

Quantification de la quantité de chaleur d'hydratation des ciments composés sous des températures élevées

Toufik BOUBEKEUR^{1,2}, Karim EZZIANE², El.hadj KADR³

1 Centre Universitaire de Tissemsil, BP 182, 38000Tissemsilt (Algerie) E-mail : t_boubekour@yahoo.fr

2 Laboratoire de Géomatériaux Université de Hassiba Benbouali, BP 151,02000 Chlef (Algerie) E-mail : ezzianek@yahoo.fr

3. Laboratoire L2MGC, Université de Cergy Pontoise, France. E-mail : el-hadj.kadri@u-cergy.fr

RÉSUMÉ. *L'étude de la cinétique de la chaleur d'hydratation apparaît comme un passage obligé pour comprendre les phénomènes physico-mécaniques qui contrôlent le comportement des matériaux cimentaires. Cette recherche est basée sur le suivi de l'évolution du degré d'hydratation pour un ciment ordinaire et ceux contenant 10% de calcaire, 20% de pouzzolane ou 30% du laitier sous des températures élevées. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre l'effet de la température de cure sur la cinétique d'hydratation et de comprendre la contribution des additions minérales sur l'amélioration des propriétés des ciments. Un nouveau modèle a été proposé pour la prévision des chaleurs dégagées des ciments composés sous des températures de cure constantes : ce dernier semble très puissant car il donne des coefficients de corrélation très proche de l'unité. Les écarts moyens entre les valeurs mesurées et calculées par le nouveau modèle ne dépasse pas 9, 11, 18, 14 J/g pour le ciment ordinaire et ceux contenant 10% de calcaire, 20% de pouzzolane naturelle et 30% de laitier.*

....

....

....

....

....

ABSTRACT. *The study of the kinetics of the heat of hydration appears as a prerequisite for understanding the physical and mechanical phenomena that control the behavior of cementitious materials. This research is based on monitoring the evolution of the degree of hydration for ordinary cement and those containing 10% limestone powder, Natural pozzolana 20% or 30% of the Blast furnace-slag under high temperatures. The results provide a better understanding of the effect of cure temperature on the kinetics of hydration and let us to understand the contribution of mineral additions on improving the cement properties. A new model was proposed for predicting heat produced by blended cements at constant curing temperatures: the latter offers a wider appreciation of the results, where it gives correlation coefficients very close to unity. The average deviations between the measured and calculated values by the new model does not exceed 9, 11, 18, 14 J/g for ordinary cement and those containing 10% limestone powder, 20% natural pozzolana and 30% Blast furnace-slag.*

....

....

....

....

....

....

....

MOTS-CLÉS : *Chaleur d'hydratation, Prédiction, Température, Additions minérales, Ciment ordinaire, Laitier*

KEY WORDS: *Heat of hydration, Predicting, Temperature, Minerals additions, Ordinary cement, Slag.*

1. Introduction

L'étude de la cinétique de la chaleur d'hydratation apparaît comme un passage obligé pour comprendre les phénomènes physico-mécaniques qui contrôlent le comportement des matériaux cimentaires. L'hydratation commence dès que les différentes phases du ciment entrent en contact avec l'eau de gâchage et s'accompagne d'un dégagement de chaleur ce qui rend l'hydratation du ciment exothermique.

L'élévation de la température contribue à l'accélération de degré d'hydratation des ciments [J M 92, CHAN 94, G. Y 07]. Une étude faite par [MAR 2009], sur l'effet de la température sur l'hydratation de ciment, ils ont constaté une formation de gel de C-S-H et le monosulfoaluminate pour une température d'hydratation de 20 à 60°C.

L'augmentation de la température a un effet sévère dans la microstructure du produit d'hydratation externe, en particulier dans le cas du silicate de calcium hydraté. Regourd et Gautier [REG 80] ont rapporté que le CSH externe formé à 80° C était beaucoup plus fibreux, présentant une morphologie des pâtes hydratées avec des accélérateurs de chlorure de calcium .Richardson [RICH 2004] a fait une comparaison des particules CSH obtenues à des températures de 20 et 80° C et il a trouvé que les particules CSH dans le système à haute température étaient environ la moitié de la taille des particules formant à des températures plus basses.

Cette étude expérimentale est basée sur le suivi de l'évolution du degré d'hydratation pour un ciment ordinaire et ceux contenant 10% de calcaire, 20% de pouzzolane ou 30% du laitier. La chaleur est mesurée avec un calorimètre semi adiabatique posé dans une chambre climatique avec des températures contrôlées de 20, 30, 40 et 50°C. Les résultats obtenus permettent de mieux comprendre l'effet de la température de cure sur la cinétique d'hydratation et de comprendre la contribution des additions minérales sur la modélisation de la chaleur et l'amélioration de la qualité de la pâte.

2. Méthodes et matériau d'essais

2.1 Composition des mortiers

Les essais pour la mesure de la chaleur d'hydratation sont déroulés dans une chambre conditionnée en température constante de 20, 30,40 et 50°C. Les mesures sont programmées durant cinq jours avec des pas de mesure de 30 minutes. Ces mortiers ont été préparés avec une gâchée qui comporte trois parts de sable, une part de ciment et une demie part d'eau. Le tableau 1, donne les valeurs de la finesse pour les différents matériaux utilisés

Tableau 1. *Matériaux utilisés.*

	CEM I	Calcaire	Pouzzolane	Laitier
SSB cm²/g	2950	3200	3100	3150

2.2 Procédure expérimentale

La méthode d'essai passe par les étapes suivantes :

- Réglage de la chambre où on réalise les essais à des températures de 20, 30, 40 et 50 °C
- Préparation de gâchée
- Mettre les boîtes à l'intérieur des calorimètres.
- Prendre les mesures de l'échauffement, ensuite on calcule la chaleur d'hydratation.

2.3 Mesure de la chaleur dégagée

Pour calculer la chaleur dégagée, on doit mesurer l'échauffement de l'éprouvette $\Delta\theta$ et connaître la capacité thermique du calorimètre vide C . La chaleur dégagée est décrite par la chaleur accumulée dans le calorimètre qu'on lui ajoute la chaleur dissipée vers le milieu extérieur. L'expression de la chaleur totale dégagée est donnée par l'expression suivante :

$$q(t) = \frac{C}{m_c} \Delta\theta + \frac{1}{m_c} \int_0^t \alpha \Delta\theta dt \quad [1]$$

Une fois les mesures de l'échauffement faites, on évalue la chaleur d'hydratation en utilisant l'équation 3 et en introduisant les différents paramètres de l'essai.

3. Résultats et discussions

3.1. Cinétique d'hydratation

3.1.1. Influence du type d'ajout utilisé

Le ciment ordinaire se caractérise par une hydratation rapide qui atteint 58% de sa valeur finale à 12 heures d'âge et 90% après 36 heures comme le montre la figure 1. Ceci a des conséquences positives sur la rigidité et des conséquences négatives sur la microstructure qui sera vulnérable à la fissuration précoce si aucune mesure de cure n'est utilisée.

On remarque que le ciment à base de calcaire présente une évolution continue de la chaleur d'hydratation pour atteindre 84% de sa valeur finale pendant le premier jour. Au deuxième jour, elle représente 98% et atteint sa valeur maximale au troisième jour qui avoisine les 99%, ceci qui confirme l'effet positif de cette addition au jeune âge où l'effet de dilution créé par cette addition inerte est rapidement compensé par son activité physique. Au cinquième jour, la chaleur descend de 15 % par rapport à celle du ciment ordinaire ce qui rend l'activité du calcaire limitée à long terme. L'addition du calcaire peut avoir plusieurs effets, comme l'augmentation du taux d'hydratation du ciment qui induit une diminution des pores capillaires, ce qui rend plus difficile la percolation de l'eau [NETO 90].

Le ciment à la pouzzolane naturelle présente moins de chaleur d'hydratation à cause de l'effet de dilution et à la réaction pouzzolanique retardée. La figure 1, montre une évolution de la chaleur dégagée inférieure à celle du ciment sans ajout où ce ciment atteint 79% de sa valeur finale dans 24 heures. Après le deuxième jour, il représente 97 % de sa valeur finale. Au cinquième jour, la chaleur dégagée avoisine 100%. Ces résultats sont conformes à ceux trouvés par Turanli et al. [TUR 2005] où ils ont montré que les ciments composés aux pouzzolanes dégagent une faible chaleur d'hydratation par rapport aux ciments portland, ainsi que

lorsque le dosage en pouzzolane augmente, la chaleur d'hydratation diminue et la quantité de Ca(OH)_2 diminue, due à la réaction pouzzolanique qui consomme la portlandite. Ils ont déclaré que les échantillons de ciment composé contenant la pouzzolane naturelle testés à 7 et 28 jours, ont une faible chaleur d'hydratation mais pour des dosages élevés en pouzzolane cette chaleur augmente. Ce comportement peut être attribué à l'activité pouzzolanique de l'addition.

La présence du laitier donne des dégagements de chaleur inférieurs par rapport à ceux du ciment témoin, cela est dû à son hydraulité latente. Les courbes de la chaleur dégagée présentées sur la figure 1, montrent un dégagement faible pendant le premier jour par rapport à celui du ciment sans ajout (témoin). La valeur de la chaleur dégagée à un jour représente 75% de sa valeur finale. Après trois jours, l'hydraulité latente du laitier contribue à faire augmenter la chaleur d'hydratation qui devient presque identique à celle du ciment ordinaire où elle atteint 97% de sa valeur finale. A long terme, cette chaleur peut dépasser celle d'un ciment ordinaire ce qui coïncide avec les résultats trouvés par Garcia [GAR 99] qui a conclu que la chaleur d'hydratation d'un ciment contenant 60% de laitier dépasse celle du ciment ordinaire.

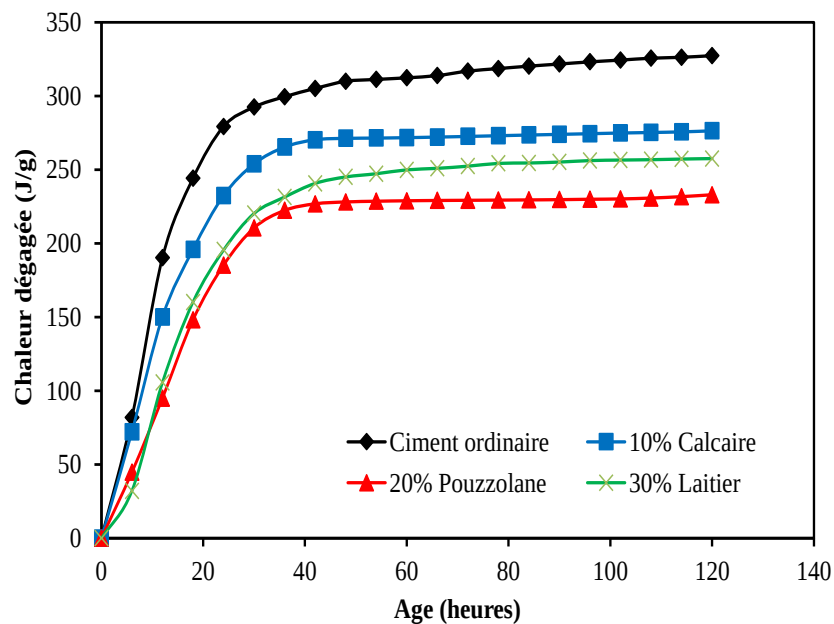


Figure 1. Évolution de la chaleur d'hydratation pour différents types d'ajouts ($T=20^{\circ}\text{C}$).

3.1.2. Influence de la température

Les courbes de chaleur dégagée sont déduites directement de la température mesurée au cœur des éprouvettes lors des essais. La figure 2, montre l'évolution de la chaleur dégagée à douze heures de conservation sous des températures constantes pour les différents types des ciments étudiés. La température de cure possède un effet positif sur le dégagement de chaleur ; sous une température de 50°C , le ciment ordinaire présente les valeurs les plus élevées de la chaleur dégagée qui est de l'ordre de 327 J/g.

D'après les résultats obtenus sur les figures 2 à 5, on remarque que la chaleur dégagée par le ciment au calcaire est plus élevée par rapport à celle des autres ajouts ; elle est de l'ordre 294 J/g suivie par celle du ciment

au laitier qui est 254 J/g et du ciment à la pouzzolane naturelle qui donne 199 J/g. Ce qui confirme l'effet positif du calcaire au jeune âge où l'effet de dilution crée par cette addition inerte est rapidement compensé par son activité physique, contrairement à la pouzzolane et le laitier qui se manifeste tardivement à cause de la réaction pouzzolanique retardée pour la pouzzolane et l'hydraulicité latente du laitier. A 24 heures on remarque sur la figure 3 une augmentation linéaire de la chaleur dégagée avec l'élévation de la température pour tous les mélanges. Des résultats similaires sont observés par Mounanga et al. [MAN 04] où le degré d'hydratation des pâtes de ciment, déduit par l'analyse thermogravimétrique, augmente avec la température de cure.

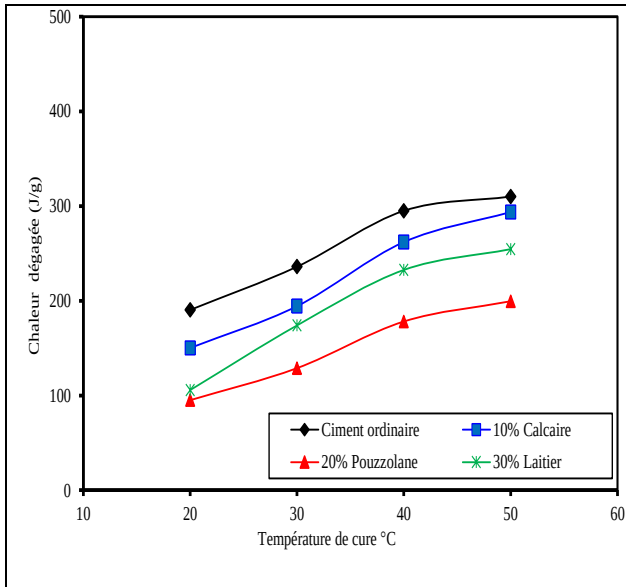


Figure.2 : Evolution de la chaleur d'hydratation pour les différents types d'ajouts à 12 heures.

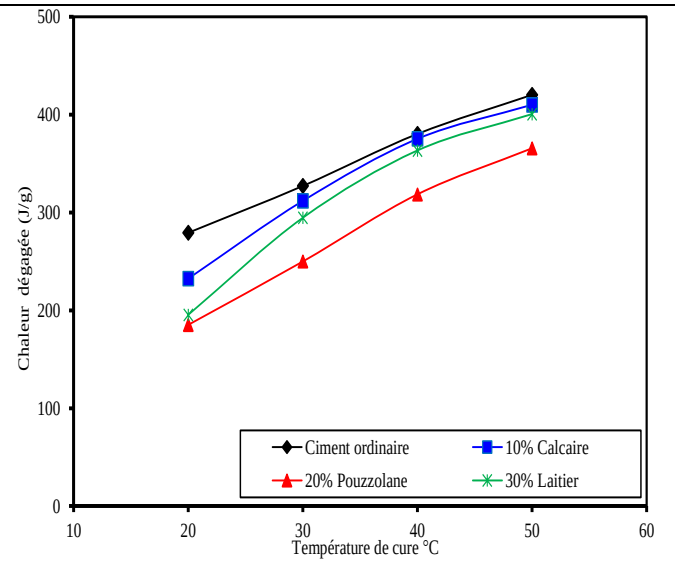


Figure.3 : Evolution de la chaleur d'hydratation pour les différents types d'ajouts à 24 heures

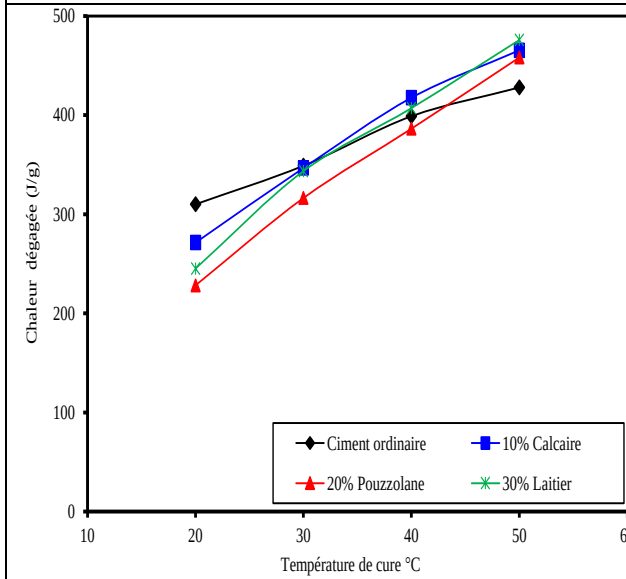


Figure.4 : Evolution de la chaleur d'hydratation pour les différents types d'ajouts à 48 heures

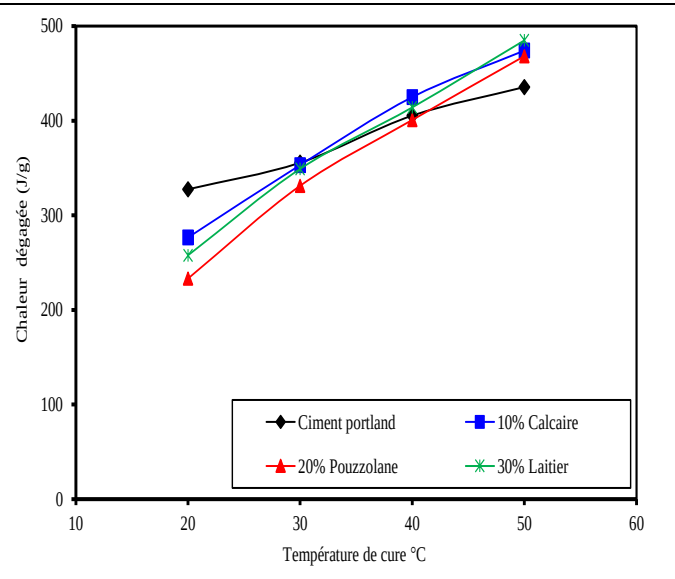


Figure. 5 : L'évolution de la chaleur d'hydratation pour les différents types d'ajouts à 120 heures

On aperçoit sur la figure 4, qu'après le troisième jour d'hydratation et sous une température qui dépasse 40°C, la réaction pouzzolanique de la pouzzolane naturelle et l'hydraulicité du laitier s'enclenchent et engendrent

un dégagement de chaleur très important qui avoisine celui du ciment au calcaire et dépasse celui du ciment ordinaire. D'après la figure 5, on constate qu'à partir de la cinquième journée d'hydratation, l'élévation de la température conduit à un rapprochement des valeurs de dégagement de chaleur quel que soit l'ajout utilisé ; ainsi il apparaît que l'effet de la nature d'ajout disparaît avec l'élévation de la température de cure lorsque cette dernière dépasse 40°C. Selon les résultats illustrés sur les figures 2 à 5, il s'avère que la température de cure accélère l'hydratation des ciments composés qui deviennent plus active et peuvent engendrer des dégagements de chaleurs très importants dépassant, parfois ceux d'un ciment ordinaire. Ce résultat montre l'intérêt que présente l'utilisation des additions minérales en climat chaud. Leur utilisation peut réduire la forte chaleur dégagée par l'hydratation du ciment ordinaire et qui vient s'ajouter à la chaleur naturelle pour nuire à l'état du béton durci.

4. Prévision de la chaleur dégagée par le principe de la maturité

La maturité d'un béton définit son état à un temps donné de son durcissement et prend en compte l'effet couplé de la température et du temps d'hydratation du béton [KADA 00]. Ainsi, deux bétons atteignent des caractéristiques identiques s'ils possèdent la même maturité quelles que soient les conditions de leurs conservations. Ce concept est très important dans le monde du génie civil car il permet de retracer l'évolution des réactions d'hydratation ainsi que les autres propriétés. La maturité peut donc s'exprimer de la manière suivante :

$$M[t, H(T)] = \int T(\tau) d\tau \quad [2]$$

Avec :

- $H(T)$: Histoire de température
- $M[t, H(T)]$: Maturité au temps t pour une histoire de température donnée
- $T(\tau)$: Température absolue au temps τ

On a utilisé le principe de maturité pour prédire le dégagement de chaleur des mortiers à base des ciments composés, conservés sous des températures élevées à partir des mortiers de référence (sans ajout). On a vérifié pour chaque type de ciment conservé sous des températures de cure constantes plusieurs corrélations possibles : c'est le modèle logarithmique obtenu qui présente la solution la plus adéquate. L'équation de prévision de la chaleur dégagée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$Q = a + b \ln(M + k) \quad [3]$$

Avec :

- k : coefficient dépend du type de ciment.
- M : la maturité atteinte à un temps donnée sous une cure donnée
- a et b : représentent les coefficients du modèle logarithmique.

Les coefficients a et b peuvent être exprimés en fonction de la température et de l'âge par les expressions ci-dessous :

$$a = \alpha \times T^n \quad [4]$$

$$b = \beta \times t^m \quad [5]$$

Les coefficients α , β , n , m sont des coefficients obtenus par l'ajustement des résultats expérimentaux des différents mortiers. Le nouveau modèle proposé de prévision de la chaleur dégagée par le principe de la maturité

a été appliqué sur les résultats sous des cures à température constante. Les figures 6 à 9 illustrent les corrélations obtenues entre les valeurs mesurées et celles calculées avec l'utilisation du principe de la maturité. La fiabilité de cette dernière est plus que parfaite où elle atteint des coefficients de corrélation très proches de l'unité avec un rapprochement inférieur à 3%.

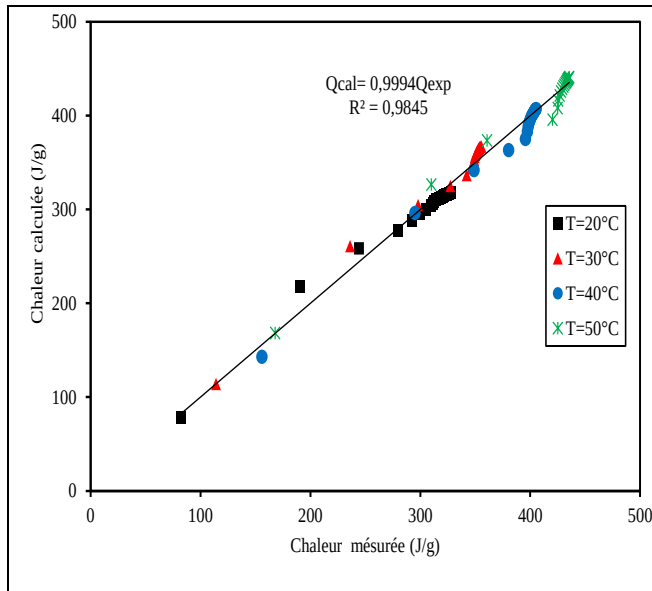


Figure 6 : Relation entre les résistances expérimentales et calculées pour le ciment ordinaire.

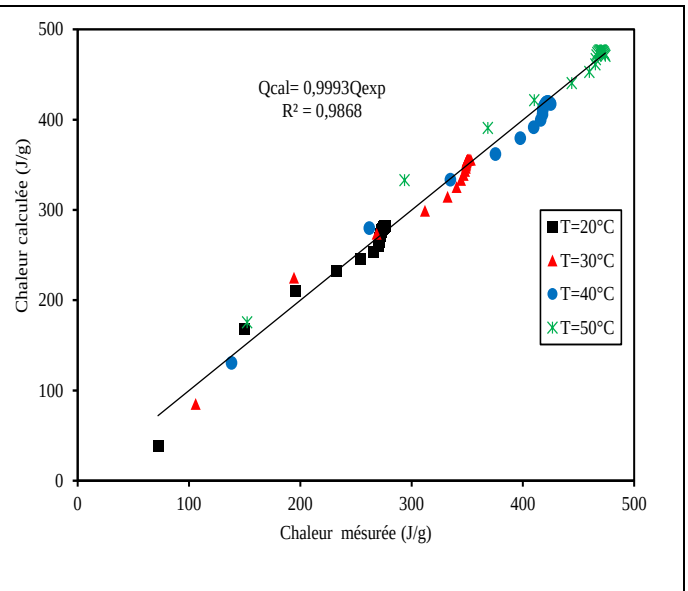


Figure 7 : Relation entre les résistances expérimentales et calculées pour le ciment au calcaire.

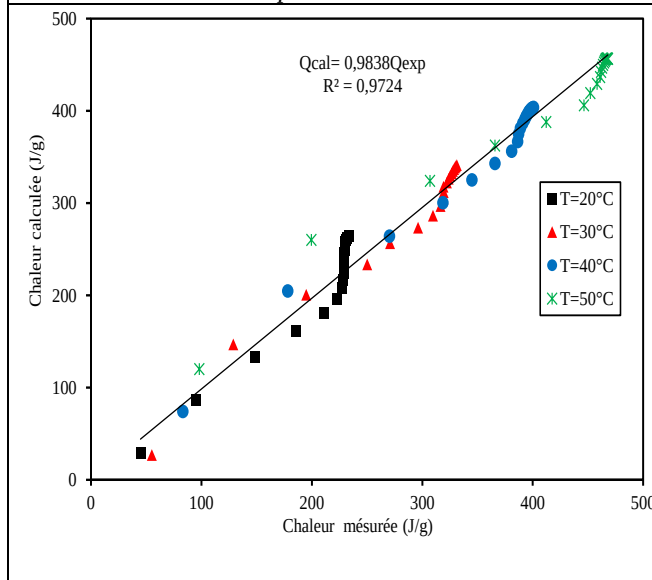


Figure 8 : Relation entre les résistances expérimentales et calculées pour le ciment à la pouzzolane

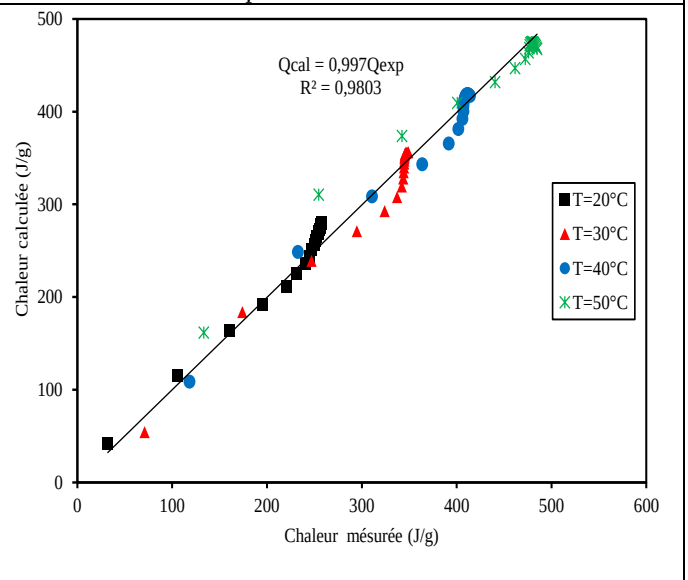


Figure 9 : Relation entre les résistances expérimentales et calculées pour le ciment au laitier.

5. Conclusion

La substitution partielle du clinker par le calcaire dans les ciments contribue à l'évolution de la chaleur d'hydratation tout en restant inférieure à celle du ciment de référence (ciment ordinaire). Les ciments à la pouzzolane naturelle ou au laitier présentent une plus faible chaleur d'hydratation à cause de l'effet de dilution et de la réaction pouzzolanique retardée et l'hydraulicité latente du laitier. Ainsi, une relation permettant d'évaluer la chaleur dégagée en fonction de la maturité a été établie. Les résultats obtenus ont montré que le modèle

proposé offre une fiabilité parfaite car on atteint des coefficients de corrélation très proches de l'unité. Cette proposition attend toujours une validation avec d'autres résultats trouvés par d'autres chercheurs.

6. Bibliographie

- [J M 92] J M. Torrenti, « *La Résistance Du Béton Au Très Jeune Age*, Bull.liaison Labo. P. et Ch 179.-mai-juin 1992, pp 31-41.
- [CHAN 94] G. Chanvillard, d'aloia L, «*Prévision de la Résistance en Compression au Jeune Age du Béton Application de la Méthode du Temps Equivalent*» .Bull. Liaison Labo.P.et Ch 193-sept-oct. 1994, pp39-51.
- [G. Y 07] G. Ye , X. Liuc, G. De Schuttera, A-M. Poppea, L.Taerwea. « *Influence of limestone powder used as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes*». *Cement & Concrete Composites* 29 (2007) 94–102.
- [MAR 2009] Martínez-Ramírez S, M. Frías. «*The effect of curing temperature on white cement hydration* ». *Construction and Building Materials* 23 (2009) 1344–1348.
- [REG 80] Regourd M, Gauthier E. «*Comportement des ciments soumis au durcissement accéléré* ». *Béton* 1980;387:83–96.
- [RICH 2004] Richardson IG. «*Tobermorite/jennite – and tobermorite/calcium hydroxide- based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, b-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blastfurnace slag, metakaolin, or silica fume*». *Cem Conc Res* 2004; 34:1733–77.
- [NETO 90] Neto C.S., Campitelli V.C., «*The influence of limestone additions on the rheological properties and water retention value of Portland cement slurries, tire de carbonate additions to cement*», Klieger P. and Hooton D. Editeurs, 1990, STP 1064, ASTM. 24p
- [TUR 2005] Turanli L., UZal B., Bektas F., «*Effect of large amounts of natural pozzolan addition on properties of blended cements*». *Cement and concrete research*, Vol. 35, 2005, pp.1106-1111.
- [GAR 99] Garcia B.S., «*Retrait au jeune âge du béton : Développement d'une méthode expérimentale et contribution à l'analyse physique du retrait endogène*». PhD Thesis, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1999, 233p
- [MAN 04] Mounanga P., Khelidj A., Loukili A., Baroghel-Bouny V., «*Predicting Ca (OH)₂ content and chemical shrinkage of hydrating cement pastes using analytical approach*». *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, 2004, pp.255-265.
- [KADA 00] Kada-Benameur, H., Wirquin, E., Duthoit B., «*Determination of apparent activation energy of concrete by isothermal calorimetry*». *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, 2000, pp.301-305.