

Modélisation de l'Hydratation des Ciments avec Laitiers : Réactions Chimiques et Cinétique d'Hydratation

Jack Atallah

Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, GeM, UMR 6183, F-44600 Saint Nazaire, France

RESUME

La pénétration des chlorures représente une des causes de dégradation des structures en béton armée, en particulier en milieu marin. L'incorporation de laitier de haut fourneau a démontré une amélioration significative de la durabilité de ces dernières. En vue de prédire par modélisation multi-échelles les propriétés de transport des matériaux cimentaires à base de laitier nécessaires aux modèles de durabilité, une description pertinente des réactions d'hydratation s'avère nécessaire afin d'estimer les fractions volumiques d'hydrates, d'anhydres et de pores. Pour ce faire, un modèle d'hydratation original, basé sur le couplage entre les réactions chimiques et la cinétique d'hydratation a été développé. Ce modèle analytique d'hydratation prend explicitement en compte la substitution de ciment par le laitier. Il est couplé à des modèles cinétiques adaptés décrivant le taux d'hydratation des phases anhydres de la pâte. La combinaison de ces modèles permet une prédiction précise et rapide de l'évolution temporelle des produits d'hydratation, y compris les effets du laitier sur la composition chimique. Le modèle proposé a été validé par de nombreux résultats expérimentaux. Il permet de mieux comprendre et de prédire l'interaction entre la chimie d'hydratation, la cinétique et le développement microstructural. Cette validation facilite l'évaluation des propriétés des matériaux cimentaires contenant du laitier de haut fourneau et fournit des informations essentielles pour améliorer la durabilité des structures en béton.

Mots-clefs : Béton, Ciment, Laitier, Hydratation, Cinétique, Modélisation

I. INTRODUCTION

Le béton demeure l'un des matériaux les plus utilisés dans le monde (Nazari and Sanjayan, 2016), alors que sa production contribue de manière significative aux émissions de CO₂. Pour répondre aux enjeux environnementaux, l'utilisation d'additions en substitution du clinker, telle que le laitier représente une alternative durable et moins impactante que les ciments Portland. En effet, l'intégration de laitier permet de réduire les émissions de CO₂, tout en améliorant la durabilité par une densification de la microstructure. Cet ajout de laitier induit une réduction du coefficient de diffusion des chlorures, ce qui représente un atout pour les structures en béton armé situées en environnement maritime (Sun et al., 2020, El Achrafi, 2024).

Dans le but de prédire la durée de vie de ces structures, une évaluation des propriétés de transport est requise. Ceci nécessite une estimation précise des phases hydratées et de la porosité induite durant la cure des bétons. Ainsi une modélisation pertinente de l'hydratation, combinant les

réactions chimiques, leurs cinétiques et les évolutions microstructurales résultantes est une première étape obligatoire avant de modéliser les propriétés de transport.

Plusieurs études expérimentales, dont (Escalante et al., 2001) et (Bougara et al., 2010), ont montré que les réactions d'hydratation du laitier consomment la portlandite produite par l'hydratation du clinker. (Escalante et al., 2001) ont trouvé que la réactivité du laitier augmentait avec l'augmentation de la température (T), du rapport eau/liant (E/L), et avec la réduction du taux de remplacement du laitier (λ), comme confirmé par le travail récent de (Ali Ahmad et al., 2024). La réactivité du laitier peut varier de manière significative en fonction de son origine, de sa composition chimique et de son traitement. Ainsi, modéliser correctement le processus d'hydratation des ciments avec laitier nécessite la prise en compte des facteurs clés influençant la réactivité du laitier : la composition chimique du clinker et du laitier, leur finesse, T, E/L, λ , les conditions de cure...

De plus, ces réactions d'hydratation sont complexes à décrire en raison de l'influence mutuelle de l'hydratation du clinker sur celle du laitier et inversement. Il n'existe pas de consensus dans la littérature sur les réactions d'hydratation exactes (Brown, 1990; John and Lothenbach, 2023), en particulier en ce qui concerne la composition chimique des produits d'hydratation et leur comportement. Plusieurs modèles numériques basés sur la microstructure ont été proposés (HYMOSTRUCT3D (van Breugel, 1995), CEMHYD3D (Bentz, 2005), μ IC (Bishnoi and Scrivener, 2009)...). Ces modèles offrent une description spatialisée de l'évolution microstructurale, mais restent exigeants en temps de calcul.

Ce travail s'est effectué dans le cadre du projet ANR DEMCOM. Le but de ce projet est de coupler un modèle d'analyse de cycle de vie (ACV) avec un modèle de durabilité. Pour cela il est primordial d'avoir des données d'entrée identiques. À partir de ces données, le modèle d'hydratation permettra de déterminer les phases hydratées, dont les fractions volumiques serviront de paramètres d'entrée pour un modèle multi-échelle visant à prédire les propriétés de transport. Ces dernières constitueront les données d'entrée du modèle de durabilité. Dans cet article on se focalise sur la première brique du projet : l'hydratation des ciments avec différents taux de substitution de laitier. Pour chaîner ces modèles et ensuite les coupler avec l'ACV, les durées d'exécution doivent être limitées, d'où le choix de modèles analytiques dans notre démarche. En l'absence d'un modèle analytique complet intégrant à la fois les phases hydratées et la cinétique d'hydratation dans la littérature, nous avons développé un modèle original répondant à cette exigence.

II MODELE CHIMIQUE D'HYDRATATION : MODELE DE CHEN & BROUWERS

Sur la base d'un benchmark effectué dans (Atallah et al., 2023), investiguant plusieurs modèles d'hydratation, le modèle de Chen & Brouwers (Chen, 2007) est considéré comme approprié car il restitue de manière pertinente les réactions chimiques qui se produisent dans un mélange de laitier et de clinker.

Le modèle analytique de Chen & Brouwers (Chen et al., 2007a, 2007b) repose sur des équations de bilan chimique entre les oxydes du clinker et du laitier, et des produits hydratés, tout en respectant les équilibres stœchiométriques. Les produits d'hydratation dans la pâte de ciment avec laitier proviennent à la fois de l'hydratation du ciment et du laitier ; en supposant que la quantité de portlandite CH produite par l'hydratation du clinker soit disponible pour l'hydratation du laitier.

Avant de décrire le modèle développé, nous donnons quelques définitions : α est le degré d'hydratation du clinker, α_i celui des phases du ciment ($i \in C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF$ ou gypse), γ celui du laitier. Le taux massique de substitution du laitier dans le liant est noté λ . Le degré d'hydratation d'une phase anhydre peut être calculé à l'aide de la formule suivante:

$$\alpha_i = \frac{(m_{anhy_0} - m_{anhy_t})}{m_{anhy_0}} \quad ; \quad \gamma = \frac{(m_{laitier_0} - m_{laitier_t})}{m_{laitier_0}} \quad (1)$$

Où $m_{anhy_0}/m_{laitier_0}$ représente la masse de la phase anhydre/laitier à l'état initial et $m_{anhy_t}/m_{laitier_t}$ celle à un temps t donné. Les propriétés des réactifs et des produits d'hydratation sont données dans (Atallah et al., 2024).

À partir des compositions initiales des oxydes et de leurs proportions dans le mélange, l'hydratation des deux principaux constituants est calculée séparément, puis combinée en tenant compte de l'interaction des produits d'hydratation. La quantité de CH formée par l'hydratation du clinker influence fortement l'hydratation du laitier (Richardson and Groves, 1992). Les résultats donnés par ce modèle ne dépendent pas explicitement du temps, mais des degrés d'hydratation du clinker et du laitier. Ce modèle ne propose pas de modélisation de cinétique de l'hydratation; il doit donc être couplé avec un modèle cinétique d'hydratation.

III MODELISATION DE LA CINETIQUE DE L'HYDRATATION DES CIMENTS AU LAITIER

Les lois cinétiques d'hydratation doivent être intégrées dans le modèle couplé pour décrire l'évolution minéralogique des matériaux cimentaires en fonction du temps. Le modèle d'hydratation du ciment ordinaire de (Tennis and Jennings, 2000) repose sur la loi d'Avrami (Avrami, 1939) pour décrire la cinétique d'hydratation. Merzouki (Merzouki et al., 2013) décrit cette cinétique en trois étapes : 1) la dissolution des anhydrides par une loi linéaire, 2) le développement des hydrates par une loi d'Avrami et 3) le transport des ions par une loi de Knudsen. Selon Biernacki (Biernacki et al., 2002), la loi de Knudsen (Knudsen, 1984) est plus appropriée que celle d'Avrami ou de Jander (Jander, 1927), car elle offre une meilleure description, tant au jeune âge qu'à des périodes plus longues.

Cependant, le taux de dissolution des différents oxydes du laitier a été peu étudié dans la littérature, car expérimentalement, il est difficile de découpler l'hydratation du laitier de l'hydratation du binaire laitier clinker. Partant du principe que le taux de substitution du laitier n'a a priori pas d'effets sur la cinétique d'hydratation du clinker, on peut expérimentalement estimer un degré total d'hydratation par dissolution sélective (Escalante et al., 2001; Lumley et al., 1996), ou par DRX (Hoshino et al., 2006; Kondo et al., 1975). On peut ainsi en déduire le taux d'hydratation du clinker connaissant sa masse pondérée via des formules analytiques ou via des mesures expérimentales sur des formulations équivalentes avec uniquement du ciment Portland.

D'un point de vue purement modélisation analytique, le degré d'hydratation total est découpé en degrés d'hydratation des différentes phases anhydres C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF et laitier. Le degré d'hydratation des quatre phases du clinker peuvent être estimés sur la base de trois processus physico-chimiques successifs : induction, nucléation/ croissance, et diffusion (Bernard et al., 2003).

Quant au degré d'hydratation du laitier, nous adoptons un modèle basé sur une équation modifiée de Knudsen développée dans les travaux de Atallah et al. (Atallah et al., 2024).

Le degré total d'hydratation en fonction du temps peut être calculé en fonction de la composition des phases initiales comme suit :

$$\alpha_{total}(t) = \frac{\sum_i m_i(t_0) \alpha_i(t)}{\sum_i m_i(t_0)} \quad (2)$$

Où $i \in \{C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF, Laitier\}$ et m_i représentent les fractions massiques des phases i à $t=0$. Théoriquement, ce degré total d'hydratation devrait être égal à 1 à la fin des réactions d'hydratation, lorsque le temps t est suffisamment grand et que l'eau est en excès. Expérimentalement, il est prouvé que le ciment au laitier atteint rarement son hydratation complète. Cette hydratation s'arrête à un degré total d'hydratation (2) prédéfini appelé degré d'hydratation ultime α_u . Lin et Meyer ont proposé une équation empirique pour α_u en fonction de la finesse Φ en m^2/Kg et du rapport eau sur liant E/L (Lin and Meyer, 2009) qui est utilisée dans notre travail.

Dans les deux paragraphes suivants sont détaillés les calculs des degrés d'hydratation du ciment Portland (§III.1) et du laitier (§III.2) de façon découplée afin ensuite de calculer via l'équation (2) le degré total d'hydratation.

III.1 MODELE CINETIQUE D'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND (BERNARD ET AL., 2003)

Pour l'hydratation du ciment Portland, nous avons utilisé le modèle de Bernard qui est décrit dans la référence (Bernard et al., 2003). Bernard et al. ont adapté le modèle proposé par Atkins (Atkins, 1994) pour décrire la cinétique d'hydratation des phases du clinker par des lois cinétiques de nucléation et de croissance. Ce modèle prend comme paramètres d'entrées la composition chimique du clinker, le rapport E/L et la température et a été validé pour de cures de courtes durées. Dans la thèse de Atallah (Atallah et al., 2024), le modèle de Bernard a été modifié pour mieux correspondre aux résultats expérimentaux obtenus à long terme.

La Figure 3 compare l'évolution des degrés d'hydratation des quatre phases du clinker obtenues par modélisation avec les données expérimentales fournies par Lothenbach (Lothenbach and Winnefeld, 2006) et Wang (Wang et al., 2010) pour le même rapport eau/ciment qui est de 0.5.

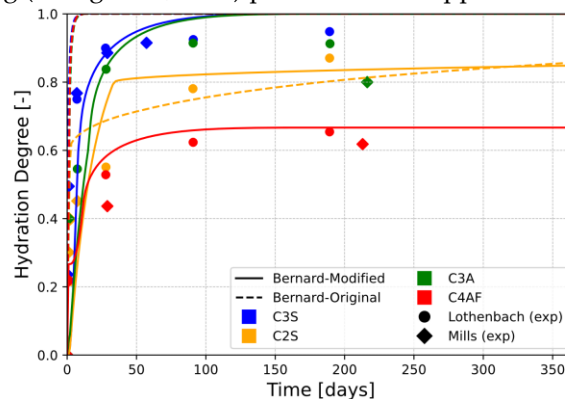


FIGURE 3. Évolution de la cinétique d'hydratation pour les quatre phases principales du clinker : C3S, C2S, C3A et C4AF : comparaison des données modélisées et expérimentales de (Lothenbach and Winnefeld, 2006) et (Wang et al., 2010).

III.2 MODELE CINETIQUE D'HYDRATATION DU LAITIER (ATALLAH ET AL., 2024)

Le taux d'hydratation du laitier est beaucoup plus lent que celui du clinker en raison de la réactivité plus faible du laitier par rapport au ciment (Escalante et al., 2001; Königsberger and Carette, 2020). Il est influencé par plusieurs paramètres, dont le rapport E/L, T, la composition chimique du laitier et du clinker, λ , la finesse Blaine du laitier B_{laitier} , et le taux d'amorphisme dans le laitier p_{reactive} (Rahman et al., 2023; Wang and Yan, 2010).

La modélisation de la cinétique d'hydratation du laitier a fait l'objet d'études antérieures se focalisant souvent sur les durées de cure limitées à 28 jours. De Schutter (De Schutter, 1999) a proposé un modèle de cinétique d'hydratation valable pour le ciment Portland sans et avec laitier pour des cures limitées à 7 jours. Ce modèle nécessite des tests de calorimétrie pour être ajusté. (Wang et al., 2010; Wang and Lee, 2012, 2010) ont développé un modèle de cinétique d'hydratation valable uniquement au très jeune âge (jusqu'à 3 jours) pour un liant à base de laitier. (Merzouki et al., 2013) ont également proposé un modèle de cinétique pour les 6 premiers jours d'hydratation d'un liant contenant du laitier : ce modèle prend en compte les compositions chimiques du ciment et du laitier, leur finesse, la température de cure et le rapport eau/liant. Krstulović et al. (Krstulović and Dabić, 2000) ont proposé un modèle de cinétique d'hydratation basé sur des données mesurées par microcalorimétrie sur des matériaux contenant du clinker et du laitier pour une cure de deux jours.

Pane et al. (Pane and Hansen, 2005) ont également étudié la cinétique d'hydratation d'un liant composé contenant du laitier en utilisant des résultats expérimentaux d'ATG, une analyse thermogravimétrique et une calorimétrie isotherme. Ce modèle utilisé pour évaluer le degré d'hydratation jusqu'à 180 jours nécessite des données expérimentales de calorimétrie pour modéliser l'hydratation. (Wu W., 1988) a étudié la cinétique d'hydratation d'un liant composé contenant du laitier et du ciment Portland à l'aide d'un calorimètre isotherme. Les paramètres de ce modèle nécessitent des résultats expérimentaux pour être ajustés.

Dans le cadre du projet DEMCOM partant sur la durée de vie des ouvrages plus que 50 ans, il était nécessaire de développer un modèle d'hydratation sur le long terme, applicable pour des durées de cure bien supérieures à 28 jours et ne nécessitant pas d'essais de calorimétrie pour son calage. En conséquence, un nouveau modèle de cinétique d'hydratation du laitier a été développé (Atallah et al., 2024). Ce modèle est basé sur l'équation de Knudsen et prend en compte divers paramètres (soit de formulation, soit fournis dans la fiche technique du laitier): le rapport eau/liant (E/L), le taux de substitution du laitier (λ), la température de cure (T), la proportion de laitier réactif (p_{reactive}), la finesse Blaine du laitier (B) et la composition chimique du clinker et du laitier (quantifiée par un paramètre μ , dont le calcul est détaillé dans (Atallah et al., 2024)). Par ailleurs, il se concentre sur les durées longues d'hydratation (10 jours à 3 ans), alors que la plupart des modèles existants ne sont valides qu'au jeune âge.

Le degré d'hydratation du laitier (γ) est :

$$\gamma(t) = \gamma_{\text{reactive}}(t) \times p_{\text{reactive}} \quad (3)$$

où $\gamma_{\text{reactive}}(t) \in [0;1]$ est le degré d'hydratation de la partie réactive du laitier, $p_{\text{reactive}} \in [0;1]$ est la proportion massique du laitier chimiquement réactive donnée dans la fiche technique du laitier.

La cinétique d'hydratation de la partie réactive du laitier $\gamma_{reactive}(t)$ est modélisée par l'équation de Knudsen :

$$\gamma_{reactive}(t) = \frac{(t/\tau)^\kappa}{1 + (t/\tau)^\kappa} \quad (4)$$

où τ est le temps caractéristique de réaction et κ l'exposant de réaction. Ces paramètres sont modélisés comme un produit de fonctions sans dimension C_i^τ et C_i^κ avec $i \in [T, \lambda, E/L, \mu, B]$ correspondant aux variables influençant la cinétique d'hydratation:

$$\tau = \tau_0 \cdot C_T^\tau \cdot C_\lambda^\tau \cdot C_{E/L}^\tau \cdot C_\mu^\tau \cdot C_B^\tau \quad (5)$$

$$\kappa = \kappa_0 \cdot C_{E/L}^\kappa \cdot C_\mu^\kappa \quad (6)$$

Les fonctions sans dimension C_i^τ et C_i^κ dans les équations (9) et (10) sont définies comme suit :

$$C_T^\tau = \exp\left(\frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right) \quad (7)$$

$$C_B^\tau = (B/B_0)^{-1} \quad (8)$$

$$C_\lambda^\tau = \lambda^{a_\lambda} \quad (9)$$

$$C_{E/L}^\tau = (E/L)^{a_e} \quad C_{E/L}^\kappa = (E/L)^{b_e} \quad (10)$$

$$C_\mu^\tau = (1 - \mu)^{a_\mu} \quad C_\mu^\kappa = (1 - \mu)^{b_\mu} \quad (11)$$

où T_0 est une température de référence fixée à 298 K et B_0 une finesse Blaine de référence fixée à 450 m²/kg, E_a représente l'énergie d'activation en J.mol⁻¹, R la constante universelle des gaz parfaits (8.3145 J.mol⁻¹.K⁻¹), T la température en Kelvin et μ l'effet de la composition chimique du laitier.

Les paramètres du modèle sont fournis dans le tableau 1 après ajustement sur une base de données de 239 données expérimentales.

TABLEAU 1. Paramètres du modèle cinétique de l'hydratation du laitier.

Paramètres du modèle					
E_a/R [K]	1491.9	τ_0 [Jour ⁻¹]	0.014	κ_0 [-]	0.077
		a_λ [-]	0.332	b_e [-]	0.635
		a_e [-]	-3.103	b_μ [-]	-1.736
		a_μ [-]	-5.839		

Ce modèle a ensuite été validé sur un ensemble de 42 données expérimentales, confirmant sa fiabilité (Atallah et al., 2024).

Ce modèle englobe un large éventail de formulations et différentes conditions expérimentales correspondantes à l'étendue de la large base de données entreposée dans (Atallah et al., 2024). Ces conditions couvrent des variations étendues de la composition chimique du clinker et du laitier, de la température (de 10 à 50°C), du taux de substitution du laitier (de 0.2 à 0.92), du rapport eau/liant (de 0.3 à 0.8), de la finesse du laitier (de 225 à 561 m²/Kg) et de la réactivité (de 53.5% à 100%). Cette base complète assure la robustesse du modèle qui, associé au modèle d'hydratation du clinker, permettra de reproduire la cinétique d'hydratation des mélanges binaire clinker/laitier.

IV MODELE COUPLE POUR L'HYDRATATION DES CIMENTS AVEC LAITIER

L'utilisation des cinétiques d'hydratation du clinker et du laitier sont donc des entrées du modèle de Chen & Brouwers. Ce modèle permet donc une estimation pertinente de la composition des phases solides aux durées de cure supérieures à 10 jours.

A titre d'exemple nous avons modélisé le ciment avec laitier utilisé pour formuler les bétons du projet ANR DEMCOM. Les paramètres d'entrées du modèle sont: $\lambda = 0.5, E/L = 0.5, T = 25^\circ C$. Les pourcentages massiques des oxides du clinker et du laitier sont présentés dans le tableau 2.

TABLEAU 2. Composition chimique du clinker et laitier utilisé dans DEMCOM.

m_{oxide} (%)	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	B [m ² /Kg]
Clinker	66.4	23.2	3.1	2.24	0.76	2.22	363.5
Laitier	42.3	34.9	10.9	0.5	6.9	0.1	445

Tout d'abord, les taux d'hydratation des différentes phases du clinker sont calculés et présentés Figure 5. Le degré d'hydratation du clinker, du laitier et total sont présentés Figure 6.

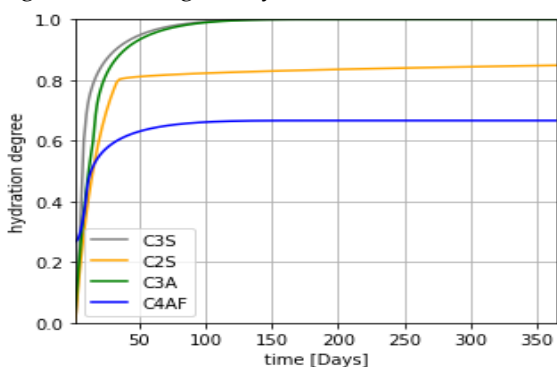


FIGURE 5. Hydratation des phases du clinker selon le modèle modifié de Bernard.

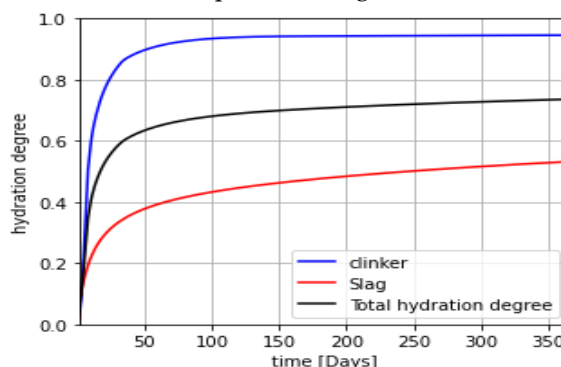


FIGURE 6. Degré d'hydratation du clinker, du laitier et total.

Ces degrés d'hydratation sont intégrés dans le modèle de Chen & Brouwers pour fournir l'évolution des différentes phases en fonction du temps comme montré dans la Figure 7. Cette figure présente le résultat de cette approche de modélisation intégrée qui synthétise plusieurs modèles existants pour prédire l'évolution de la composition du ciment au laitier pour des cures de longue durée.

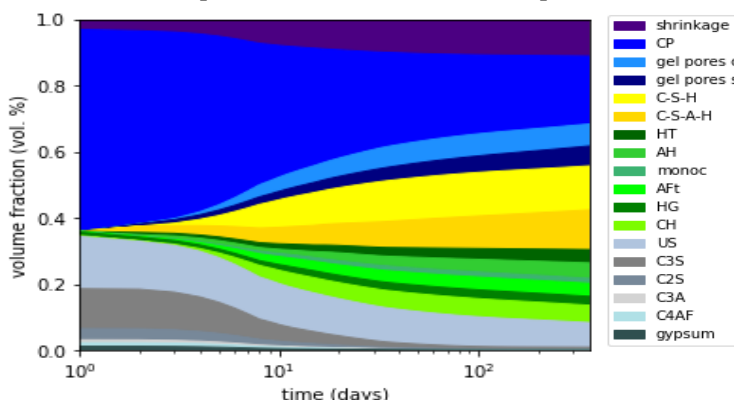


FIGURE 7. Évolution des différentes phases pour la composition utilisée dans le projet DEMCOM.

V VALIDATION ET ANALYSE DU MODELE

Les résultats de ce modèle sont comparés aux quantités de portlandite obtenues par expérimentation, un hydrate clé dans la composition de la pâte hydratée. Cette validation a été réalisée en utilisant les résultats expérimentaux fournis par (Kolani et al., 2012), (Iyoda et Dan, 2007), (Zhang et al., 2016) et (Wang et al., 2010). Selon la Figure 8, l'estimation de la portlandite par le modèle proposé est proche des résultats expérimentaux avec une marge de $\pm 1\%$.

La validation du modèle développé inclut également une comparaison de l'évolution de la fraction massique de portlandite avec les données expérimentales obtenues par ATG de (Ali Ahmad et al., 2024) pour divers taux de substitution du laitier ($\lambda = 0\%$, 30% , 50% et 80%) avec $E/L = 0,5$ et $T = 25^\circ\text{C}$. Les résultats (Figure 9) ont montré une forte corrélation entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux, renforçant ainsi la confiance dans le modèle couplé proposé.

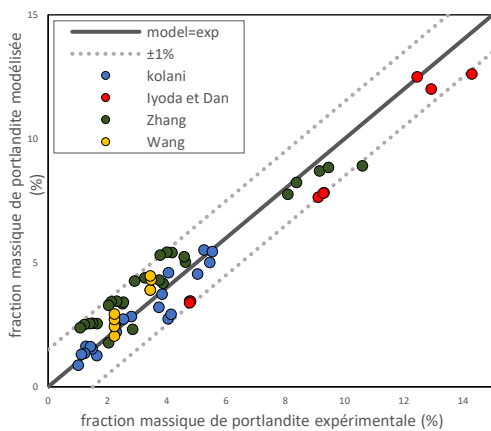


FIGURE 8. Fractions massiques de portlandite modélisées en fonction des données expérimentales fournies par les références citées.

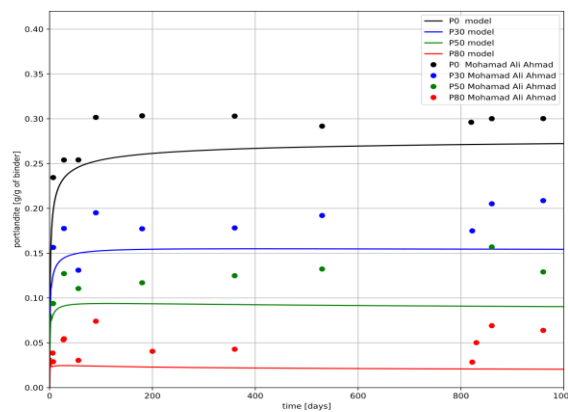


FIGURE 9. Comparaison de l'évolution de la fraction massique de portlandite modélisée et expérimentale (Ali Ahmad et al., 2024).

Une autre validation du modèle consiste à comparer la porosité modélisée avec des données expérimentales obtenues par (Ali Ahmad et al., 2024) à différents âges d'hydratation (7, 28, 56, 90, 180, 270, 360 jours) avec $\lambda = 0, 30\%$, 50% et 80% . Les résultats sont présentés dans la Figure 10. L'analyse de ces résultats montre une bonne concordance entre les valeurs modélisées et expérimentales, confirmant la capacité du modèle à reproduire l'évolution temporelle de la porosité en fonction du taux de substitution du laitier.

La figure 11 représente l'évolution du degré d'hydratation total des mêmes pâtes de ciment que celles des Figures 9 et 10. La comparaison des résultats obtenus par modélisation avec les données expérimentales de (Ali Ahmad et al., 2024) montre que le modèle est fiable avec cependant une surestimation du degré d'hydratation pour un fort taux de substitution du laitier (égal à 0,8).

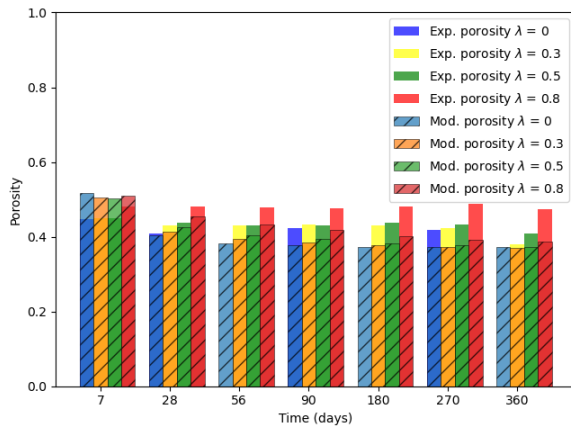


Figure 10. Comparaison de la porosité totale modélisée avec les données expérimentales de (Ali Ahmad et al., 2024), à différents âges d'hydratation et pour différents taux de substitution du laitier.

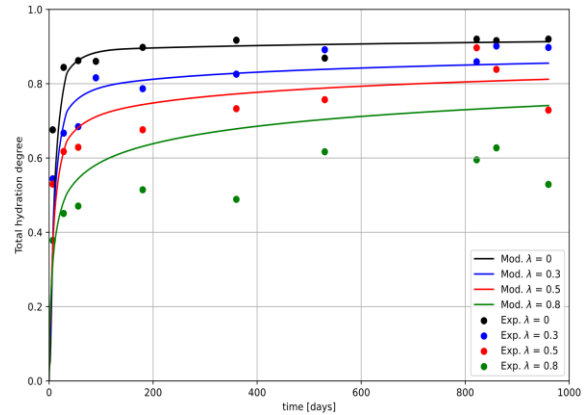


Figure 11. Comparaison de l'évolution du degré d'hydratation total modélisé et expérimental (Ali Ahmad et al., 2024).

VI CONCLUSION

Ce travail propose une analyse approfondie et une validation des théories de modélisation analytique pour l'hydratation des ciments au laitier. Il est basé sur les relations stœchiométriques et les réactions chimiques d'hydratation décrites par (Chen et al., 2007a, 2007b). Le modèle intègre également des approches cinétiques permettant de décrire les vitesses de réaction du laitier et du clinker. Pour l'hydratation du clinker, le modèle proposé par (Bernard et al., 2003) est utilisé. Concernant le laitier, le modèle développé par (Atallah et al., 2024) basé sur l'équation de Knudsen est employé. Le couplage de ces modèles permet une estimation précise et rapide des fractions volumiques des différentes phases présentes dans les pâtes de ciment au laitier. En effet, nous obtenons une bonne estimation des :

- Degrés d'hydratation pour différents rapports E/L et conditions de cure, permettant de quantifier l'évolution des réactions chimiques en fonction du temps.
- Fractions volumiques des phases hydratées en accord avec les résultats expérimentaux.
- Porosité totale essentielle pour l'évaluation des propriétés de transport.

Une compréhension des mécanismes d'évolution des phases minérales au cours de l'hydratation est essentielle pour prédire les propriétés macroscopiques des matériaux cimentaires, comme la diffusion ou la résistivité. Dans une approche intégrée, les fractions volumiques issues du modèle d'hydratation développé ont été utilisées comme entrée d'un modèle multi-échelle de diffusion. Des techniques d'homogénéisation multi-échelles, ont été mise en œuvre dans la thèse de (Atallah, 2024) pour développer des modèles prédictifs permettant de relier les données microstructurales (type et taille des phases solides, porosité, morphologie et les fractions volumiques des phases hydratés) issues de l'hydratation aux performances globales des matériaux. Ces approches permettront de mieux évaluer la durabilité des bétons.

REFERENCES

- Ali Ahmad, M., Ranaivomanana, H., Bonnet, S., Buttin, P., L'Hostis, V., 2024. Contribution to a better understanding of long-term hydration, structuration and mechanical properties of slag based cementitious materials: Experimental and modeling approaches. *CBM* 411.
- Atallah, J., 2024. Multiscale modelling of transport properties for durability assessment of reinforced concrete in marine environment, Ph.D thesis, Nantes University
- Atallah, J., Bignonnet, F., Ranaivomanana, H., Bonnet, S., 2024. An analytical model for the long term slag hydration kinetics in slag blended cement established from a large experimental database. *Construction and Building Materials* 448, 138160.
- Atallah, J., Bignonnet, F., Ranaivomanana, H., Bonnet, S., 2024. Hydration degree of slag in slag blended cement. <https://doi.org/10.57745/Y9VNLO>
- Atallah, J., Ranaivomanana, H., Bignonnet, F., Bonnet, S., 2023. A Benchmarking of Slag Blended Cement Hydration Models, in: *SynerCrete'23*, RILEM Bookseries. Springer Nature Switzerland, Milos Island, Greece, pp. 23–33.
- Atkins PW. *Physical chemistry*. 5th ed.; 1994, n.d.
- Avrami, M., 1939. Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics* 7, 1103–1112. <https://doi.org/10.1063/1.1750380>
- Bentz, D., 2005. CEMHYD3D: A Three-Dimensional Cement Hydration and Microstructure Development Modeling Package: Version 3.0.
- Bernard, O., Ulm, F.-J., Lemarchand, E., 2003. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *CCR* 33.
- Biernacki, J.J., Richardson, J.M., Stutzman, P.E., Bentz, D.P., 2002. Kinetics of Slag Hydration in the Presence of Calcium Hydroxide. *J American Ceramic Society* 85, 2261–2267.
- Bishnoi, S., Scrivener, K.L., 2009. *µic*: A new platform for modelling the hydration of cements. *Cement and Concrete Research* 39, 266–274.
- Bougara, A., Lynsdale, C., Milestone, N.B., 2010. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. *Cement and Concrete Composites* 32, 319–324.
- Brown, P.W., 1990. Early-age cement hydration reactions. *Transportation Research Record*.
- Chen, W., Brouwers, H.J.H., 2007a. The hydration of slag, part 1: reaction models for alkali-activated slag. *J Mater Sci* 42, 428–443. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0873-2>
- Chen, W., Brouwers, H.J.H., 2007b. The hydration of slag, part 2: reaction models for blended cement. *J Mater Sci* 42, 444–464. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0874-1>
- De Schutter, G., 1999. Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement. *Cement and Concrete Research* 29, 143–149.
- El Achrafi, M.K., Villain, G., Bonnet, S., 2024. Surface calibration of electromagnetic properties to simultaneously consider water and chloride contents in concrete both with and without slag. *Construction and Building Materials* 417, 135176
- Escalante, J.I., Gómez, L.Y., Johal, K.K., Mendoza, G., Mancha, H., 2001. Reactivity of blast-furnace slag in Portland cement blends hydrated under different conditions. *CCR* 31.
- Hoshino, S., Yamada, K., Hirao, H., 2006. XRD/Rietveld Analysis of the Hydration and Strength Development of Slag and Limestone Blended Cement. *JACT* 4, 357–367.
- Iyoda, T. and Dan, Y., (2007). “The Effect of temperature on hydration rate of slag in blended cement.” In: *Proceedings of JSCE 333 Committee Symposium*. II59-62. (In Japanese).
- Jander, W., 1927. Reactions in the Solid State at High Temperatures: I. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 163, 130.
- John, E., Lothenbach, B., 2023. Cement hydration mechanisms through time – a review. *Journal of Materials Science* 58, 1–29. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08651-9>
- Knudsen, T., 1984. The dispersion model for hydration of portland cement I. General concepts. *Cement and Concrete Research* 14, 622-630.

- Kolani, B., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., Boutillon, L., Linger, L., 2012. Hydration of slag-blended cements. *Cement and Concrete Composites* 34, 1009–1018.
- Kondo, K., Sawaoka, A., Saito, S., 1975. An Improvement of the Flash X-Ray Diffraction System by Using an Image Intensifier. *Jpn. J. Appl. Phys.* 14, 1585.
- Königsberger, M., Carette, J., 2020. Validated hydration model for slag-blended cement based on calorimetry measurements. *Cement and Concrete Research* 128, 105950.
- Krstulović, R., Dabić, P., 2000. A conceptual model of the cement hydration process. *Cement and Concrete Research* 30, 693–698. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00231-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00231-3)
- Lin, F., Meyer, C., 2009. Hydration kinetics modeling of Portland cement considering the effects of curing temperature and applied pressure. *Cement and Concrete Research* 39, 255–265.
- Lothenbach, B., Winnefeld, F., 2006. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 36, 209–226.
- Lumley, J.S., Gollop, R.S., Moir, G.K., Taylor, H.F.W., 1996. Degrees of reaction of the slag in some blends with Portland cements. *Cement and Concrete Research* 26, 139–151.
- Merzouki, T., Bouasker, M., Mounanga, P., 2013. Contribution to the modeling of hydration and chemical shrinkage of slag-blended cement at early age. *CBM* 44, 368–380.
- Nazari, A., Sanjayan, J.G., 2016. *Handbook of low carbon concrete*. Butterworth-Heinemann.
- Pane, I., Hansen, W., 2005. Investigation of blended cement hydration by isothermal calorimetry and thermal analysis. *Cement and Concrete Research* 35, 1155–1164.
- Rahman, S.M.A., Mahmood, A.H., Shaikh, F.U.A., Sarker, P.K., 2023. Fresh state and hydration properties of high-volume lithium slag cement composites. *Mater Struct* 56, 91.
- Richardson, I.G., Groves, G.W., 1992. Microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *J Mater Sci* 27, 6204–6212.
- Sun, H., Qian, J., Yang, Y., Fan, C., Yue, Y., 2020. Optimization of gypsum and slag contents in blended cement containing slag. *Cement and Concrete Composites* 112, 103674.
- Tennis, P.D., Jennings, H.M., 2000. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research* 30, 855–863.
- van Breugel, K., 1995. Numerical simulation of hydration and microstructural development in hardening cement-based materials (I) theory. *Cement and Concrete Research* 25.
- Wang, Q., Yan, P., 2010. Hydration properties of basic oxygen furnace steel slag. *Construction and Building Materials* 24, 1134–1140. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.12.028>
- Wang, X.-Y., Lee, H.-S., 2012. Modeling of hydration kinetics in cement based materials considering the effects of curing temperature and applied pressure. *CBM* 28, 1–13.
- Wang, X.-Y., Lee, H.-S., 2010. Modeling the hydration of concrete incorporating fly ash or slag. *Cement and Concrete Research* 40, 984–996.
- Wang, X.-Y., Lee, H.-S., Park, K.-B., Kim, J.-J., Golden, J.S., 2010. A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag–cement blends. *Cement and Concrete Composites* 32.
- Wu, W., 1988. Kinetics study on hydration of blast furnace slag cement (in Chinese). *J Chin Ceram Soc.* 1988;16:423–8.
- Zhang, L.-N., Xiao-Yong, W., Koh, K.-T., 2016. A Microstructure Based Strength Model for Slag Blended Concrete with Various Curing Temperatures. *AMSE* 2016, 1–12.