Simulation thermodynamique comme outil de conception.

F. Forest[1 2], S. Aggoun[1], E. Kadri[1], G. De Schutter[2]

[1]*Université de Cergy-Pontoise, L2MGC, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise cedex, France, florent.forest@u-cergy.fr, salima.aggoun@u-cergy.fr, el-hadj.kadri@u-cergy.fr*

[2]*Université de Gand, Magnel Laboratory for Concrete Research, Ghent University, Technologiepark – Zwijnaarde 904, B-9052 Ghent, Belgium ,*
florent.forest@ugent.be, geert.deschutter@ugent.be

RÉSUMÉ.

La simulation thermodynamique commence à s'utiliser dans le domaine des matériaux cimentaires. Cet outil thermodynamique est actuellement employé principalement comme moyen de vérification où d'interpolation de résultats pour des mélanges dont la composition chimique est connue de façon précise. Cependant, les avancées de cette technologie nous laissent penser qu'il est possible de l'utiliser comme outils de conception ou de préformulation permettant d'affiner et d'optimiser les matériaux cimentaires. Nous avons donc tenté à l'aide de la seule composition chimique et du taux d'hydratation de nos matériaux de simuler quatre mélanges cimentaires à base de ciment Portland, de laitier de haut fourneau et de filler calcaire. Nous avons, ensuite comparé les résultats ainsi obtenus à ceux obtenus par l'analyse DRX. Ainsi nous avons constaté que la plupart des mécanismes d'hydratation qui ont lieu dans ces mélanges ont été prédits par le calcul thermodynamique. Néanmoins, les proportions calculées par la simulation ne sont pas toutes en concordance avec ceux obtenus par les résultats DRX.

ABSTRACT.

Thermodynamic modeling is a relatively new technology in cementitious material investigations. It is, currently, mainly used as a control or interpolation tool in order to confirm or refine results from specific mixes that have very detailed chemical composition. However, progress in thermodynamic modeling tool let us believe it could be ready to be used as a design or a pre-screening tool in order to reduce experimental tests and optimize research. We tried to use initial powders chemical compositions and hydration degrees to simulate four mixes composed of ordinary Portland cement, blast furnace slag, and limestone filler. Then, we compared results for thermodynamic simulation to XRD results of pastes It can be seen that most of the hydration mechanisms occurring in our tests mixes can be predicted with thermodynamic calculations. On the other hand, calculated thermodynamic chemical contents were not all in accordance with each hydration product content obtained from an XRD analysis of pastes.

MOTS-CLÉS : *thermodynamique, conception, laitier, filler calcaire, DRX.*

KEY WORDS: *thermodynamic, design, slag, limestone filler, XRD.*

1. Introduction :

L'étude de l'hydratation du ciment Portland est un sujet important, complexe et en perpétuelle évolution. Nos connaissances dans ce domaine ont beaucoup évolué ces dernières années. Si bien que, connaissant la composition initiale d'un ciment il nous est possible d'estimer quels hydrates formés après hydratation [BRO 86][TAY 86][TAY 90].

Par ailleurs, dans un but économique et écologique, la substitution de différentes poudres minérales au ciment Portland s'est, également, énormément développée. L'addition de ces poudres et leurs effets sur l'hydratation du liant cimentaire restent encore l'objectif de nombreuses recherches. Des additions minérales naturelles, comme le filler calcaire et les cendres volcaniques, ou industrielles, comme le laitier de haut fourneau et les cendres volantes, ont été étudiées puis leurs caractéristiques intégrées aux normes cimentaires.

Pour un certain nombre de ces additions, nous connaissons leurs influences sur l'hydratation du ciment et nous pouvons prédire les types d'hydrates qui s'y développent [ASH 09][GUT 90a, 90b]. Ces additions minérales sont classifiées principalement en deux groupes :

- Les additions « réactives », qui réagissent avec le ciment Portland pour former des silicates de calcium hydraté supplémentaire [LAW 05].
- Les additions minérales « inertes », qui agissent principalement sur le squelette granulaire de la pâte de ciment et viennent combler les vides entre les hydrates cimentaires.

Ces deux types d'additions en fonction de leurs finesses peuvent également déclencher le phénomène de nucléation des hydrates cimentaires [LAW 05].

Des études récentes [BON 01][KAK 00][TIK 14] montrent que l'utilisation du filler calcaire, classé comme poudre « inerte », a un effet autre que celui de filler ou de nucléation. En effet, ces études montrent que les carbonates de calcium réagissent avec la phase alumineuse du ciment [BON 01][WEE 11]. Cette réaction s'effectue en remplacement de la formation de monosulfate, créant des carboaluminates de calcium plus volumineux [DAM 11]. Ceci explique l'écart de performance observé entre l'utilisation de filler calcaire et celui d'un filler de quartz.

Etant donné que nous sommes en mesure de prédire quels types d'hydrates vont se former dans un mélange cimentaire, des outils ont été développés afin d'essayer de prédire la proportion de ces hydrates. Une des voies suivies a été de développer, à partir de données expérimentales une solution empirique [CYR 05]. Une seconde approche a été de partir des équations chimiques décrivant l'hydratation du ciment ainsi que son évolution en fonction des principes de la thermodynamique des systèmes chimiques, régis par l'évolution de l'enthalpie libre (aussi connue comme énergie de Gibbs) [DAM 11]. Parmi ces deux approches, l'utilisation de la thermodynamique semble plus intéressante pour optimiser la formulation de la matrice cimentaire.

Cependant, l'outil thermodynamique est principalement utilisé comme moyen de vérification que comme outils de conception. D'après des études récentes, la simulation d'hydratation de pâte de ciment est possible en connaissant la composition initiale du mélange ainsi que le degré d'hydratation de ces composants. Nous allons donc réaliser la simulation de pâte cimentaire, binaire et ternaire, comportant un ciment Portland 52.5N, un laitier de haut fourneau et un filler calcaire. Puis nous comparerons le résultat des simulations thermodynamiques à une analyse DRX réalisé sur ces mêmes mélanges de façon à déterminer la performance et pertinence actuelle des outils thermodynamiques avec une approche de conception.

2. Matériaux et procédés

Pour réaliser cette étude nous avons utilisé trois poudres : un ciment CEM I 52.5N (OPC) un laitier de haut fourneau (S) et un filler calcaire (L). La composition chimique des trois poudres obtenue par spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX) est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 *Composition chimique des poudres utilisées obtenu par SFX*

	OPC (%)	S (%)	L (%)
CaO	62.643	38.142	
SiO_2	20.701	35.824	0.800
Al_2O_3	4.612	12.053	0.170
MgO	2.265	9.366	0.500
SO_3	3.418	1.755	
K_2O	0.959	0.484	
Fe_2O_3	2.581	0.410	0.100
Na_2O	0.204	0.160	
Cl^-	0.015	0.022	0.002
$CaCO_3$	2.602		98.000
L.o. i.	2		

Il existe, dans la littérature plusieurs logiciels utilisant les principes de la thermodynamique pour analyser des mélanges cimentaires. La plupart de ces logiciels se basent sur la résolution non linéaire d'équations chimiques en utilisant des constantes d'équilibre (WATEQ[TRU 73], MINEQL[WES 76], PHREEQE[PAR 80], PHRQPITZ[PAR 88], CHESS[MIN], GEMS[PSI]…) permettant la minimalisation de l'enthalpie libre totale du système correspondant à l'équilibre final de la solution. Une description détaillée du fonctionnement de ces logiciels ainsi que comment ils peuvent être utilisés dans le domaine cimentaire a été réalisée par Damidot [DAM 11]. Concernant notre étude nous avons préalablement comparé les logiciels CHESS et GEMS afin de sélectionner celui le plus adapté à nos besoins. Ainsi, nous avons puis choisi de travailler avec CHESS dont l'utilisation ne requière que la composition chimique initiale du mélange, le rendant donc plus adapté à une approche de conception.

Pour caler les simulations thermodynamiques, nous avons procédé à la simulation de trois mélanges :

- Le mélange « PC » avec 100 % ciment Portland,
- Le mélange « PL » avec 10 % de filler calcaire et 90 % de ciment Portland,
- Le mélange « PB » avec 70 % de laitier de haut fourneau et 30 % de ciment Portland.

Nous avons, ensuite procédé à la simulation d'un mélange ternaire (PBL) avec 10 % de filler calcaire, 60 % de laitier de haut fourneau et 30 % de ciment Portland à l'aide des coefficients déterminés précédemment. Tous les mélanges sont réalisés avec un rapport E/L de 0.4.

Enfin, nous avons comparé les résultats obtenus par la simulation à ceux réalisés expérimentalement dont la quantification d'hydrates a été réalisée par analyse Rietveld de spectre DRX. Les échantillons ont été conservés dans l'eau à une température de 20 °C ± 1 °C jusqu'aux échéances de mesures. Celles-ci ont été réalisées à 1, 3, 7, 28 et 91 jours. [TAN 15].

3. Simulations et discussions

Nous présentons sur la figure 1 la simulation de l'hydratation du mélange PC. Nous constatons que cette simulation thermodynamique montre la formation de mono/hémi carboaluminates ainsi que la présence d'une importante quantité d'ettringite à long terme (91 jours). Cette prédiction est en accord avec la littérature [BON 01]. La formation de mono/hémi carboaluminate se fait au détriment de la formation de mono sulfates. Le mélange ne comportant pas d'additions pouzzolaniques la quantité de portlandite reste croissante dans le temps.

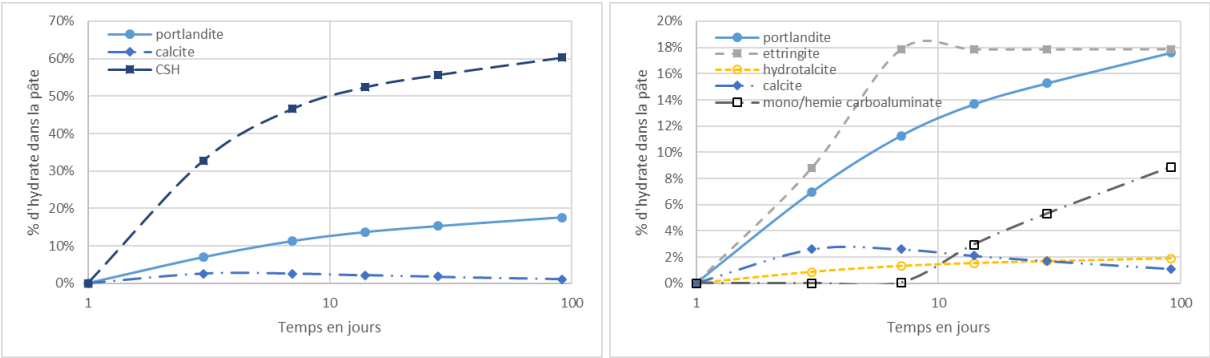

Figure 1 *Simulation thermodynamique du mélange PC*

La figure 2 concerne la simulation du mélange PL. Cette figure permet de constater que l'augmentation de la proportion du filler calcaire dans le mélange a pour effet d'accélérer la formation de CSH au jeune âge. Nous observons que la formation de mono/hémi carboaluminate ne commence qu'a partir de 28 jours alors qu'elle commence à partir de 7 jours dans le mélange PC (figure 1). Ces observations sont en accord avec la littérature [BON 01] et laissent supposer que la simulation thermodynamique de mélanges composés de ciment Portland et de filler calcaire semble possible.

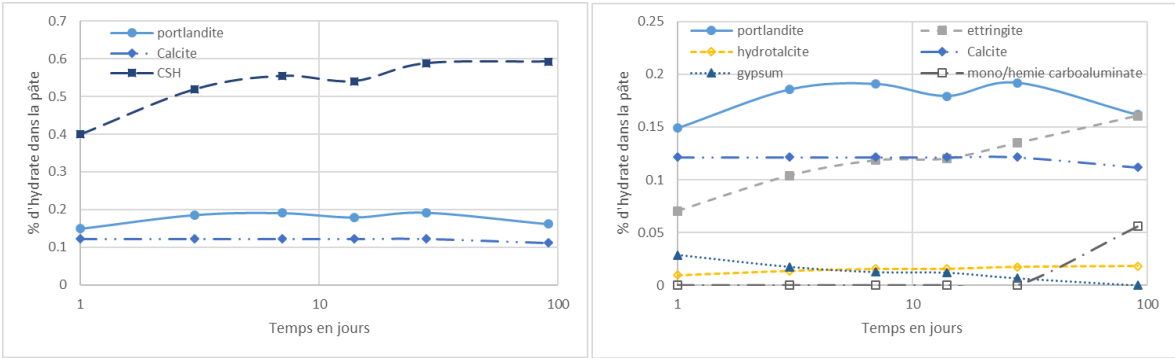

Figure 2 *Simulation thermodynamique du mélange PL*

La figure 3 représente la simulation thermodynamique du mélange à base de 70 % de laitier de haut fourneau. Plusieurs modifications de l'hydratation du ciment Portland sont à observer. Premièrement, la quantité de CSH créée est nettement inférieure à celle créée par le mélange PC et que cette création est plus lente. Nous observons également que la formation de mono/hémi carboaluminates est avancée considérablement. Ceci est dû probablement à une quantité d'aluminate augmentée par la présence de laitier de haut fourneau. Cependant, la formation de mono/hémi carboaluminates est freinée au bout de quelques jours par un manque de calcaire pouvant soutenir la réaction. À partir de 28 jours, nous constatons la formation d'hydroganet au détriment de l'hydrotalcite.

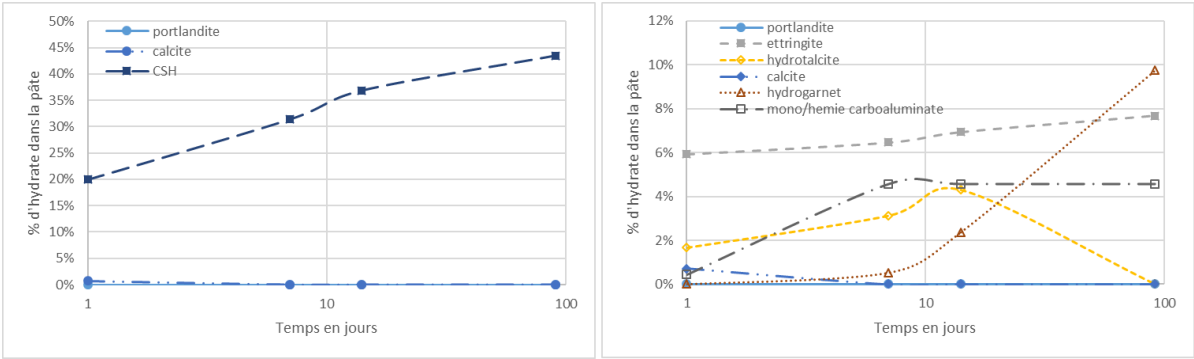

Figure 3 *Simulation thermodynamique du mélange PB*

La figure 4 représente la simulation thermodynamique du mélange ternaire composé de 10 % de filler calcaire, 60 % de laitier de haut fourneau et 30 % de ciment Portland. En comparant cette simulation à celles des

figures 2 et 3, nous pouvons observer une synergie entre le filler calcaire et le laitier de haut fourneau, en plus de celles avec le ciment Portland. En effet, l'accélération de la formation de CSH au jeune âge ainsi que l'augmentation de la proportion de CSH à long terme sont principalement dues à l'effet du filler calcaire sur le ciment. Cependant la formation de mono/hémi carboaluminates au jeune âge (jusqu'à 28 jours) est due à l'interaction filler calcaire — laitier de haut fourneau renforcée après 28 jours par l'interaction filler calcaire – ciment Portland doublant ainsi la quantité de mono/hémi sulfoaluminate dans le mélange. En comparant l'évolution de l'hydrotalcite à celle observée sur la figure 3, nous pouvons conclure que la présence de calcite empêche la formation d'hydroganet.

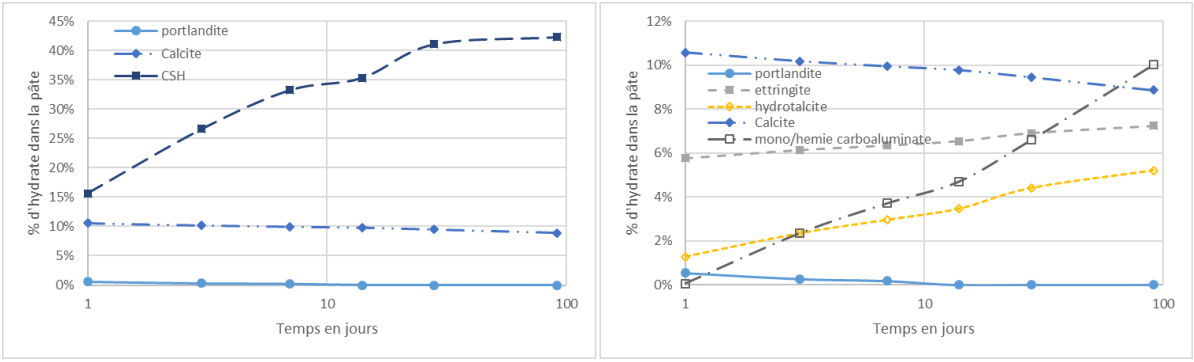

Figure 4 *Simulation thermodynamique du mélange PBL*

À partir des résultats des figures 1 à 4, nous constatons que la simulation thermodynamique est capable de prédire les hydrates formés lors de l'hydratation du ciment Portland en présence de filler calcaire et de laitier de haut fourneau. En effet la présence de calcite dans le mélange PL a pour effet la stabilisation de l'ettringite et la formation de mono/hémi carboaluminates au détriment de la formation de monosulfates. La présence de laitier de haut fourneau dans le mélange PB a pour effet, la consommation de porltandite dans le mélange due à la réaction pouzzolanique, ainsi qu'à la formation d'hydrotalcite due à la présence de magnésium et d'hydroganet (aluminate de calcium faiblement siliceux). Ces résultats nous permettent de dire que la simulation thermodynamique peut prédire les types de phases présentes dans un mélange cimentaire et leur évolution lors du processus d'hydratation. Nous allons dans ce qui suit comparer ces résultats obtenus aux résultats obtenus par DRX [TAN 15] et vérifier la précision des prédictions thermodynamiques.

4. Comparaison entre les résultats thermodynamiques et les résultats expérimentaux

Nous allons aborder, dans un premier temps, la comparaison des résultats obtenus par simulation thermodynamique et ceux obtenus par analyse DRX du mélange de base 100 % ciment Portland (figure 5).

La Figure 5 montre que pour les proportions de CSH, de calcites et de portlandite obtenues par simulation thermodynamique sont très proches de celles obtenues expérimentalement à partir d'analyse DRX. Néanmoins, le taux de portlandite est sous-estimé au jeune âge. Nous pouvons également observer une inconsistance dans les résultats DRX concernant la calcite à 14 et 28 jours. Celle-ci est due soit au protocole expérimental ou un broyage trop intensif de l'échantillon ou encore aux imprécisions d'interprétation du spectre DRX qui peuvent entrainer des erreurs de l'ordre de 1 % à 2 %.

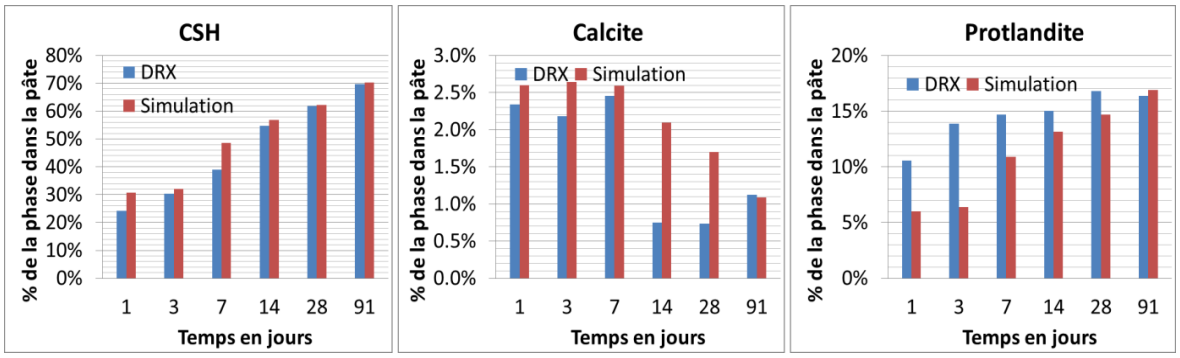

Figure 5 *Comparaison des proportions de CSH, calcite et portlandite obtenues par la simulation thermodynamique et les résultats obtenus par analyse DRX pour le mélange PC*

Intéressons-nous maintenant à l'analyse des phases secondaires (Figure 6). Comme nous l'avons vue précédemment, bien que la simulation thermodynamique soit en accord avec la littérature, notre ciment portland (comportant 2.6 % de filler calcaire) forme, en s'hydratant, des mono/hémi carboaluminates. Cependant, la comparaison de nos deux types de résultats (simulation et étude expérimentale) montre que l'effet d'une telle quantité de calcite est surestimé par la simulation thermodynamique. Nous constatons qu'expérimentalement l'hétérogénéité des mélanges cimentaires fait que les différentes conditions locales d'hydratation engendrent une cohabitation des monosulfates et mono/hémi carboaluminates quand une faible quantité de calcite est présente dans un mélange cimentaire. L'absence de gypse dans la simulation est due au fait qu'il est considéré comme très soluble dans l'eau. L'hétérogénéité des pâtes cimentaires fait qu'il est possible qu'une partie du gypse ne se soit pas dissous dans la pâte. L'absence d'hydrogarnet dans la simulation thermodynamique est due au fait que cette phase n'est pas présente dans la base de données. En effet, l'inclusion d'aluminium dans les gels de CSH est encore mal connue.

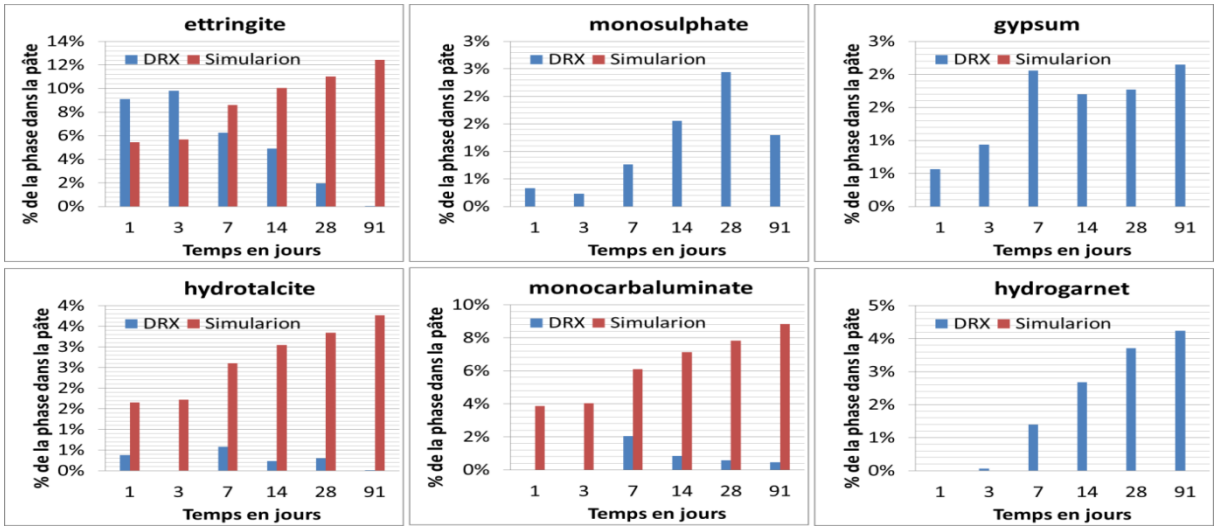

Figure 6 *Comparaison des proportions d'ettringite, monosulfates, gypse, hydrotalcite, monocarboaluminates et hydroganets obtenues par la simulation thermodynamique et les résultats obtenus par l'analyse DRX pour le mélange PC*

Afin de recréer une situation locale où l'effet de la calcite pourrait être nul nous avons forcé la consommation complète de l'ettringite lors de la simulation thermodynamique (voir figure 7). Nous pouvons alors constater que la quantité de monosulphate prédite par la simulation thermodynamique est très approchée de celle obtenue par DRX. Notre hypothèse concernant l'influence d'une faible quantité de calcite sur l'hétérogénéité du mélange serait donc appropriée. Nous pouvons également constater que cette hypothèse met la prédiction d'hydrotalcite, dans la marge d'erreur de l'interprétation des spectres DRX (1 % à 2 %). Nous pouvons en déduire que l'impact d'un faible taux de calcite est restreint par son hétérogénéité.

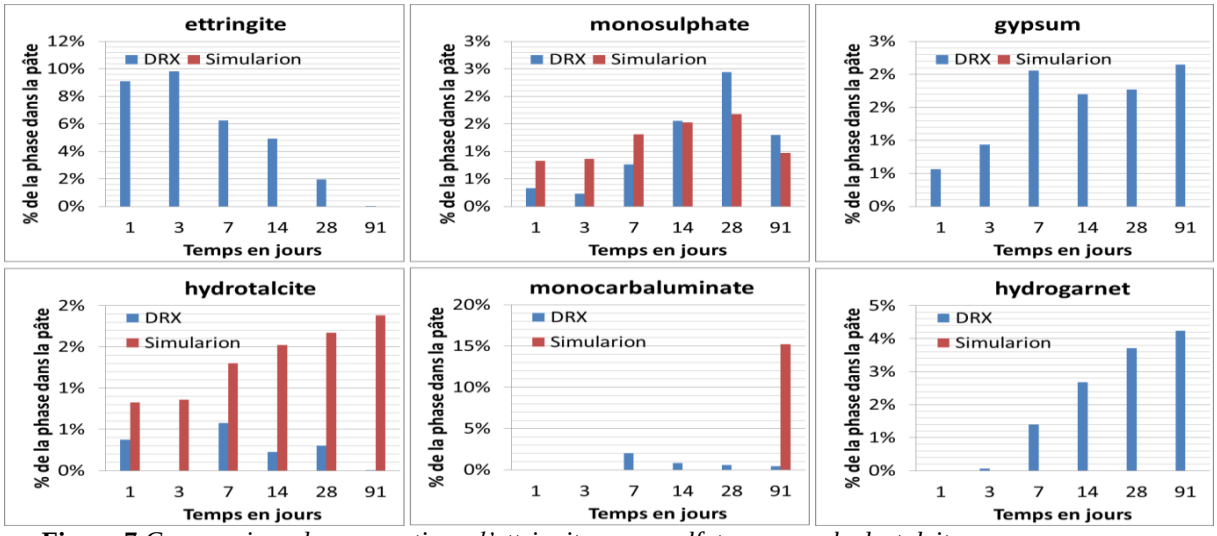

Figure 7 *Comparaison des proportions d'ettringite, monosulfates, gypse, hydrotalcite, monocarboaluminates et hydroganets entre la simulation thermodynamique et les résultats DRX pour le mélange PC en en l'absence de précipitation d'ettringite.*

La simulation thermodynamique utilise une base de données contenant les coefficients d'équilibre « log (K) ». Les valeurs de ces coefficients permettent de définir l'évolution des réactions chimiques.

Nous avons fait varier de façon empirique le coefficient régissant la stabilité de l'ettringite, dans le but de trouver une valeur intermédiaire entre sa dissolution totale et sa formation au détriment des autres réactions. Le tableau 2 montre que les cas où nous aurions pu avoir cette solution intermédiaire (log (K) = 10 à 11) notre outil de calculs thermodynamique n'a pas réussi à modéliser le mélange proposé. En effet la compétition des réactions de formation de monosulfates et de mono/hémi carboaluminates a créé une instabilité du mélange que le logiciel n'a pas pu résoudre.

Tableau 2 *Proportion d'ettringite en % dans la pâte PC en fonction du Log (K) testé empiriquement.*

		DRX (expérimentale)	**Valeurs de Log (K) essayées empiriquement**			
			Valeur initiale (10.052)	(10 à 11)	(11 à 20)	(20 à 45)
Temps en (jours)	1	9.10	0.00	0.00	erreur	0.00
	3	9.82	8.79	8.79	erreur	0.00
	7	6.25	17.84	17.84	erreur	0.00
	14	4.92	17.85	17.84	erreur	0.00
	28	1.96	17.85	17.85	erreur	0.00
	91	0.01	17.86	17.85	erreur	0.00

5. Conclusion

Nous avons effectué la simulation thermodynamique de quatre mélanges cimentaire avec une approche de conception. En se basant sur les compositions initiales des pâtes cimentaires et leur taux d'hydratation, il est possible de prédire le type d'hydrates le plus probable et son évolution dans le temps.

En ce qui concerne la précision de la prédiction, la comparaison des résultats des simulations thermodynamiques avec les résultats de l'analyse DRX des mélanges nous permet de dire que les taux de CSH, de portlandite et de calcite prédits sont précis. Cependant, en ce qui concerne les phases secondaires (monosulfates, mono/hemie carboaluminates…) la simulation thermodynamique donne des résultats mitigés. Il est en effet possible d'observer les différentes réactions qui ont lieu dans les mélanges et leur évolution. Cependant les proportions des phases secondaires prédites ne sont pas précises et le plus souvent privilégiant une réaction par rapport à une autre. Ceci nous permet de dire que l'utilisation de la simulation thermodynamique comme outil de conception pour les phases principales (CSH, portlandite et de calcite) est possible, mais que cette approche est moins précise pour les phases secondaires (portlandite, monosulfates, mono/hemie carboaluminates…).

Ainsi, l'utilisation actuel de la thermodynamique comme outil de vérification ou comme outil permettant d'interpoler des résultats entre des situations spécifiques connues, restent très performantes. Cependant, la complexité du mécanisme d'hydratation des mélanges cimentaires dépendant de facteurs autres que la seule composition chimique du mélange fait que la prédiction de son évolution basée sur les équations d'hydratation n'est pas réalisable. Le besoin de simuler des mélanges de plus en plus complexes, intégrant différentes additions minérales, rend ceux-ci plus hétérogènes. Ce qui nous laisse penser que pour une simulation plus précise l'analyse de plusieurs solutions locales représentatives pourrait améliorer la prédiction.

6. Bibliographie

[ASH 09] Ashraf, M., Naeem Khan, A., Ali, Q., Mirza, J., Goyal, A., Anwar, A. M. Physico-chemical, morphological and thermal analysis for the combined pozzolanic activities of minerals additives. *Construction and Building Materials*., vol. *23*, n° 6, 2009, p. 2207–2213.

[BON 01] Bonavetti, V. L., Rahhal, V. F., Irassar, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. *Cement and Concrete Research*., vol. *31*, n° 6, 2001, p. 853–859.

[BRO 86] Brown, P., Barret, P., Double, D. D., Committees, R. T., Modeling, M., Hydration, O. F., Cement, O. F., Frohnsdorff, G., Johansen, V., Parrot, L. J., Pommersheim, J. M., Regourd, M., Scrivener, K., Taylor, H. F. W. The hydration of tricalcium aluminate and tetracalcium aluminoferrite in the presence of calcium sulfate. *Mater Struct*., vol. *19*, n° 110, 1986, p. 137–147.

[CYR 05] Cyr, M., Lawrence, P., Ringot, E. Mineral admixtures in mortars Quantification of the physical effects of inert materials on short-term hydration. *Cement and Concrete Research*., vol. *35*, n° 4, 2005, p. 719–730.

[DAM 11] Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., Glasser, F. P. Thermodynamics and cement science. *Cement and Concrete Research*., vol. *41*, n° 7, 2011, p. 679–695.

[GUT 90a] Gutteridge, W. A., Dalziel, J. A. Filler cement : The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement : Part 2: Fine hydraulic binders. *Cement and Concrete Research*., vol. *20*, n° 6, 1990a, p. 853–861.

[GUT 90b] Gutteridge, W. A., Dalziel, J. A. Filler cement : The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement : Part I. A Fine Non-hydraulic Filler. *Cement and Concrete Research*., vol. *20*, n ° 5, 1990 b, p. 778–782.

[KAK 00] Kakali, G., Tsivilis, S., Aggeli, E., Bati, M. Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO3. *Cement and Concrete Research*., vol. *30*, n° 7, 2000, p. 1073–1077.

[LAW 05] Lawrence, P., Cyr, M., Ringot, E. Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength. *Cement and Concrete Research*., vol. *35*, n° 6, 2005, p. 1092–1105.

[MIN] Mines ParisTech. logiciel CHESS. (n.d.).

[PAR 80] Parkhurst, D.L., Thorstenson, D.C., Plummer, L.N. PHREEQE – a computer program for geochemical calculations. *U.S. Geological Survey USGS-WRI-80-96*. 1980.

[PAR 88] Plummer, L.N., Parkhurst, D.L., Fleming, G.W., Dunkle, S.A. *PHRQPITZ – a computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. *U.S. Geological Survey*. 1988 (Vol. Water Reso).

[PSI] Paul Sherrer Institut. GEM Software. (n.d.).

[TAN 15] Tan, Z. *Experimental Study and Numerical Simulation of Tube Hydroforming*. 2015. Ghent University.

[TAY 86] TAYLOR, H.F.W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *Journal of the American Ceramic Society*., vol. *69*, n° 6, 1986, p. 464–467.

[TAY 90] Taylor, H. *Cement chemistry : 1st edition*. *ACADEMIC PRESS*. 1990 (1 st edition).

[TIK 14] Tikkanen, J., Cwirzen, A., & Penttala, V. Effects of mineral powders on hydration process and hydration products in normal strength concrete. *Construction and Building Materials*., vol. *72*, 2014, p. 7-14.

[TRU 73] Truesdell, A.H., Jones, B.F. *WATEQ, a Computer Program for Calculating Chemical Equilibria of Natural Waters*. 1973.

[WEE 11] De Weerdt, K., Haha, M. Ben, Le Saout, G., Kjellsen, K. O., Justnes, H., Lothenbach, B. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. *Cement and Concrete Research*., vol. *41*, n° 3, 2011, p. 279–291.

[WES 76] Westall, C., Zachary, J.L., Morel, F.M.M. *MINEQL – a computer program for the calculation of chemical equilibrium compositions of aqueous systems*. 1976.