciment. Le ciment utilisé est un *CEM I 52,5 PM ES CP2* de l’usine Saint Vigor et on considère que l’hydratation a lieu à 20° C. Les compositions chimique et minéralogique potentielle (selon la formule de Bogue) du ciment sont données dans les tableaux 4 et 5.

Les formulations des bétons étudiés sont données dans le tableau 6. On étudie également 5 pâtes de ciment dont les  $E/C$  sont 0,25, 0,35, 0,45, 0,50 et 0,60 (pâtes *C25*, *C35*, *C45*, *C50* et *C60*).

Constituants		Ciment <i>CEM I</i> (%)
<b>Oxyde de calcium</b>	<b>CaO</b>	<b>65,38</b>
<b>Silice soluble</b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>20,54</b>
<b>Oxyde ferrique</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>4,13</b>
<b>Oxyde d'aluminium</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>3,59</b>
Oxyde de titane	<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,19
Oxyde de magnésium	<i>MgO</i>	0,86
Oxyde de sodium	<i>Na<sub>2</sub>O</i>	0,18
Oxyde de potassium	<i>K<sub>2</sub>O</i>	0,29
Oxyde de manganèse	<i>MnO</i>	0,07
Anhydride sulfurique	<i>SO<sub>3</sub></i>	2,67
Résidu insoluble	<i>R.I.</i>	0,84
Perte à 1150° C	<i>P.A.F.</i>	1,24 dont : <i>H<sub>2</sub>O</i> : 0,36 <i>CO<sub>2</sub></i> : 0,88
Total des éléments dosés		99,98

TAB. 4 – Composition chimique du ciment Portland utilisé : *CEM I 52,5 PM ES CP2* (Saint Vigor) .

Constituants	Teneur massique (%)
<b>C<sub>3</sub>S (alite)</b>	<b>57,63</b>
<b>C<sub>2</sub>S (bélite)</b>	<b>17,84</b>
<b>C<sub>4</sub>AF (ferrite)</b>	<b>12,64</b>
<b>C<sub>3</sub>A (célite)</b>	<b>2,22</b>
Carbonates	2,00
<i>CaO<sub>l</sub></i>	0,71
Gypse	6,15
Total	99,19

TAB. 5 – Composition minéralogique potentielle, d'après la formule de Bogue, du ciment Portland utilisé : *CEM I 52,5 PM ES CP2* (Saint Vigor).

Constituants	M25	M40	M50
Boulonnais 12, 5/20 (kg.m <sup>-3</sup> )	619	615	509
Boulonnais 5/12, 5 (kg.m <sup>-3</sup> )	388	386	428
Boulonnais 0/5 (kg.m <sup>-3</sup> )	453	452	406
Sable de Seine 0/4 (kg.m <sup>-3</sup> )	446	445	400
Ciment (kg.m <sup>-3</sup> ) <i>CEM I</i> (Saint Vigor)	230	300	410
Eau d'ajout (kg.m <sup>-3</sup> )	193	187	197
$(E/C)_{total}$ (-)	0,84	0,62	0,48
$(E/C)_{eff}$ (-)	0,79	0,59	0,47
$G/C$ (-)	8,29	6,33	4,25
Air occlus (%)	1,1	1,3	1,2
Affaissement au cône d'Abrams (cm)	20	18	16
$R_{28j}^{moy}$ (MPa) mesurée à 28 jours	24,0 ± 3,6	41,0 ± 1,0	54,8 ± 1,0

TAB. 6 – Formulation des bétons. Les granulats sont considérés comme étant secs.

## 2.2 Simulations numériques de l'hydratation

Le temps  $t_G$  d'épuisement du gypse est atteint après 16 heures d'hydratation, quelle que soit la formulation du matériau. On vérifie que la composition du ciment étudié permet de ne jamais atteindre la consommation de toute l'ettringite.

La figure 1 illustre le contenu molaire en eau libre (ramené au volume de matériau frais) en fonction du rapport  $E/C$  des pâtes de ciment pour une hydratation maximale (c'est-à-dire au bout d'un temps infini). D'un point de vue strictement chimique, on trouve qu'un rapport  $E/C = 0,25$  suffit pour hydrater tout le ciment. D'un point de vue physico-chimique, en tenant compte de l'eau absorbée dans la porosité du gel de  $C-S-H$ , on trouve qu'il faut un rapport  $E/C$  minimal de 0,43, ce qui coïncide avec les résultats de Powers qui indique, qu'en pratique, le rapport  $E/C$  en dessous duquel l'eau est en défaut est de 0,42 pour un ciment *CEM I*.

Le contenu molaire en  $Ca(OH)_2$  et en  $C_3S_2H_3$  des pâtes de ciment est représenté sur la figure 2 en fonction du  $E/C$ . Les simulations fournissent une quantité de matière  $N_i$  d'hydrates par rapport au volume de matériau frais. Or, pour servir de données d'entrée des modèles de carbonatation, les contenus molaires en  $Ca(OH)_2$  et en  $C_3S_2H_3$  doivent être ramenés au volume de matériau cimentaire durci qui est inférieur au volume de matériau frais, du fait du retrait d'auto-dessiccation. On désigne par  $n_i$  les contenus molaires en hydrates par rapport au volume de matériau durci. En approximant  $n_i$  à  $N_i$ , on sous-estime la teneur en hydrates. Cependant, on propose de montrer par un calcul simple que l'erreur commise est négligeable. Etant donné que le retrait d'auto-dessiccation croît quand le  $E/C$  diminue, cette approximation est d'autant plus mauvaise que le  $E/C$  est faible. Pour une pâte de ciment *CEM I* de  $E/C = 0,25$ , Baroghel-Bouny et al.

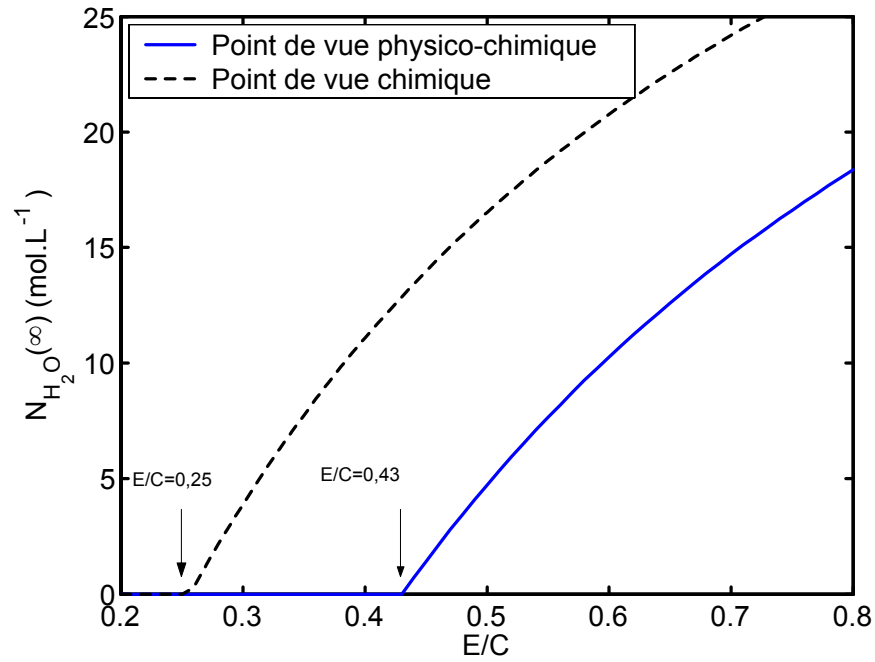


FIG. 1 – Contenu molaire en eau de pâtes de ciment en fonction du rapport  $E/C$  (ciment *CEM I* Saint Vigor). Points de vue chimique et physico-chimique. Calculs pour un temps d'hydratation infini.

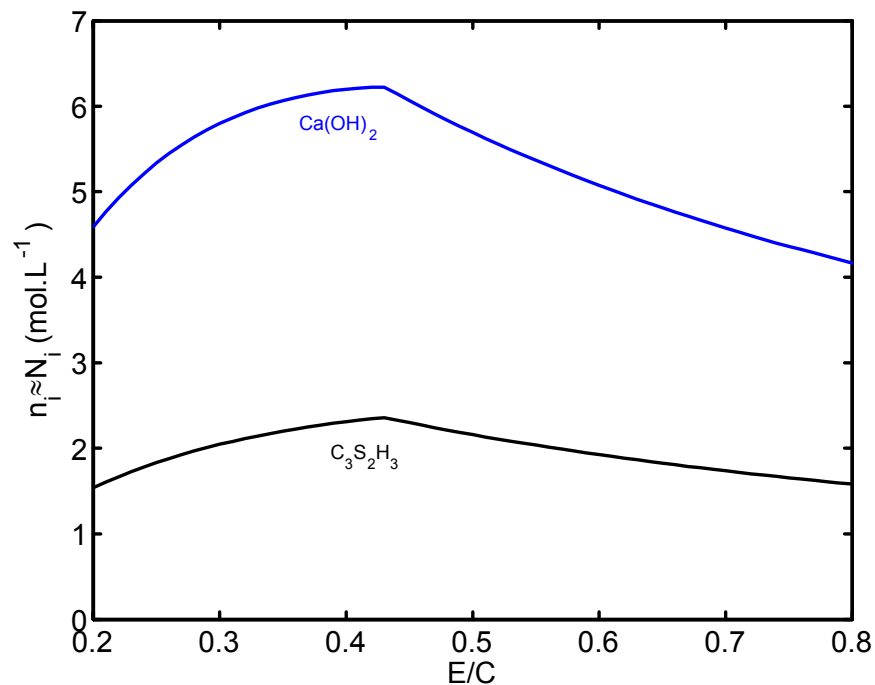


FIG. 2 – Contenus molaires en  $Ca(OH)_2$  et  $C_3S_2H_3$  de pâtes de ciment en fonction du  $E/C$  (ciment *CEM I* Saint Vigor). Calculs pour un temps d'hydratation infini.

[BBMLK02] indiquent que le retrait volumique d'auto-dessiccation est asymptotiquement égal à  $\theta = 5 \text{ mm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  (par gramme de ciment). Pour les pâtes de ciment, la relation qui lie  $n_i$  à  $N_i$  en fonction de  $\theta$  est la suivante :

$$n_i = \frac{N_i}{1 - \frac{\theta \rho_C (1 - \phi_{air})}{1 + \frac{E \rho_C}{C \rho_E}}}$$

Numériquement, on trouve :  $n_{Ca(OH)_2} = 5,38 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $N_{Ca(OH)_2} = 5,33 \text{ mol.L}^{-1}$ . L'écart entre ces deux valeurs est inférieur aux erreurs de calcul que génèrent les incertitudes sur la composition minéralogique donnée par la méthode de Bogue. Nous assimilerons donc  $n_i$  à  $N_i$  dans la suite.

On retrouve sur la figure 2 que les teneurs en  $Ca(OH)_2$  et  $C_3S_2H_3$  présentent un maximum autour de  $E/C = 0,43$ , valeur de  $E/C$  qui correspond à l'épuisement de toute l'eau. Pour  $E/C \leq 0,43$ , l'eau est le réactif limitant et plus on augmente la quantité d'eau (i.e.  $E/C$ ), plus la teneur en hydrates  $n_i$  croît. Par contre, pour  $E/C \geq 0,43$ , c'est le défaut de ciment qui gère la décroissance de  $n_i$  en fonction de  $E/C$ , car en augmentant le  $E/C$ , le volume d'eau et de ciment croît alors que la quantité d'hydrates reste constante.

Sur la figure 3, on visualise l'évolution en fonction du temps de la teneur en  $Ca(OH)_2$ ,  $C_3S_2H_3$ ,  $Aft$  (ettringite ou  $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ) et  $AFm$  (monosulfoaluminate ou  $C_4A\bar{S}H_{12}$ ) pour les cinq pâtes de ciment de rapport  $E/C = 0,25 / 0,35 / 0,45 / 0,50 / 0,60$ . Les teneurs en éléments sulfatés (ettringite et monosulfoaluminates) sont faibles comparés aux concentrations en  $Ca(OH)_2$  et  $C_3S_2H_3$ , ce qui permet généralement de négliger leur carbonatation par la suite. Ce comportement est caractéristique du ciment utilisé *CEM I PM ES* à teneur en sulfates et en  $C_3A$  faible ( $< 3\%$ ). Par contre, pour les ciments *CEM I* plus classiques, la teneur en  $C_3A$  peut dépasser  $10\%$  et la quantité de  $Aft$  ou  $AFm$  est alors plus importante et représente une source non négligeable de matière carbonatable.

### 2.3 Calculs de la teneur en portlandite - Confrontation avec les mesures expérimentales

La technique expérimentale de dosage de la portlandite (alliant analyse thermogravimétrie et analyse chimique, cf. [VP03] [Pla05] [Thi05]) est appliquée sur les pâtes de ciment et bétons. Les mesures sont consignées sur les figures 4 et 5 et sont comparées aux sorties du modèle d'hydratation présenté ici. On utilise aussi les estimations de la teneur en portlandite à partir de la formule proposée par l'A.F.G.C. [BB04]. Cette dernière méthode revient à faire l'hypothèse que  $C_3S$  est la seule source de portlandite, ce qui conduit à :

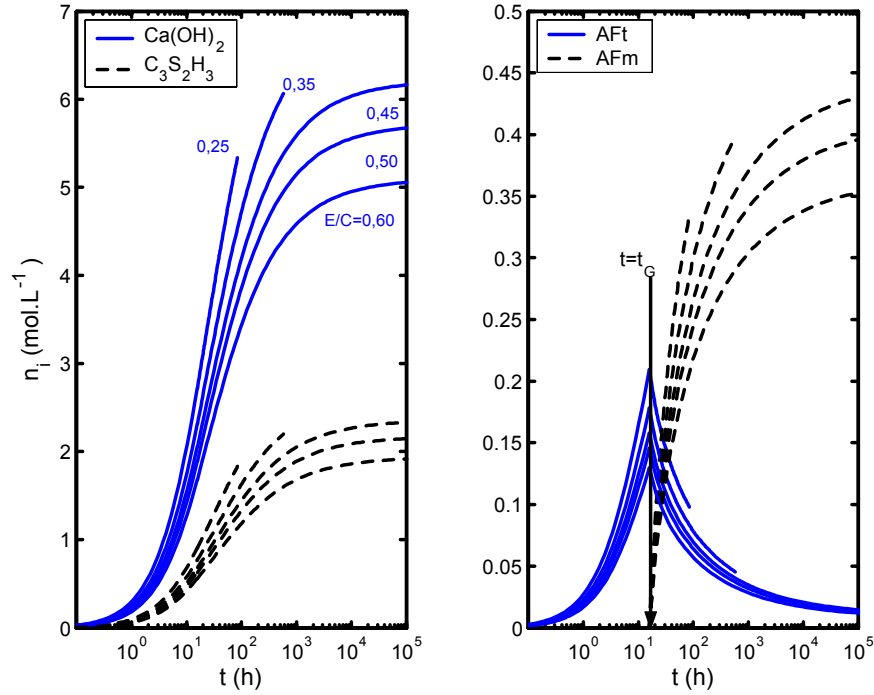


FIG. 3 – Teneurs en  $Ca(OH)_2$ ,  $C_3S_2H_3$ ,  $AFt$  (ettringite ou  $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ ) et  $AFm$  (monosulfoaluminate ou  $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ ) en fonction du temps pour les pâtes  $C25$ ,  $C35$ ,  $C45$ ,  $C50$  et  $C60$ .

$$n_{Ca(OH)_2} = \frac{\varphi_{C_3S} \rho_C (1 - \phi_{air})}{M_{C_3S} \left( 1 + \frac{E \rho_C}{C \rho_E} + \frac{G \rho_C}{C \rho_G} \right)} \min\left(1, \frac{E}{C}/0,418\right) \quad (9)$$

où 0,418 correspond au rapport  $E/C$  nécessaire pour l'hydratation complète du  $C_3S$ .

Pour les pâtes de ciment, les mesures de teneur en  $Ca(OH)_2$  sont réalisées après une cure endogène longue d'une année et demie. Les simulations numériques sont menées à la même échéance qui correspond à un état d'hydratation quasi-complet. La teneur en  $Ca(OH)_2$  (cf. figure 4) présente un maximum pour  $E/C = 0,45$ , ce qu'indiquent également nos résultats de simulation numérique. La teneur en  $Ca(OH)_2$ , calculée par le modèle d'hydratation développé, est systématiquement supérieure à celle mesurée, avec un écart qui reste néanmoins du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure. Cette surestimation peut être attribuée au fait que le modèle autorise, pour un temps infini, une hydratation complète de la quantité de ciment potentiellement hydratante (qui est inférieure à celle introduite initialement si l'eau est en défaut). En effet, en pratique, l'hydratation n'est pas complète étant donné que les plus gros grains de ciment ne s'hydratent pas totalement. A un certain stade de leur hydratation, ils sont recouverts d'une coquille dense qui empêche l'intérieur de réagir avec l'eau environnante.

Quant au modèle analytique d'hydratation de l'A.F.G.C. (cf. équation 9), il sous-estime la

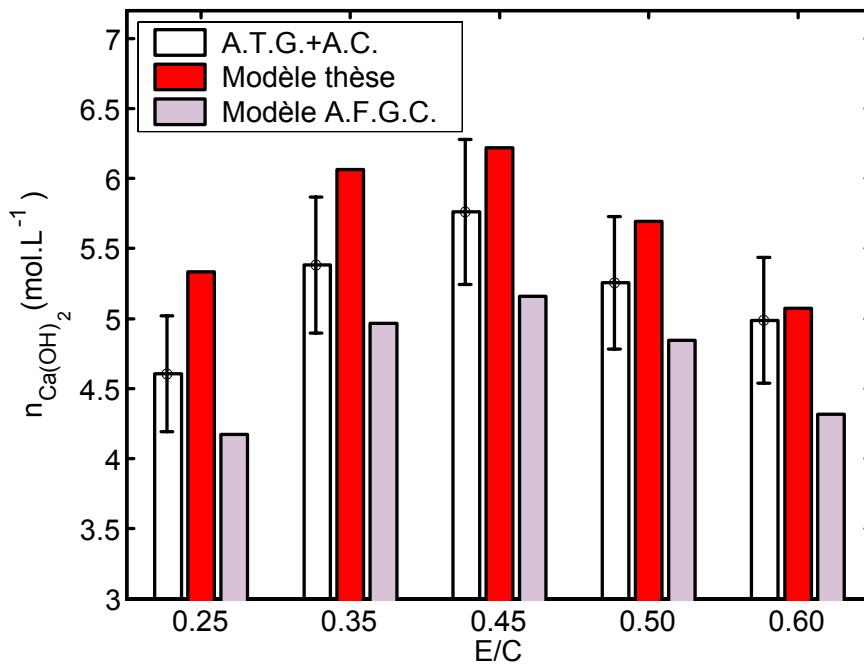


FIG. 4 – Teneurs en  $Ca(OH)_2$  mesurées par A.T.G.+A.C. sur pâtes de ciment C25 à C60 (après conservation endogène de plus d'un an et demi). Comparaison avec les simulations numériques du modèle d'hydratation et l'estimation prédictive du modèle de l'A.F.G.C. (équation 9).

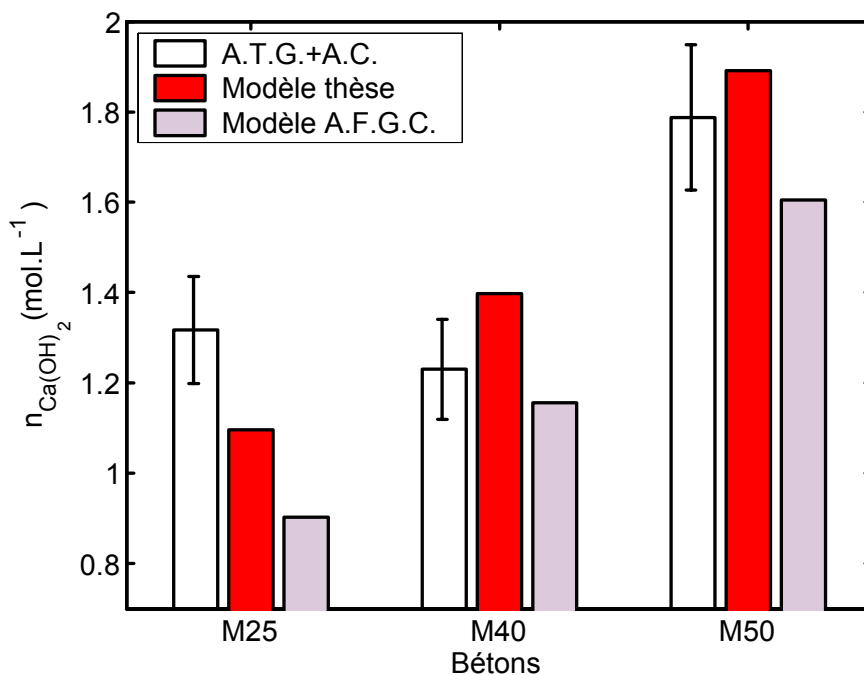


FIG. 5 – Teneurs en  $Ca(OH)_2$  mesurées par A.T.G.+A.C. sur bétons (après après cure humide pendant 90 jours). Comparaison avec les simulations numériques du modèle d'hydratation et l'estimation prédictive du modèle de l'A.F.G.C. (équation 9).



quantité de portlandite, car il ne considère que les  $C_3S$  comme source de portlandite.

En résumé, l'utilisation de ces deux modèles fournit un encadrement convenable de la teneur en portlandite d'une amplitude proche de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

La figure 5 donne, pour les bétons, la teneur en portlandite prédite par les modèles et celle mesurée. Les mesures sont données après une cure sous eau de plus de 90 jours et les calculs sont menés jusqu'à la même échéance. On note une bonne concordance pour les bétons  $M40$  et  $M50$ . Ce n'est pas le cas pour le  $M25$  pour lequel les estimations numériques sont inférieures à la teneur mesurée de plus de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Il est possible d'expliquer cet écart en considérant la décroissance du rapport  $C/S$  des  $C-S-H$  en fonction du  $E/C$ . Ainsi, comme le  $M25$  présente un  $E/C$  très élevé (0,82), le  $C/S$  de ses  $C-S-H$  est sans doute très inférieur à 1,5. De ce fait, l'hydratation d'une mole de  $C_3S$  ou de  $C_2S$  du clinker fournirait plus de portlandite lorsqu'elle a lieu pour le  $M25$  (et donc moins de  $C-S-H$ ) que pour le  $M40$  et le  $M50$ .

La figure 6 représente la teneur en portlandite prédite par le modèle (en gramme de  $Ca(OH)_2$  par gramme de ciment) en fonction du taux d'hydratation  $\chi$ . Les calculs sont menés avec un ciment légèrement différent de celui utilisé jusqu'à présent : un ciment  $CEM I 52,5 PM ES CP2$  de l'usine Le Teil (pour les caractéristiques de ce ciment, on peut se rapporter à la référence [BB94]). Le résultat correspond à une courbe maîtresse caractéristique du ciment utilisé, mais indépendante de la formulation du matériau (rapports  $E/C$  et  $G/C$ ). On reporte également sur cette figure les mesures de Mounanga et al. [MKLBB04] obtenues sur pâtes de ciment (hydratation à  $20^\circ C$ ) à base du ciment  $CEM I$  Le Teil. Ces données expérimentales sont obtenues pour des temps d'hydratation courts, d'au plus 24 heures et, contrairement à ce qui précède, ces valeurs permettent de confronter les simulations numériques avec des résultats expérimentaux obtenus au jeune âge. On note une bonne concordance entre calculs et mesures, mais il convient de signaler que Mounanga et al. observent que la précipitation des cristaux de  $Ca(OH)_2$  ne s'amorce que pour un taux d'hydratation supérieur ou égal à 7 %, ce que le modèle ne peut pas décrire ici.

## 2.4 Calculs du retrait chimique - confrontation avec les mesures expérimentales

Le retrait chimique  $r$  est exprimé plus haut par unité de volume de matériau frais. Il est possible de calculer un retrait chimique  $r^*$  par unité de masse de ciment :

$$r^* = \frac{r \left( 1 + \frac{E\rho_C}{C\rho_E} + \frac{G\rho_C}{C\rho_G} \right)}{\rho_C(1 - \phi_{air})}$$

Ainsi défini,  $r^*$  est indépendant de la formulation du matériau ( $E/C$  et  $G/C$ ). La figure 7 indique une simulation de  $r^*$  en fonction du taux d'hydratation  $\chi$  pour le ciment Portland  $CEM I$  Le

Teil. Mounanga et al. [MKLBB04] ont mesuré sur des pâtes de ciment *CEM I* (Le Teil) de différents  $E/C$  (0,25 / 0,30 / 0,35 / 0,40) le retrait chimique en fonction du taux d'hydratation. Ils observent une courbe maîtresse indépendante du  $E/C$ . Les valeurs de retrait mesurées sont similaires à celles simulées à partir du modèle d'hydratation proposé : par exemple pour un taux d'hydratation proche de 50 %, les auteurs indiquent un retrait chimique de l'ordre de  $-0,03 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ce qui correspond aux résultats de nos calculs.

## 2.5 Calculs de la porosité - confrontation avec les mesures expérimentales

Il est enfin possible de calculer l'évolution de la porosité  $\Phi$  du matériau au cours de l'hydratation. Les résultats sont présentés sur la figure 8 pour les cinq pâtes (*C25*, *C35*, *C45*, *C50* et *C60*) et les trois bétons (*M25*, *M40* et *M50*).  $\Phi$  calculée correspond au volume initial rempli par l'eau auquel est soustrait le volume de solide créé au cours du processus d'hydratation. Dans cette approche, la porosité calculée n'intègre donc pas la porosité des *C-S-H*. Bien que  $\Phi$  soit ramenée au volume du matériau frais, ne tienne donc pas compte du retrait d'autodessiccation du matériau et ne prenne pas en compte la porosité des *C-S-H* (normalement comptabilisée dans la porosité accessible à l'eau),  $\Phi$  constitue une approximation assez satisfaisante de la porosité accessible à l'eau des bétons après 90 jours de cure humide (cf. tableau 7).

Porosité	<i>M25</i>	<i>M40</i>	<i>M50</i>
$\phi_E$ mesurée (%)	$14,8 \pm 0,5$	$14,4 \pm 0,4$	$13,6 \pm 0,3$
$\Phi$ calculée (%)	15,6	14,1	13,0

TAB. 7 – Porosité accessible à l'eau des bétons *M25*, *M40* et *M50* (90 jours de cure sous eau) comparées aux simulations numériques (jusqu'à la même échéance).

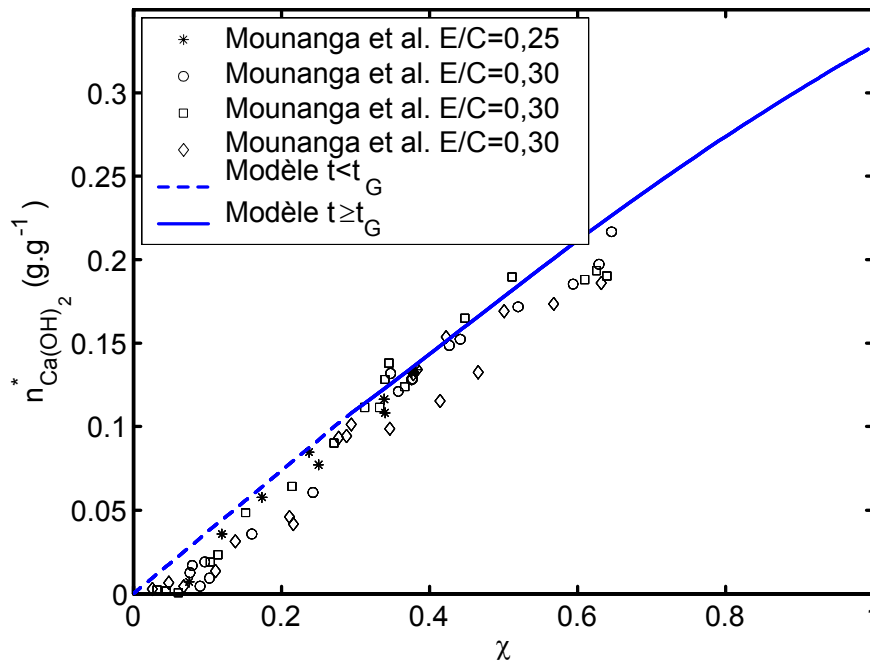


FIG. 6 – Teneur en portlandite  $n_{Ca(OH)_2}^*$  ( $g \cdot g^{-1}$ , par unité de masse de ciment) en fonction du taux d'hydratation  $\chi$  pour matériaux à base de *CEM I* Le Teil. Courbe maîtresse indépendante de la formulation. Comparaison avec les résultats de Mounanga et al. [MKLBB04].

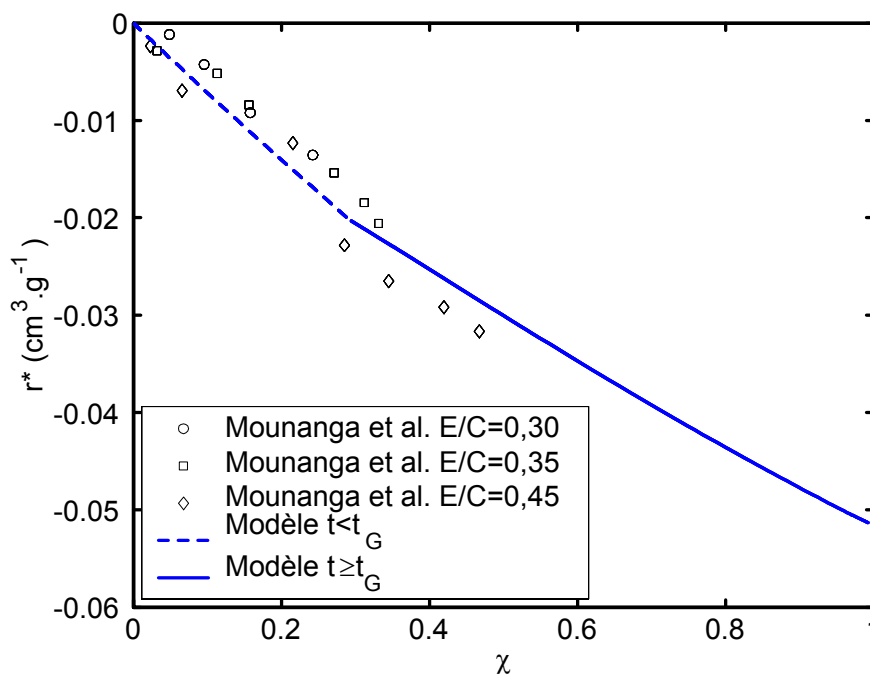


FIG. 7 – Retrait chimique  $r^*$  ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ , par unité de masse de ciment) en fonction du taux d'hydratation  $\chi$  pour matériaux à base de *CEM I* Le Teil. Courbe maîtresse indépendante de la formulation. Comparaison avec les résultats de Mounanga et al. [MKLBB04].

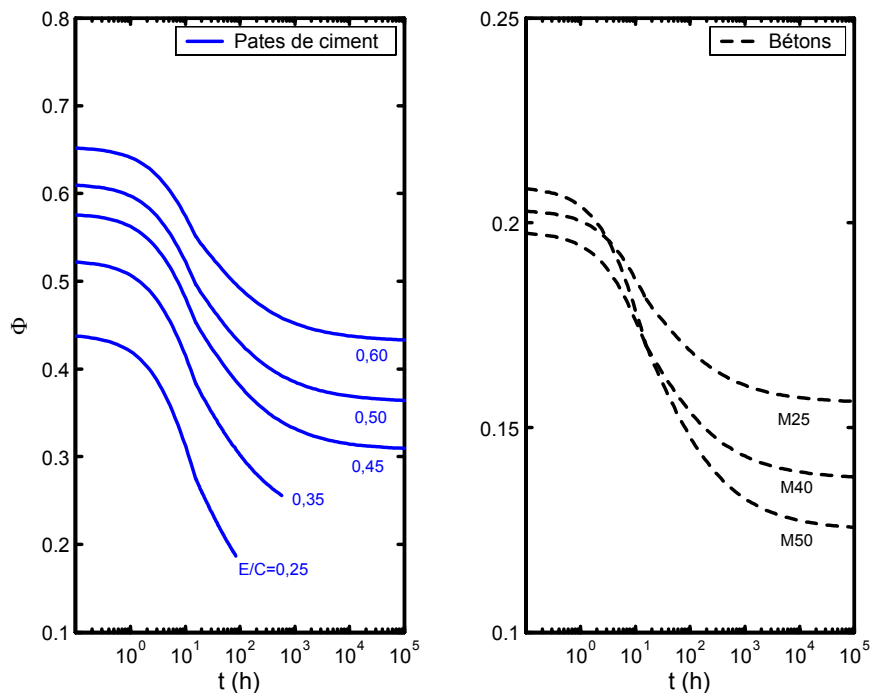


FIG. 8 – Evolution de la porosité  $\Phi$  en fonction du temps pour les pâtes de ciment  $C25$ ,  $C35$ ,  $C45$ ,  $C50$  et  $C60$  et les bétons  $M25$ ,  $M40$  et  $M50$ .

### 3 Conclusions

Le modèle d'hydratation présenté fournit une estimation de la teneur en portlandite des matériaux cimentaires à base de ciment *CEM I* sur une large gamme de  $E/C$ . Sur la base d'une précision de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  ( $Ca(OH)_2$  par unité de volume de béton), on peut admettre que les calculs et les mesures expérimentales sont cohérentes. Ce modèle constitue donc un moyen de calcul de la teneur initiale en portlandite qui est une donnée d'entrée cruciale des modèles de carbonatation. Il semble en plus décrire convenablement l'évolution de la teneur en portlandite au cours du processus d'hydratation, et ce depuis le jeune âge du matériau.

Les silicates de calcium hydratés (*C-S-H*) représentent une part non négligeable de la matière carbonatable dans les bétons. Leur quantification est cependant expérimentalement très délicate. On souhaite donc en général en réaliser une estimation théorique pour alimenter les modèles de carbonatation. Cela est possible à partir du modèle d'hydratation proposé, bien qu'il reste encore à valider cette estimation.

Ce modèle d'hydratation permet également de calculer la teneur en hydrates sulfatés (ettringite et monosulfoaluminates) et de savoir notamment si la présence de ces éléments peut être négligée, auquel cas leur carbonatation n'a pas à être forcément prise en compte.

On a de plus montré que ce modèle permet de calculer l'évolution du retrait chimique et de

prédire la porosité des matériaux à base de *CEM I*, ce qui appuie la pertinence du modèle pour décrire des paramètres physiques tels la porosité et le retrait, en plus des paramètres chimiques tels la teneur en hydrates. Il reste maintenant à compléter la modélisation pour permettre le calcul du retrait global d'auto-dessiccation. Les recherches futures se destinent également à coupler ce modèle physico-chimique avec les modèles de séchage dans le but de décrire la dessiccation précoce des premiers centimètres de béton depuis les parements qui présentent une durabilité plus faible (plus forte porosité et plus petite teneur en hydrates).

Enfin, ce modèle d'hydratation devra prochainement intégrer la pouzzolanité des additions minérales (telles les cendres volantes) qui viennent consommer la portlandite pour former à long terme (plusieurs années, voire plusieurs mois) de nouveaux hydrates. On utilisera notamment les modèles analytiques proposés par Papadakis et al. [PFV92b] [PFV92a] [Pap00].

## Références

- [BB94] V. BAROGHEL-BOUNY : *Caractérisation des pâtes de ciment et des bétons, méthodes, analyse et interprétations*. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1994.
- [BB04] V. BAROGHEL-BOUNY : *Conception des bétons pour une durée de vie donnée des ouvrages – Maîtrise de la durabilité vis-à-vis de la corrosion des armatures et de l'alcali réaction – Etat de l'art et guide pour la mise en oeuvre d'une approche performantielle sur la base d'indicateurs de durabilité*. Association Française du Génie Civil, 2004.
- [BBMLK02] V. BAROGHEL-BOUNY, P. MOUNANGA, A. LOUKILI et A. KHELIDJ : From chemical and microstructural evolution of cement paste to the developemnt of autogenous deformations. *In Proceedings of the A.C.I. Fall 2002 Convention, Session "Autogenous deformation of concrete"*, Phoenix (Etats-Unis), 2002. A.C.I. Special Publication.
- [BW00] F. BELTZUNG et F.H. WITTMAN : Dissolution of cement and early chemical shrinkage of cement paste. *In V. BAROGHEL-BOUNY et P.C. AÏTCIN, éditeurs : Proceedings of Int. R.I.L.E.M. Workshop on Shrinkage of Concrete*, pages 91–97. R.I.L.E.M., 2000.
- [CBBH<sup>+</sup>00] T. CHAUSSADENT, V. BAROGHEL-BOUNY, H. HORNAIN, N. RAFAÏ et A. AMMOUCHE : Effect of water-cement ratio of cement pastes on microstructural characteristics related to carbonatation process. *In V.M. MALHOTRA, éditeur : 5<sup>th</sup> C.A.N.M.E.T./A.C.I. International Conference on Durability of Concrete*, pages 523–237, Barcelogne (Espagne), 2000. A.C.I.
- [Cha00] H. Le CHATELIER : Sur les changements de volume qui accompagnent le durcissement des ciments. *Bull. Société de l'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, 5:54–57, 1900.
- [GBS<sup>+</sup>01] E.J. GARBOCZI, D. P. BENTZ, K. A. SNYDER, N. S. MARTYRS, P.E. STUTZMAN, C. F. FERRARIS et J. W. BULLARD : An electronic monograph : modelling

the structure and properties of cement-based materials. Rapport technique, 2001. <http://ciks.cbt.nist.gov/monograph/>.

- [Han70] T. C. HANSEN : Physical composition of hardened portland cement paste. *A.C.I. Journal*, 67(24):404–407, 1970.
- [Han86] T. C. HANSEN : Physical structure of hardened cement paste. A classical approach. *Mater. Struct.*, 19(114):423–436, 1986.
- [Lea70] F. M. LEA : *The Chemistry of Cement and Concrete*. Edward Arnold, 1970.
- [MKLBB04] P. MOUNANGA, A. KHELIDJ, A. LOUKILI et V. BAROGHEL-BOUNY : Predicting  $Ca(OH)_2$  content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach. *Cement and Concrete Research*, 34(2):255–265, 2004.
- [MY81] S. MINDESS et J.F. YOUNG : *Concrete*. Prentice Hall, Englewood, 1981.
- [Pap00] V. G. PAPADAKIS : Effect of supplementary cementing materials on concrete resistance against carbonation and chloride ingress. *Cement and Concrete Research*, 30:291–299, 2000.
- [PFV92a] V. G. PAPADAKIS, M. N. FARDIS et C. G. VAYENAS : Effect of composition, environmental factors and cement-lime mortar coating on concrete carbonation. *Materials and Structures*, 25:293–304, 1992.
- [PFV92b] V. G. PAPADAKIS, M. N. FARDIS et C. G. VAYENAS : Hydration and carbonation of pozzolanic cements. *A.C.I. Materials Journal*, 89(2):119–130, 1992.
- [Pla05] G. PLATRET : *Application des techniques d'analyse à l'étude des matériaux utilisés dans les ouvrages d'art*. Thèse d'habilitation à diriger des recherches, Université de Bourgogne, 2005.
- [Pow61] T.C. POWERS : Some aspects of the hydration of portland cement. *J. Port. Cem. Assoc. Res. Dev. Lab.*, (3):47–56, 1961.
- [PVF91] V.G. PAPADAKIS, C.G. VAYENAS et M.N. FARDIS : Physical and chemical characteristics affecting the durability of concrete. *Am. Concr. Inst. Mater. J.*, 88(2):186–196, 1991.
- [Thi05] M. THIERY : *Caractérisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires : méthodes d'obtention de profils, analyse des effets cinétiques et des modifications microstructurales et hydriques et modélisation*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2005. Soutenance prévue : juin 2005.
- [VP03] G. VILLAIN et G. PLATRET : Comparison of two experimental methods to determine carbonation profiles in concrete. In V. M. MALHOTRA, éditeur : 6<sup>th</sup> CAMNET/ACI International Conference on Durability of Concrete, pages 179–194, Thessalonique (Grèce), 2003.