



Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne



UNIVERSITE DE BOURGOGNE

U.F.R Sciences et Techniques

Ecole Doctorale CARNOT

THÈSE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Bourgogne

Discipline : Sciences

Spécialité : Chimie-Physique

par

M. Farid BEGARIN

Le 22 Novembre 2012 à 10h - Amphithéâtre Alexis STEINBRUNN (ESIREM)

ETUDE DE PARAMETRES ENDOGENES ET EXOGENES AU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE INFLUENÇANT L'HYDRATATION DE SA PHASE PRINCIPALE : LE SILICATE TRICALCIQUE

Directeur de thèse : **M. André NONAT**

Co-encadrante : **Mme Sandrine GAUFFINET**

Jury :

M. Denis DAMIDOT	Professeur, Ecole des Mines de Douai (Rapporteur)
M. Henri VAN DAMME	Professeur, ESPCI ParisTech (Rapporteur)
Mme Sylvie BOURGEOIS	Directeur de Recherche, CNRS (Présidente du Jury)
M. André NONAT	Directeur de Recherche, CNRS (Directeur de thèse)
Mme Sandrine GAUFFINET	Professeur, Université de Bourgogne (Co-encadrante)
M. Luc NICOLEAU	Ingénieur de recherche, BASF

© Copyright 2012 F. BEGARIN

*A ma famille et
A tous ceux qui m'ont soutenu et supporté*

Merci !!!

Et comme on dit en Gwadeloup :

***“CHAK BOUGO HALE SON KAL
É
BOUGO KI VEYE KO-AY VIN' GWO BOUGO”***

Résumé :

Ce travail consacré à l'étude des différents paramètres influençant l'hydratation de la phase silicate principale du Ciment Portland Ordinaire (OPC) a été réalisé au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet « Crystal Growth Control » initié par BASF dans le but de contrôler et de prévoir le mieux possible l'hydratation du Ciment Portland Ordinaire.

La dissolution de l'alite, comme celle du C_3S pur, est rapide dans l'eau pure. La vitesse diminue avec l'écart à l'équilibre et la concentration en ions aluminates en solution. On observe également une adsorption sur la surface de l'alite de l'aluminium libéré par la dissolution.

La germination et la croissance des C-S-H a été étudié d'une part, en présence d'aluminates en solution et d'autre part en présence de sels inorganiques connus pour être des accélérateurs de l'hydratation du ciment Portland Ordinaire. La présence d'aluminium ne modifie pas la germination initiale des C-S-H mais semble participer directement à l'origine de la période dormante du ciment.

L'hydratation du C_3S dans des solutions salines conduit à former pendant la germination initiale d'autant plus de C-S-H que la solution est concentrée. De plus la morphologie des germes est modifiée. Chaque germe doit contenir plus de matière en occupant moins de surface. La simulation de l'ensemble de la courbe d'avancement de l'hydratation observée dans les solutions de sels de nitrates et d'halogénures de calcium, sodium et potassium à l'aide du modèle de croissance par agrégation de particules cubiques confirme l'anisotropie au cours de la croissance des germes. La vitesse de croissance des C-S-H perpendiculairement à la surface des grains augmente avec la concentration et l'effet est très dépendant de la nature de l'anion. Ce comportement est à rapprocher des séries d'Hofmeister.

Mots clés : Ciment Portland Ordinaire, Silicate tricalcique, Alite, Dissolution, Croissance C-S-H, Aluminium, Hydratation, Sels inorganiques, Cinétique

Abstract :

This work devoted to study various parameters influencing hydration of silicate phase main Ordinary Portland Cement (OPC) was performed at the Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB). This study is part of the project "Crystal Growth Control" initiated by BASF in order to monitor and provide the best as possible the hydration of Ordinary Portland Cement.

The dissolution of alite, like the pure C_3S one, is fast in pure water. Speed decreases with deviation from equilibrium and the concentration of aluminates ions in solution. There is also an adsorption on the surface of the aluminum which is into the alite and released by dissolution.

Germination and growth of C-S-H has been studied on the one hand, in the presence of aluminates ions within the solution and the other, in the presence of inorganic salts known to be accelerators of Ordinary Portland cement hydration. The presence of aluminum does not alter the initial germination of C-S-H but seems directly involved in the origin of the dormant period of cement.

The hydration of C_3S in salt solutions leads to the formation during the initial germination even more C-S-H that the solution is concentrated. In addition, the morphology of seeds is modified. Each seed must contain more material occupying less space. Simulation of the entire hydration progress curve observed in solutions of salts of nitrates and halides of calcium, sodium and potassium with the growth model based on the cubic particles aggregation confirms the anisotropy in the growth of seeds. The C-S-H perpendicular growth rate to the surface of the grains increases with the salt concentration and the effect is very dependent on the nature of the anion. This behavior is closer to the Hofmeister series.

Key words : Ordinary Portland cement, Tricalcium silicate, Alite, Dissolution, C-S-H Growth, Aluminium, Hydration, Inorganic salts, Kinetics

Table des matières :

INTRODUCTION.....	22
PARTIE I : - GENERALITES SUR L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE ET DE SA PRINCIPALE PHASE SILICATE -.....	28
I. L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE ET DE SES PHASES SILICATES.....	30
I. A- EVOLUTION TEMPORELLE DE L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE.....	30
I. B- L'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE VUE A TRAVERS L'HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE.....	32
<i>I. B- 1) Les réactions mises en jeu au cours de l'hydratation du silicate tricalcique.....</i>	<i>32</i>
a) Dissolution du silicate tricalcique.....	32
b) Précipitation des hydrosilicates de calcium.....	33
c) Précipitation de la portlandite.....	35
<i>I. B- 2) Evolution cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique.....</i>	<i>36</i>
a) Evolution calorimétrique.....	36
b) Evolution conductimétrique.....	37
c) Modèles de précipitation des hydrates et simulation des courbes expérimentales.....	39
<i>I. B- 3) Paramètres contrôlant la période initiale de l'hydratation du C₃S.....</i>	<i>45</i>
a) Paramètres agissant sur la dissolution du C ₃ S.....	45
b) Paramètres agissant sur la germination des C-S-H.....	49
<i>I. B- 4) Paramètres contrôlant la seconde période de l'hydratation du C₃S.....</i>	<i>56</i>
<i>I. B- 5) Evolution cinétique de l'hydratation du C₃S et du ciment Portland Ordinaire.....</i>	<i>61</i>
II. OBJECTIFS ET METHODE.....	63
PARTIE II : - EFFETS DE L'ALUMINIUM SUR LA DISSOLUTION DE LA PRINCIPALE PHASE SILICATE DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE -.....	67
I. EFFETS DE L'ALUMINIUM INCLUS DANS LA STRUCTURE DU SILICATE TRICALCIQUE SUR SA DISSOLUTION.....	70
I. A- EVOLUTION DES CHEMINS CINETIQUES ASSOCIES AUX DISSOLUTIONS DE L'ALITE DANS L'EAU.....	72
I. B- EVOLUTION TEMPORELLE DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE ET DU SILICATE TRICALCIQUE.....	78
I. C- BILAN DES EFFETS DE L'ALUMINIUM INCLUS DANS LA STRUCTURE DU SILICATE TRICALCIQUE SUR SA DISSOLUTION.....	80
II. EFFETS DES IONS ALUMINATES PRESENTS EN SOLUTION SUR LA DISSOLUTION DU SILICATE TRICALCIQUE.....	82
II. A- DISSOLUTION DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS CONTENANT DES IONS CALCIUM ET ALUMINATES.....	82
<i>II. A- 1) Evolution des concentrations des espèces ioniques en solution au cours des dissolutions de C₃S dans les solutions d'ions calcium et d'ions aluminates.....</i>	<i>83</i>
<i>II. A- 2) Etats de saturation des solutions par rapport aux hydrates susceptibles de précipiter au cours des dissolutions de C₃S dans des solutions contenant initialement des ions calcium et des ions aluminates....</i>	<i>90</i>
a) Solution sous-saturée par rapport à la gibbsite.....	90
b) Solutions sursaturées par rapport à la Gibbsite.....	92
II. B- BILAN SUR LA DISSOLUTION DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES D'IONS CALCIUM ET ALUMINATES.....	95
III. CONCLUSION SUR LES EFFETS DES ALUMINATES SUR LA DISSOLUTION DES PHASES SILICATES DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE.....	97
PARTIE III : - EFFETS DE L'ALUMINIUM SUR LA PRECIPITATION DES HYDROSILICATES DE CALCIUM -.....	99
I. EFFETS DES ALUMINATES INCLUS DANS LA STRUCTURE DU SILICATE TRICALCIQUE SUR LA PRECIPITATION DES HYDROSILICATES DE CALCIUM.....	101

I. A- EVOLUTION DES CONCENTRATIONS DES ESPECES IONIQUES AU COURS DE L'HYDRATATION DE L'ALITE ET DU C ₃ S DANS L'EAU	101
I. B- BILAN DES EFFETS DES ALUMINATES INCLUS DANS LA STRUCTURE DU SILICATE TRICALCIQUE SUR LA PRECIPITATION DES HYDROSILICATES DE CALCIUM.....	105
II. EFFETS DES ALUMINATES PRESENTS EN SOLUTION SUR LA PRECIPITATION DES HYDROSILICATES DE CALCIUM.....	107
II. A- EVOLUTION TEMPORELLE DE L'AVANCEMENT AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS CONTENANT DES IONS ALUMINATES	107
II. B- EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINIUM AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS CONTENANT DES IONS ALUMINATES	109
III. PARTICIPATION DE L'ALUMINIUM A LA GERMINATION DES HYDRATES ET RETARD A L'ACCELERATION DE L'HYDRATATION.	118
IV. CONCLUSIONS SUR L'INFLUENCE DE L'ALUMINIUM SUR LA GERMINATION DES HYDRATES ET LE RETARD A L'ACCELERATION DE L'HYDRATATION.	122
PARTIE IV : - EFFETS DES SELS INORGANIQUES SUR L'HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE -.....	124
I. HYDRATATION DANS DES SOLUTIONS SALINES DE C₃S PREHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM : INFLUENCE DES SELS SUR LA CROISSANCE.	128
I.A PROTOCOLE.....	128
<i>I.A-1) La préhydratation.....</i>	<i>128</i>
<i>I.A-2) L'hydratation en pâte.....</i>	<i>131</i>
I.B RESULTATS EXPERIMENTAUX ET SIMULATIONS.....	133
<i>I.B-1) Résultats expérimentaux : Courbes calorimétriques et courbes expérimentales d'avancement</i>	<i>133</i>
<i>I.B-1) Simulations : Evolutions des paramètres ajustables</i>	<i>144</i>
a) Vitesse parallèle.....	144
b) Vitesse perpendiculaire.....	145
c) Perméabilité	146
I.C BILAN.....	148
II. HYDRATATION DE C₃S PREHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES DE SELS : INFLUENCE DE LA PRESENCE DES SELS LORS DE LA GERMINATION DES C-S-H SUR LEUR CROISSANCE.	150
II.A EFFET DE LA NATURE ET DE LA CONCENTRATION EN SEL SUR LA QUANTITE DE C-S-H FORMES LORS DES TRENTE PREMIERES MINUTES D'HYDRATATION	150
<i>II.A-1) Protocole.....</i>	<i>150</i>
<i>II.A-2) Résultats expérimentaux</i>	<i>151</i>
II.B HYDRATATION DANS UNE SOLUTION D'EAUX DE CHAUX SATUREE DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES DE SELS : EFFET DU MILIEU DE GERMINATION SUR LA VITESSE D'HYDRATATION	152
<i>II.B-1) Protocole.....</i>	<i>152</i>
<i>II.B-2) Résultats expérimentaux : Courbes calorimétriques</i>	<i>152</i>
<i>II.B-3) Simulations</i>	<i>156</i>
a) Nombre de particules initiales.....	156
b) Les paramètres de croissance.....	156
c) L'évolution des paramètres ajustés	162
II.C BILAN	164
III. HYDRATATION DE C₃S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES DE SELS : INFLUENCE DES SELS LORS DE L'HYDRATATION DU C₃S.....	165
III.A PROTOCOLE ET COURBES CALORIMETRIQUES	165
III.B SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT	169

a) Nombre de particules initiales.....	175
b) Vitesse perpendiculaire.....	176
c) Perméabilité.....	178
III.C BILAN.....	179
IV. DISCUSSION :	181
IV.A EFFET DES ELECTROLYTES SUR LA SOLUBILITE DE LA PORTLANDITE : CONSEQUENCES SUR LES PARAMETRES DE CROISSANCE DES C-S-H.....	182
<i>IV.A-1) Protocole de préparation des solutions salines saturées en chaux.....</i>	<i>182</i>
<i>IV.A-2) Résultats.....</i>	<i>183</i>
a) Solubilité de la Portlandite dans des solutions de NaNO ₃ , NaCl, KNO ₃ et KCl.....	183
b) Solubilité de la portlandite dans des solutions de Ca(NO ₃) ₂ , de CaCl ₂ et CaBr ₂	186
IV.B DISCUSSION.....	188
<i>IV.B-1) Comportement des vitesses de croissance des C-S-H.....</i>	<i>188</i>
a) Vitesse de croissance parallèle des C-S-H.....	188
b) Vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H.....	188
IV.C INFLUENCE DE LA PREHYDRATATION.....	192
a) Adsorption de CaCl ₂ à la surface des C-S-H.....	192
b) Cas des sels alcalins.....	192
CONCLUSION.....	196
ANNEXES	201
MATERIELS UTILISES	203
I. LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES :.....	203
II. LES PHASES SOLIDES ANHYDRES ET HYDRATEES :.....	208
DONNEES EXPERIMENTALES	211
BIBLIOGRAPHIE.....	217

Liste des figures :

FIGURE 1 : SCHEMA DE CONFECTION D'UN CIMENT PORTLAND ORDINAIRE.	25
FIGURE 2 : EVOLUTION SCHEMATIQUE DE L'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION EN PATE DU CIMENT PORTLAND ORDINAIRE EN FONCTION DU TEMPS.	31
FIGURE 3 : MECANISME DE DISSOLUTION DE LA SURFACE DU SILICATE TRICALCIQUE PROPOSE PAR BARRET ¹³	33
FIGURE 4 : DIAGRAMME CHAUX-SILICE MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S DANS L'EAU. LA COURBE S REPRESENTE LA COURBE DE SOLUBILITE DES C-S-H, LA COURBE C REPRESENTE LE « CHEMIN CINETIQUE » DECRIT PAR BARRET ¹⁷ ET LA COURBE I REPRESENTE LA COURBE DE SURSATURATION MAXIMALE PAR RAPPORT AUX C-S-H.....	35
FIGURE 5 : PRESENTATION DES COURBES DE FLUX THERMIQUE ET D'AVANCEMENT REACTIONNEL D'UNE HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE DANS L'EAU A L/S = 0,5 SUR LAQUELLE SONT REPERTORIEES LES DIFFERENTES PERIODES DE L'HYDRATATION.	37
FIGURE 6 : EVOLUTION DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE D'UNE SUSPENSION DE SILICATE TRICALCIQUE HYDRATEE DANS L'EAU A L/S = 50.	38
FIGURE 7 : SCHEMA DE L'ECHANTILLONNAGE D'UNE SURFACE SPHERIQUE EN UTILISANT L'ECHANTILLONNAGE ALEATOIRE PAR POINTS'. (DONNEES BISHNOI, S.)	40
FIGURE 8 : SCHEMATISATION DU MODELE DE CROISSANCE PAR AGREGATION DE PARTICULES IDENTIQUES PARALLELEMENT ET PERPENDICULAIREMENT A LA SURFACE DES GRAINS ¹⁴	42
FIGURE 9 : LE MODELE EST BASE SUR LA CROISSANCE ANISOTROPE DES GERMES DE C-S-H A LA SURFACE DES GRAINS DE C ₃ S. TANT QUE LES ILOTS DE CROISSANCE NE COALESCENT PAS LA VITESSE EST UNIQUEMENT CONTROLEE PAR LA CROISSANCE DES GERMES. CECI EST DECRIT PAR LA COURBE EN TRAIT PLEIN. MAIS QUAND LA SURFACE DEVIENT DE PLUS EN PLUS RECOUVERTE PAR LES HYDRATES, LE TEMPS POUR APPORTER LA MEME QUANTITE DE MATIERE AUGMENTE (COURBE EN POINTS). QUAND LA SURFACE EST RECOUVERTE LA VITESSE EST CONTROLEE PAR LA DIFFUSION A TRAVERS LA COUCHE D'HYDRATES FORMEE.	44
FIGURE 10 : EVOLUTION EXPERIMENTALE ET SIMULEE DE COURBES OBTENUES AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S EN PATE A 25 °C. (L/S = 0,5).....	44
FIGURE 11 : SCHEMATISATION DES 3 PRINCIPAUX MECANISMES DE DISSOLUTION. (A)- FORMATION D'ILOTS DE DISSOLUTION, (B)- FORMATION DE PIQUES AU NIVEAU DES DISLOCATIONS, (C)- DISSOLUTION « MARCHÉ PAR MARCHÉ » (SCHEMA JUILLAND, P.) ⁴⁷	46
FIGURE 12 : EVOLUTION TEMPORELLE DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES AU COURS DE LA DISSOLUTION PURE DU C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM DE CONCENTRATIONS DIFFERENTES (L/S = 10 000).	47
FIGURE 13 : VITESSE DE DISSOLUTION INITIALE DU C ₃ S EN FONCTION DU RAPPORT L/S. (DONNEES NONAT, A.)..	48
FIGURE 14 : VITESSE D'APPARITION DES IONS SILICATES EN SOLUTION AU COURS DES PREMIERES SECONDES DE L'HYDRATATION DANS L'EAU DU C ₃ S-1 ET DU C ₃ S-2 QUI ONT RESPECTIVEMENT UNE TAILLE MOYENNE DE 4,8 µm ET 5,5 µm ET DES SURFACES SPECIFIQUES DE 0,39 m ² /G ET 0,34 m ² /G A L/S=250.....	49
FIGURE 15 : CONFIRMATION DE LA LOI DE CROISSANCE CRISTALLINE.	51
FIGURE 16 : A) EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DE L'HYDRATATION DANS L'EAU DU C ₃ S-1 ET DU C ₃ S-2 QUI ONT RESPECTIVEMENT UNE TAILLE MOYENNE DE 4,8 µm ET 5,5 µm ET DES SURFACES SPECIFIQUES DE 0,39 m ² /G ET 0,34 m ² /G A L/S = 250.	52
FIGURE 17 : EVOLUTION DU TEMPS D'INDUCTION EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CALCITE INTRODUITE EN SOLUTION A DEGRE DE SURSATURATION PAR RAPPORT AU C-S-H CONSTANT. (β _{C-S-H} =10)	53
FIGURE 18 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM A 9 MMOL/L POUR DES RAPPORTS L/S DE 3 000 ET DE 50. Δ ₁ [Si] ET Δ ₂ [Si] VALENT RESPECTIVEMENT 100 MMOL/L ET 80 µMOL/L. CES VALEURS CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT A UNE PRECIPITATION DE 20 µMOL ET 16 µMOL DE C-S-H (DONNEES GARRAULT, S.) ¹⁴	54
FIGURE 19 : VARIATION DE LA CONCENTRATION EN SILICE AU DEBUT DE L'HYDRATATION DE C ₃ S DEMARREE DANS DES SOLUTIONS A DIFFERENTES CONCENTRATIONS EN HYDROXYDE DE CALCIUM. DANS LES DEUX CAS 20 G DE REACTIFS ON ETE HYDRATES DANS 1 L DE SOLUTION. LA COURBE 1 ET LA COURBE 2 CORRESPONDENT RESPECTIVEMENT A DES CONCENTRATIONS EN HYDROXYDE DE CALCIUM INITIALES EN SOLUTION DE 11 MMOL/L ET DE 22 MMOL/L. LES VALEURS DE Δ ₁ [SiO ₂] ET Δ ₂ [SiO ₂] CORRESPONDENT A UNE PRECIPITATION DE 50 µMOL ET 23 µMOL DE C-S-H RESPECTIVEMENT. (DONNEES GARRAULT, S.) ¹⁴	55
FIGURE 20 : EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION DE C ₃ S PREHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM A 11 MMOL/L ET RECOUVERT DE 50 µMOL DE C-S-H DANS UN CAS ET DE C ₃ S PREHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM A 22 MMOL/L ET RECOUVERT DE 23 µMOL DE C-S-H DANS L'AUTRE. CES HYDRATATIONS ONT ETE REALISEES DANS UNE SOLUTION SATURÉE	

PAR RAPPORT A LA PORTLANDITE ET DONT LA CONCENTRATION EN $\text{Ca}(\text{OH})_2$ EST MAINTENUE CONSTANTE ET EGALE A 22 MMOL/L. (DONNEES GARRAULT, S.) ¹⁴	57
FIGURE 21 : FLUX DE CHALEUR OBTENUS PAR CALORIMETRIE ISOTHERME POUR DES SYSTEMES $\text{C}_3\text{S}/\text{C-S-H}$ CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES (PAR RAPPORT A LA MASSE DE C_3S) DE C-S-H SYNTHETISES. (A) ADDITION DE C-S-H DE $\text{C/S} = 0,8$. (B) ADDITION DE C-S-H DE $\text{C/S} = 1,2$ ⁶⁷	58
FIGURE 22 : A) EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION DE C_3S DANS DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM DE CONCENTRATIONS DIFFERENTES A $\text{L/S} = 50$	59
FIGURE 23 : COURBES CINETIQUES AU COURS DE L'HYDRATATION EN PATE DE C_3S ET DE $\text{C}_3\text{S}+\text{CaCl}_2$ OBTENUES PAR CALORIMETRIE ISOTHERME A 20 °C.	60
FIGURE 24 : EVOLUTION DES FLUX CUMULES, OBTENUS A PARTIR DE MESURES CALORIMETRIQUES, AU COURS DE L'HYDRATATION DE C_3S ET D'UN CIMENT PORTLAND CEM I EN PATE DANS L'EAU. ($\text{L/S} = 0,5$)	61
FIGURE 25 : EVOLUTION DU POURCENTAGE D'AVANCEMENT AU COURS DE L'HYDRATATION DE C_3S ET D'UNE ALITE CONTENANT DE L'ALUMINIUM EN SUSPENSION DILUEE DANS L'EAU. ($\text{L/S} = 250$)	64
FIGURE 26 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM ET SILICATES, AU COURS DE LA DISSOLUTION DU C_3S ET EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE EN FONCTION DU TEMPS DANS L'EAU POUR UN RAPPORT $\text{L/S} = 6\ 000$	70
FIGURE 27 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM ET SILICATES, AU COURS DE LA DISSOLUTION DU C_3S ET EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE EN FONCTION DU TEMPS DANS L'EAU POUR UN RAPPORT $\text{L/S} = 10\ 000$	71
FIGURE 28 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM ET SILICATES, AU COURS DE LA DISSOLUTION DU C_3S ET EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE EN FONCTION DU TEMPS DANS L'EAU POUR UN RAPPORT $\text{L/S} = 20\ 000$	71
FIGURE 29 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM ET SILICATES, AU COURS DE LA DISSOLUTION DU C_3S ET EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATE AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE EN FONCTION DU TEMPS DANS L'EAU POUR UN RAPPORT $\text{L/S} = 50\ 000$	72
FIGURE 30 : CHEMINS CINETIQUES MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION AU COURS DE LA DISSOLUTION « PURE » DE L'ALITE ET DU C_3S DANS L'EAU A L/S DE 6 000, 10 000, 20 000 ET 50 000... ..	73
FIGURE 31 : DIAGRAMME CHAUX-ALUMINIUM MONTRANT L'EVOLUTION DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE DANS L'EAU A L/S DE 6 000, 10 000, 20 000 ET 50 000. LA DROITE CORRESPOND A CE QUI EST ATTENDU QUAND TOUTE L'ALITE MISE EN SUSPENSION EST DISSOLUE	74
FIGURE 32 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET AU C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE DANS L'EAU ET DU DEGRE DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT AUX C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DU C_3S DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 6 000.	76
FIGURE 33 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET AU C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 10 000.	76
FIGURE 34 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET AU C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 20 000.	77
FIGURE 35 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET AU C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 50 000.	77
FIGURE 36 : EVOLUTION TEMPORELLE DU POURCENTAGE MOLAIRE EN IONS CALCIUM AU COURS DES 30 PREMIERES MINUTES DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE ET DU C_3S DANS L'EAU A L/S DE 6 000, 10 000, 20 000 ET 50 000.	79
FIGURE 37 : EVOLUTION TEMPORELLE DU POURCENTAGE MOLAIRE EN IONS SILICATES AU COURS DES 30 PREMIERES MINUTES DE LA DISSOLUTION DE L'ALITE ET DU C_3S DANS L'EAU A L/S DE 6 000, 10 000, 20 000 ET 50 000.	79
FIGURE 38 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM NORMALISEES AU RAPPORT L/S DE 10 000 EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DES DISSOLUTIONS DE C_3S DANS L'EAU, DANS LES SOLUTIONS CA-10, AL-5, AL-110, AL-230 ET AL-500.	84
FIGURE 39 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM NORMALISEES AU RAPPORT L/S DE 20 000 EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DES DISSOLUTIONS DE C_3S DANS L'EAU, DANS LES SOLUTIONS AL-70 ET AL-100.	84
FIGURE 40 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS SILICATES NORMALISEES AU RAPPORT L/S DE 10 000 EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DES DISSOLUTIONS DE C_3S DANS L'EAU, DANS LES SOLUTIONS CA-10, AL-5, AL-110, AL-230 ET AL-500.	85

FIGURE 41 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS SILICATES NORMALISEES AU RAPPORT L/S DE 20 000 EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DES DISSOLUTIONS DE C_3S DANS L'EAU, DANS LES SOLUTIONS AL-70 ET AL-100.....	85
FIGURE 42 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN ALUMINIUM EN SOLUTION EN FONCTION DU TEMPS AU COURS DES DISSOLUTIONS DE C_3S DANS LES SOLUTIONS AL-5, AL-110, AL-230 ET AL-500, POUR LE RAPPORT L/S DE 10 000 ET DANS LES SOLUTIONS AL-70 ET AL-100 POUR LE RAPPORT L/S DE 20 000.	86
FIGURE 43 : CHEMINS CINETIQUES ASSOCIES AUX DISSOLUTIONS DE C_3S DANS L'EAU ET DANS LES SOLUTIONS CA-10, AL-10, AL-110, AL-230 ET AL-500 (L/S = 10 000).	88
FIGURE 44 : CHEMINS CINETIQUES ASSOCIES AUX DISSOLUTIONS DE C_3S DANS L'EAU ET DANS LES SOLUTIONS AL-70, AL-100 (L/S = 20 000).....	88
FIGURE 45 : EVOLUTION DU LOGARITHME EN BASE 10 DES VITESSES INITIALES DE DISSOLUTION EN FONCTION DU LOGARITHME EN BASE 10 DU DEGRE DE SOUS-SATURATION INITIAL PAR RAPPORT AU C_3S DES SOLUTIONS DE DISSOLUTION.	89
FIGURE 46 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES ET DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE C_3S DANS LA SOLUTION AL-5 POUR UN RAPPORT L/S DE 10 000.....	91
FIGURE 47 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES ET DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE C_3S DANS LA SOLUTION AL-70 POUR UN RAPPORT L/S DE 20 000.....	92
FIGURE 48 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES ET DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE C_3S DANS LA SOLUTION AL-100 POUR UN RAPPORT L/S DE 20 000.....	93
FIGURE 49 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES ET DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE C_3S DANS LA SOLUTION AL-110 POUR UN RAPPORT L/S DE 10 000.....	93
FIGURE 50 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES ET DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE C_3S DANS LA SOLUTION AL-230 POUR UN RAPPORT L/S DE 10 000.....	94
FIGURE 51 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES ET DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE LA DISSOLUTION DE C_3S DANS LA SOLUTION AL-500 POUR UN RAPPORT L/S DE 10 000.....	95
FIGURE 52 : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATES AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S ET DE L'ALITE DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 250.	102
FIGURE 53 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DE L'ALITE DANS L'EAU ET DU DEGRE DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT AUX C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	104
FIGURE 54 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES ET ALUMINATE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S ET DE L'ALITE DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S = 250.	105
FIGURE 55 : EVOLUTIONS DE L'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION EN SUSPENSIONS DILUEES DE L'ALITE DANS L'EAU, DU C_3S -2 DANS L'EAU ET DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT 20 μ MOL/L D'IONS ALUMINATES EN FONCTION DU TEMPS POUR UN RAPPORT L/S DE 250.	108
FIGURE 56 : EVOLUTIONS DE L'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION EN SUSPENSIONS DILUEES DE L'ALITE DANS L'EAU, DU C_3S -1 DANS L'EAU ET DANS DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT 300 μ MOL/L OU 500 μ MOL/L D'IONS ALUMINATES EN FONCTION DU TEMPS POUR UN RAPPORT L/S DE 250.	109
FIGURE 57 : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATES AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S -2 DANS L'EAU ET DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT INITIALEMENT 20 μ MOL/L D'IONS ALUMINATES POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	110
FIGURE 58 : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATES AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S -1 DANS UNE SOLUTION CONTENANT 0,5 MMOL/L D'HYDROXYDE DE CALCIUM ET DANS LA SOLUTION AL-0,3 POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	111
FIGURE 59 : EVOLUTIONS DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM, SILICATES ET ALUMINATES AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S -1 DANS UNE SOLUTION CONTENANT 0,5 MMOL/L D'HYDROXYDE DE CALCIUM ET DANS LA SOLUTION AL-0,5 POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	111
FIGURE 60 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C_3S -2 DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT INITIALEMENT 20 μ MOL/L D'IONS	

ALUMINATES ET DU DEGRE DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT AUX C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-2 DANS L'EAU POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	112
FIGURE 61 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES ET ALUMINATES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-2 DANS L'EAU ET DANS LA SOLUTION AL-20 POUR UN RAPPORT L/S = 250.....	114
FIGURE 62 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-1 DANS LA SOLUTION AL-0,3 ET DU DEGRE DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT AUX C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-1 DANS UNE SOLUTION REFERENCE CONTENANT 0,5 MMOL/L D'HYDROXYDE DE CALCIUM POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	115
FIGURE 63 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS ALUMINATES, DES DEGRES DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT A LA GIBBSITE, LA STRÄTLINGITE ET LES C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-1 DANS LA SOLUTION AL-0,3 ET DU DEGRE DE SURSATURATION DE LA SOLUTION PAR RAPPORT AUX C-S-H AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-1 DANS UNE SOLUTION REFERENCE CONTENANT 0,5 MMOL/L D'HYDROXYDE DE CALCIUM POUR UN RAPPORT L/S DE 250.....	115
FIGURE 64 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES ET ALUMINATE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-1 DANS LA SOLUTION REFERENCE CONTENANT 0,5 MMOL/L D'HYDROXYDE DE CALCIUM ET DANS LA SOLUTION AL-0,3 POUR UN RAPPORT L/S = 250.....	117
FIGURE 65 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SILICATES ET ALUMINATES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S-1 DANS LA SOLUTION REFERENCE CONTENANT 0,5 MMOL/L D'HYDROXYDE DE CALCIUM ET DANS LA SOLUTION AL-0,5 POUR UN RAPPORT L/S = 250.....	117
FIGURE 66 : EVOLUTIONS TEMPORIELLES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA SOLUTION AU COURS DE L'HYDRATATION DU C ₃ S DANS L'EAU, DE C ₃ S DANS L'EAU ENSEMENCEE A LA DIXIEME MINUTE AVEC 50 MG DE C-S-H ET DU C ₃ S DANS L'EAU ENSEMENCEE A LA DIXIEME MINUTE AVEC 50 MG DE C-A-S-H POUR UN RAPPORT L/S = 250.....	120
FIGURE 67 : EVOLUTIONS TEMPORIELLES DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA SOLUTION AU COURS DE L'HYDRATATION DE L'ALITE DANS L'EAU, DE L'ALITE DANS L'EAU ENSEMENCEE A LA DIXIEME MINUTE AVEC 50 MG DE C-S-H ET DE L'ALITE DANS L'EAU ENSEMENCEE A LA DIXIEME MINUTE AVEC 50 MG DE C-A-S-H POUR UN RAPPORT L/S = 250.....	121
FIGURE 68 : ILLUSTRATION DE LA CORRELATION ENTRE LE NOMBRE DE PARTICULES INITIALE, N(1), ET LA VITESSE DE CROISSANCE PARALLELE, VPAR.....	127
FIGURE 69 : EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN IONS CALCIUM ET SILICATES AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET POUR UN RAPPORT L/S DE 100.....	129
FIGURE 70 : COURBE EXPERIMENTALE D'AVANCEMENT ET COURBE SIMULEE D'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE DANS UNE SUSPENSION D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L EN PATE (L/S = 0,5).....	132
FIGURE 71 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5).....	135
FIGURE 72 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaCl ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5).....	136
FIGURE 73 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaBr ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS BROMURE (L/S = 0,5).....	137
FIGURE 74 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaI ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS IODURE (L/S = 0,5).....	138
FIGURE 75 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5).....	139
FIGURE 76 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU	

DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5).	140
FIGURE 77 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU KNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5).....	141
FIGURE 78 : COURBES CALORIMETRIQUES, COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DE L'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L ET HYDRATE EN PATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU KCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5).	142
FIGURE 79 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE CROISSANCE DES C-S-H PARALLELEMENT A LA SURFACE DE CROISSANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS LES SUSPENSIONS D'HYDRATATION CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ , DU CaCl ₂ , DU CaBr ₂ OU DU CaI ₂	144
FIGURE 80 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE CROISSANCE DES C-S-H PARALLELEMENT A LA SURFACE DE CROISSANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS LES SUSPENSIONS D'HYDRATATION CONTENANT DU NaNO ₃ , DU NaCl, DU KNO ₃ OU DU KCl.	145
FIGURE 81 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE CROISSANCE DES C-S-H PERPENDICULAIREMENT A LA SURFACE DE CROISSANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS LES SUSPENSIONS D'HYDRATATION CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ , DU CaCl ₂ , DU CaBr ₂ OU DU CaI ₂	146
FIGURE 82 : EVOLUTION DE LA VITESSE DE CROISSANCE DES C-S-H PERPENDICULAIREMENT A LA SURFACE DE CROISSANCE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS LES SUSPENSIONS D'HYDRATATION CONTENANT DU NaNO ₃ , DU NaCl, DU KNO ₃ OU DU KCl.	146
FIGURE 83 : EVOLUTION DE LA PERMEABILITE DE LA COUCHE D'HYDRATE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS LES SUSPENSIONS D'HYDRATATION CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ , DU CaCl ₂ , DU CaBr ₂ OU DU CaI ₂	147
FIGURE 84 : EVOLUTION DE LA PERMEABILITE DE LA COUCHE D'HYDRATE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS LES SUSPENSIONS D'HYDRATATION CONTENANT DU NaNO ₃ , DU NaCl, DU KNO ₃ OU DU KCl.	147
FIGURE 85 : EVOLUTION DE LA PERMEABILITE EN FONCTION DE LA VITESSE DE CROISSANCE PERPENDICULAIRE.	149
FIGURE 86 : QUANTITE DE C-S-H FORMES DANS LES GERMES INITIAUX AU COURS DES TRENTE PREMIERES MINUTES DE L'HYDRATATION DE C₃S EN SUSPENSION DILUEES DANS DES SOLUTIONS DE NaCl, NaNO₃, KCl, KNO₃, CaCl₂, ET Ca(NO₃)₂ CONTENANT 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURES OU D'IONS NITRATES EN FONCTION DE LA CONCENTRATIONS EN ANION EN SOLUTION (L/S = 100, 0,5G DE C₃S).	151
FIGURE 87 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).	153
FIGURE 88 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU CaCl ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5)..	153
FIGURE 89 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).	154
FIGURE 90 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU NaCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).....	154
FIGURE 91 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU KNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).	155
FIGURE 92 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU KCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).....	155
FIGURE 93 : COURBES D'AVANCEMENT OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU KNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L ET COURBES D'AVANCEMENT SIMULEES POUR N(1) FIXE ET SANS MODIFICATION DU MODE DE CROISSANCE PAR RAPPORT AU TEMOIN (L/S = 0,5).	156
FIGURE 94 : COURBES D'AVANCEMENT OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX A 11 MMOL/L CONTENANT DU KNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L ET COURBES	

D'AVANCEMENT SIMULEES SANS MODIFICATION DU MODE DE CROISSANCE PAR RAPPORT AU TEMOIN (L/S = 0,5).	157
FIGURE 95 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES DANS LE CADRE DES HYPOTHESES 1 ET 2 POUR LES SELS DE CALCIUM.	159
FIGURE 96 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES DANS LE CADRE DES HYPOTHESES 1 ET 2 POUR LES SELS ALCALINS.	161
FIGURE 97 : EVOLUTIONS DES VALEURS DES VITESSES DE CROISSANCE ET DU NOMBRE DE PARTICULES INITIALES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT OBTENUES AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES DE SELS DE CALCIUM ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5)...	162
FIGURE 98 : EVOLUTIONS DES VALEURS DES VITESSES DE CROISSANCE ET DU NOMBRE DE PARTICULES INITIALES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT OBTENUES AU COURS DE L'HYDRATATION DE C ₃ S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES DE SELS ALCALINS ET HYDRATE EN PATE DANS DE L'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).....	163
FIGURE 99 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5).	166
FIGURE 100 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaCl ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5).	166
FIGURE 101 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaBr ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS BROMURE (L/S = 0,5).	167
FIGURE 102 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5).	167
FIGURE 103 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5).	168
FIGURE 104 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU KNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5).	168
FIGURE 105 : COURBES CALORIMETRIQUES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU KCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5).	169
FIGURE 106 : COURBE D'AVANCEMENT EXPERIMENTALE ET SIMULEE DE L'HYDRATATION EN PATE DE C ₃ S DANS UNE SOLUTION D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L (L/S = 0,5).	170
FIGURE 107 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREES A 22 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	171
FIGURE 108 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaCl ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	172
FIGURE 109 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU CaBr ₂ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS BROMURE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	172
FIGURE 110 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	173
FIGURE 111 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaCl A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES	

DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	173
FIGURE 112 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU KNO ₃ A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS NITRATE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	174
FIGURE 113 : COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES ET SIMULEES OBTENUES AU COURS DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU KCL A 0, 100, 250 ET 500 MMOL/L D'IONS CHLORURE (L/S = 0,5). (□) VITESSES DE CROISSANCE IDENTIQUES A CELLES DETERMINEES DANS LE PARAGRAPHE I.B. (♦) PARAMETRES AJUSTES EN CONSIDERANT V _{PAR} FIXEE ET IDENTIQUE A CELLE DETERMINEE DANS LE PARAGRAPHE I.B.	174
FIGURE 114 : EVOLUTION DES VALEURS DU NOMBRE DE PARTICULES INITIALES OBTENUES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ , DU CaCl ₂ OU DU CaBr ₂ (L/S = 0,5).	175
FIGURE 115 : EVOLUTION DES VALEURS DU NOMBRE DE PARTICULES INITIALES OBTENUES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ , DU NaCl, DU KNO ₃ OU DU KCl (L/S = 0,5). ...	176
FIGURE 116 : EVOLUTION DES VALEURS DE VITESSE DE CROISSANCE PERPENDICULAIRE OBTENUES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM (□) ET DE C ₃ S ANHYDRE (●) HYDRATES EN PATE DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ , DU CaCl ₂ OU DU CaBr ₂ (L/S = 0,5).	177
FIGURE 117 : EVOLUTION DES VALEURS DE VITESSE DE CROISSANCE PERPENDICULAIRE OBTENUES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT DES HYDRATATIONS DE C ₃ S PREHYDRATE DANS UNE SOLUTION D'HYDROXYDE DE CALCIUM (* ET ○) ET DE C ₃ S ANHYDRE (▲ ET ♦) HYDRATES EN PATE DANS DES SUSPENSIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ , DU NaCl, DU KNO ₃ OU DU KCl (L/S = 0,5). LES SELS DE SODIUMS REPRESENTES PAR LES SYMBOLES ♦ ET ○ TANDIS QUE LES SELS DE POTASSIUM SONT REPRESENTES PAR LES SYMBOLES ▲ ET *.	177
FIGURE 118 : EVOLUTION DES VALEURS DE LA PERMEABILITE OBTENUES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU Ca(NO ₃) ₂ , DU CaCl ₂ OU DU CaBr ₂ (L/S = 0,5).	178
FIGURE 119 : EVOLUTION DES VALEURS DE LA PERMEABILITE OBTENUES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT DES HYDRATATIONS EN PATE DE C ₃ S DANS DES SOLUTIONS D'EAU DE CHAUX SATUREE A 22 MMOL/L CONTENANT DU NaNO ₃ , DU NaCl, DU KNO ₃ OU DU KCl (L/S = 0,5).	179
FIGURE 120 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA HIERARCHISATION DES IONS COMPTE TENU DE LEUR EFFET SUR LA VITESSE DE CROISSANCE DES C-S-H PERPENDICULAIREMENT A LA SURFACE DES GRAINS DE C₃S.	180
FIGURE 121 : VARIATIONS DES VITESSES DE CROISSANCE PARALLELE ET PERPENDICULAIRES UTILISEES POUR SIMULER LES COURBES D'AVANCEMENT DE L'HYDRATATION DE C₃S EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE CALCIUM EN SOLUTION (DONNEES RECALCULEES D'APRES GARRAULT, S.)¹⁴.	182
FIGURE 122 : EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DE LA PORTLANDITE DANS DES ELECTROLYTES DE NaNO ₃ , DE NaCl, DE KNO ₃ ET DE KCl EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS DE LA SOLUTION SALINE.	184
FIGURE 123 : EVOLUTION DU pH SOLUTION D'EQUILIBRE DE LA PORTLANDITE AVEC DES ELECTROLYTES DE NaNO ₃ , DE NaCl, DE KNO ₃ ET DE KCl EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS DE LA SOLUTION SALINE.	185
FIGURE 124 : EVOLUTION DE L'ACTIVITE DE L'ION Ca ²⁺ DANS LES SOLUTIONS D'EQUILIBRE DE LA PORTLANDITE AVEC DES ELECTROLYTES DE NaNO ₃ , DE NaCl, DE KNO ₃ ET DE KCl EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS DE LA SOLUTION SALINE.	185
FIGURE 125 : EVOLUTION DE LA SOLUBILITE DE LA PORTLANDITE DANS DES ELECTROLYTES DE Ca(NO ₃) ₂ , DE CaCl ₂ ET DE CaBr ₂ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS DE LA SOLUTION SALINE.	186
FIGURE 126 : EVOLUTION DU pH SOLUTION D'EQUILIBRE DE LA PORTLANDITE AVEC DES ELECTROLYTES DE Ca(NO ₃) ₂ , DE CaCl ₂ ET DE CaBr ₂ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS DE LA SOLUTION SALINE.	187
FIGURE 127 : EVOLUTION DE L'ACTIVITE DE L'ION Ca ²⁺ DANS LES SOLUTIONS D'EQUILIBRE DE LA PORTLANDITE AVEC DES ELECTROLYTES DE Ca(NO ₃) ₂ , DE CaCl ₂ ET DE CaBr ₂ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN ANIONS DE LA SOLUTION SALINE.	187
FIGURE 128 : EVOLUTION DE LA VITESSE PARALLELE EN FONCTION DU pH.	188
FIGURE 129 : EVOLUTION DE LA VITESSE PERPENDICULAIRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS CALCIUM AU SEIN DES SOLUTIONS D'HYDRATATION COMPOSEES D'EAU DE CHAUX SATUREE CONTENANT	

DIFFERENTES QUANTITE DE NaNO_3 , DE NaCl , DE KNO_3 , DE KCl , DE $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, DE CaCl_2 OU DE CaBr_2 ($L/S = 0,5$).	189
FIGURE 130 : REPRESENTATION SCHEMATIQUES DES ZONES D'OBTENTION DE SERIES D'HOFMEISTER DIRECTES, PARTIELLEMENT INVERSEES OU INVERSEES EN FONCTION DE LA POLARITE ET DE LA CHARGE DE LA SURFACE (FAIT A PARTIR DES RESULTATS DU MODELE UTILISE PAR SCHWIERZ ET AL. CONFORMENT AUX RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS SUR LES COLLOÏDES) (DONNEES SCHWIERZ, N.) ¹²¹	191
FIGURE 131 : VARIATIONS DE LA CONCENTRATION EN HYDROXYDE DE CALCIUM EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN KOH OU EN NaOH INTRODUITE EN SOLUTION ET CALCULEES A L'AIDE DU LOGICIEL PHREEQC.	193
FIGURE 132 : MESURE EXPERIMENTALE A 21°C DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS DE CALCIUM POUR DIFFERENTES SOLUTIONS D'HYDROXYDE DE CALCIUM ¹⁴	205
FIGURE 133 : SCHEMA DU PROCEDE MIS EN PLACE POUR REALISER LE SUIVI IONIQUE DES IONS EN SOLUTION AU COURS DE L'HYDRATATION EN SUSPENSION DILUEE DE CIMENT A L'AIDE D'UN ICP-OES.	207
FIGURE 134 : DISTRIBUTIONS GRANULOMETRIQUES DES SILICATES TRICALCIQUES ANHYDRES UTILISES DANS CETTE ETUDE.	209

Liste des annexes :

ANNEXE 1 : LA MICROCALORIMETRIE ISOTHERME (TAM AIR 3115)	203
ANNEXE 2 : LA CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE	204
ANNEXE 3 : LA SPECTROMETRIE D'EMISSION ATOMIQUE A PLASMA	206
ANNEXE 4 : LES DIFFERENTES PHASES ANHYDRES ET HYDRATEES UTILISES	208
ANNEXE 5 : CONCENTRATIONS ET ACTIVITES DES ESPECES IONIQUES : DETERMINATION DU DEGRE DE SOUS SATURATION PAR RAPPORT AU C₃S (L/S = 10 000 ET 20 000)	211
ANNEXE 6 : VALEURS DES PARAMETRES AJUSTABLES DETERMINEES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES LORS DE L'HYDRATATION DANS DES SUSPENSIONS SATUREES PAR RAPPORT A L'HYDROXYDE DE CALCIUM DE C₃S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS SALINES – HYPOTHESE 1 -	213
ANNEXE 7 : VALEURS DES PARAMETRES AJUSTABLES DETERMINEES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES LORS DE L'HYDRATATION DANS DES SUSPENSIONS SATUREES PAR RAPPORT A L'HYDROXYDE DE CALCIUM DE C₃S PREHYDRATE DANS DES SOLUTIONS SALINES – HYPOTHESE 2 -	214
ANNEXE 8 : VALEURS DES PARAMETRES AJUSTABLES DETERMINEES LORS DES SIMULATIONS DES COURBES D'AVANCEMENT EXPERIMENTALES LORS DE L'HYDRATATION DE C₃S DANS DES SUSPENSIONS SATUREES PAR RAPPORT A L'HYDROXYDE DE CALCIUM CONTENANT DIFFERENTES QUANTITES DE SELS ALCALINS OU DE SELS DE CALCIUM	215

Introduction

Ce travail consacré à l'étude des différents paramètres influençant l'hydratation des phases silicates du Ciment Portland Ordinaire (OPC) a été réalisé dans l'équipe Physico-Chimie des Milieux Cimentaires et Colloïdaux (PCMC2), au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB) au sein de l'Université de Bourgogne à Dijon. Il s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Bourgogne, Le Conseil Régional de Bourgogne et BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik) Construction. Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet « Crystal Growth Control » initié par BASF dans le but de contrôler et de prévoir le mieux possible l'hydratation du Ciment Portland Ordinaire.

Contexte :

En France, en 2008, près de 30 millions de tonnes de produits en bétons ont été réalisés. Ce matériau de construction est le plus utilisé dans le monde et BASF est l'un des premiers fournisseurs d'additifs et d'adjuvants pour les bétons. L'objectif pour le groupe en tant que partenaire majeur de cette industrie est de pouvoir fournir des additifs et des adjuvants de plus en plus performants et qui permettent l'élaboration de bétons innovants. Dans cette optique, BASF Construction a démarré en 2007 le projet « Crystal Growth Control » dans lequel s'inscrivent les travaux présentés ici.

Le béton est un matériau de construction composite fabriqué à partir de granulats de tailles diverses (du sable aux graviers), d'additifs et d'adjuvants, le tout aggloméré par un liant, la pâte de ciment. Au cours du temps, il y a augmentation de la résistance mécanique au sein des produits en béton, jusqu'à obtention d'un matériau durci. Le temps durant lequel le décoffrage des produits en béton est impossible est appelé temps de prise du béton. Au cours de cette période, les résistances mécaniques sont trop faibles pour permettre le décoffrage. En général il est souhaitable que le temps de prise n'excède pas 24 heures afin d'assurer un bon rendement des chaînes de conditionnement. Cependant, il reste supérieur à 4 ou 6 heures pour éviter tout risque de prise dans les malaxeurs et permettre la mise en place du béton.

Du point de vue physico-chimique, le gain en résistances mécaniques des bétons est la conséquence de l'hydratation du ciment. L'hydratation du ciment est une combinaison de processus de dissolution/précipitation. Les ciments sont des systèmes de matières minérales finement broyées formant par addition d'une quantité appropriée d'eau une pâte permettant de lier entre eux des matériaux granulaires. Ils sont constitués de plusieurs phases anhydres solides. Les ciments Portland Ordinaires correspondent aux ciments les plus communément utilisés dans le monde. Ils sont composés de clinker, de sulfates de calcium et d'une proportion inférieure à 5% de composés inertes. Les quatre principales phases solides du clinker sont l'alite (60-65 %) et la bélite (10-20 %) (les phases silicates) ainsi que l'aluminate tricalcique $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (8-12 %) et l'aluminoferrite de calcium $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (8-10%) (les phases aluminates). L'alite et la bélite sont respectivement du silicate tricalcique, Ca_3SiO_5 , et du silicate dicalcique, Ca_2SiO_4 , contenant des ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ,... en tant qu'impuretés du fait du processus de fabrication du clinker. En effet, le clinker est le résultat de la cuisson à hautes températures d'un mélange de calcaire et d'argile qui sont des produits de carrière (Figure 1).

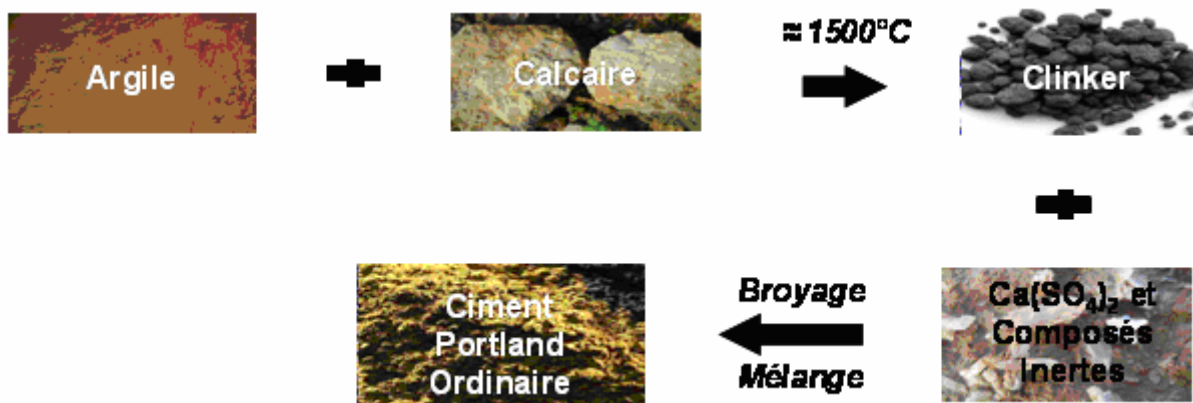


Figure 1 : Schéma de confection d'un ciment Portland Ordinaire.

La prise et le durcissement des bétons et des pâtes de ciment Portland Ordinaire sont la conséquence du développement d'hydrosilicate de calcium ou C-S-H* lors de l'hydratation des phases silicates. Dès que le ciment est mis en contact avec l'eau, les phases qui le composent se dissolvent et libèrent des ions en solution. Après avoir atteint

* Notation cimentière : $\text{CaO} = \text{C}$; $\text{SiO}_2 = \text{S}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$; $\text{H}_2\text{O} = \text{H}$

un degré de sursaturation suffisant par rapport aux hydrosilicates de calcium, ces hydrates précipitent sur les grains de ciment et opèrent comme une « colle » entre les grains de ciment par le biais de forces physiques entre les hydrates^{1,2,3}. Du fait de la complexité intrinsèque de ce type de système, il apparaît que des paramètres inhérents à la confection des OPC, d'autres intrinsèques au système OPC et d'autres liés aux additifs et aux adjuvants ont une influence non négligeable sur l'hydratation des phases silicates.

Dans le but de connaître et d'évaluer l'influence de ces paramètres sur l'hydratation des OPC, donc de contrôler et prévoir cette dernière, le projet « Crystal Growth Control » a vu le jour. Il se décompose en 3 axes :

- Le premier axe qui développe une partie expérimentale qui doit permettre d'identifier les différents leviers et leurs modes d'action afin de pouvoir contrôler l'hydratation des phases silicates du ciment Portland Ordinaire.
- Le second axe qui développe une partie consacrée à la modélisation qui permettra de simuler la germination hétérogène des hydrates à la surface des phases anhydres du ciment portland ordinaire.
- Le troisième axe qui porte sur les modifications des hydrates, de leurs croissances et de leurs textures par des polymères. Cet axe devra essayer de faire le lien entre les deux précédents.

Les travaux qui sont présentés ici s'inscrivent dans le cadre du premier axe du projet. La vocation première de cette étude est de déterminer les différents paramètres qui ont un rôle sur l'hydratation des phases silicates ainsi que la manière dont ils influent sur cette dernière.

Afin de mieux appréhender la problématique et présenter l'articulation des travaux réalisés, le chapitre qui suit rassemble les principaux acquis nécessaires à la compréhension des travaux concernant l'hydratation des phases silicates seules et dans le ciment Portland Ordinaire présentés dans ce mémoire.

**Partie I : - Généralités sur l'hydratation du
ciment Portland Ordinaire et de sa principale
phase silicate -**

Le ciment Portland Ordinaire est un système multiphasique complexe et son hydratation regroupe plusieurs processus simultanés de dissolution/précipitation. Dès l'instant où le ciment est mis en contact avec l'eau de gâchage, les phases aluminates et silicates réagissent rapidement avec cette dernière pour former des hydrates bien moins solubles que ces phases. Néanmoins, malgré le fait que les premiers hydrates se forment quasiment immédiatement, l'hydratation peut se prolonger durant plusieurs années. Dans ce chapitre l'hydratation du OPC sera premièrement décrite par rapport au temps, puis à travers les réactions mises en jeu durant l'hydratation des phases silicates. Ceci permettra de définir les objectifs de cette étude et la méthode adoptée.

I. L'hydratation du ciment Portland Ordinaire et de ses phases silicates

I. A- Evolution temporelle de l'hydratation du ciment Portland Ordinaire

Sur la Figure 2 est présentée une évolution schématique de l'avancement de l'hydratation du ciment en pâte dans de l'eau en fonction du temps. Quatre étapes peuvent être mises en évidence.

- **1** : Peu d'évolution
- **2** : Evolution rapide
- **3** : Evolution plus lente
- **4** : Evolution très lente

Les conditions d'exploitation des bétons sont liées aux étapes caractéristiques de la cinétique d'hydratation du ciment Portland Ordinaire. La première étape correspond à la période d'ouvrabilité. C'est la période durant laquelle les résistances mécaniques sont faibles et le béton reste « ouvrable » c'est-à-dire que la mise en place de ce dernier est encore possible. La seconde étape correspond à la période de prise du béton. Au cours de cet intervalle de temps le béton passe d'une consistance fluide à une consistance solide.

Le temps de début de prise repère le moment où ce changement d'état s'accélère. Les résistances mécaniques augmentent au sein du matériau et passe par une valeur seuil minimale où le décoffrage du produit en béton peut être effectué.

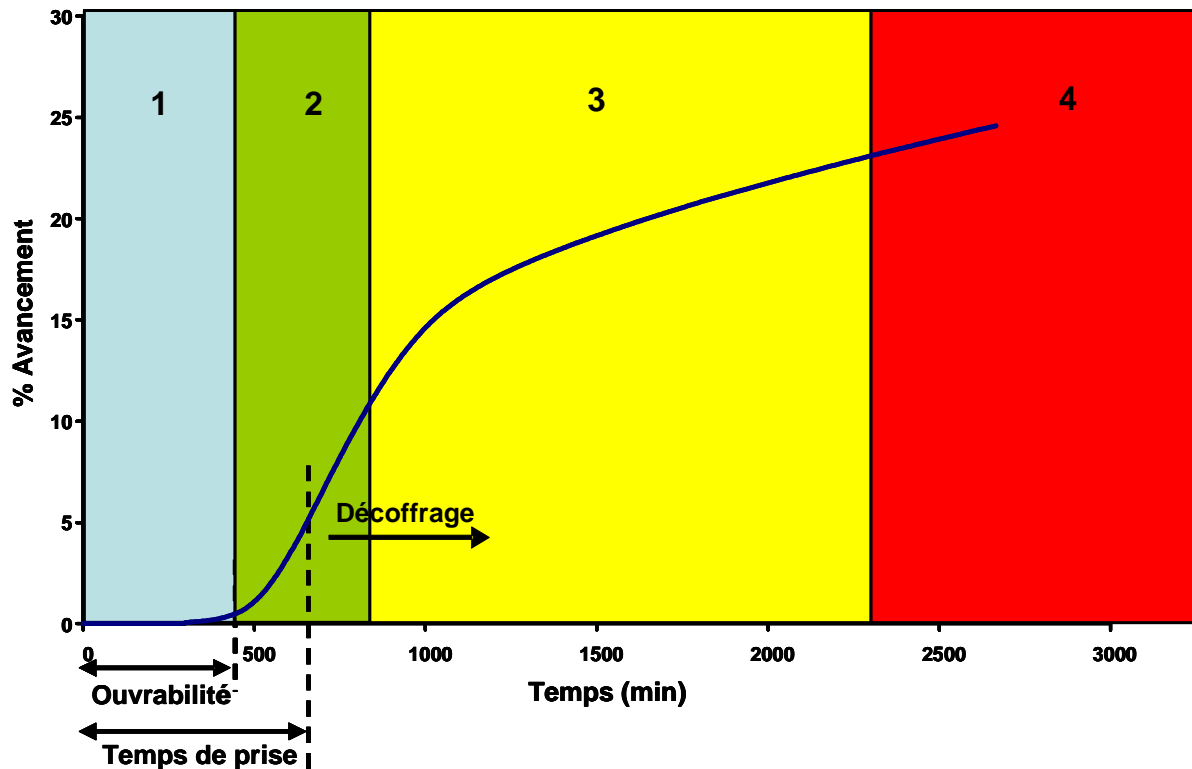


Figure 2 : Evolution schématique de l'avancement de l'hydratation en pâte du ciment Portland Ordinaire en fonction du temps.

Dans le milieu industriel la période d'ouvrabilité peut être écourtée ou allongée par l'utilisation de sels inorganiques. L'influence des sels inorganiques sur l'hydratation du ciment Portland Ordinaire^{4,5} et plus généralement sur la germination ainsi que la croissance des oxydes hydratés et des minéraux^{6,7,8,9,10} a largement été explorée au cours des dernières années. Certains de ces sels tels que le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) et le chlorure de sodium (NaCl), entre autres, sont utilisés en temps qu'accélérateur de prise et/ou de durcissement de pâtes de ciment Portland Ordinaire tandis que d'autres comme les sels phosphatés sont des retardateurs de prise.

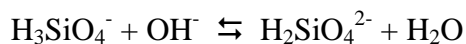
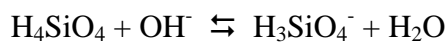
I. B- L'hydratation du ciment Portland Ordinaire vue à travers l'hydratation du silicate tricalcique

I. B- 1) Les réactions mises en jeu au cours de l'hydratation du silicate tricalcique

La phase prépondérante des ciments Portland Ordinaire est l'alite. L'alite est du silicate tricalcique contenant des ions Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ,... en tant qu'impuretés. Le silicate tricalcique a fait l'objet de nombreux travaux. Son hydratation est à l'origine de la prise et des propriétés mécaniques des pâtes de ciment et des bétons^{1,2,3}. L'hydratation du silicate tricalcique se déroule selon trois réactions qui deviennent successivement simultanées.

a) Dissolution du silicate tricalcique

Dès la mise en contact du ciment avec l'eau, le silicate tricalcique se dissout de façon congruente¹¹ suivant l'équation :



La dissolution d'une mole de C_3S conduit par conséquent à l'apparition en solution de trois moles d'ions calcium, d'une mole d'ions silicates. Le mécanisme de cette dissolution a été décrit par Barret¹³. Il prend en compte une étape d'hydroxylation superficielle du silicate tricalcique et repose sur l'absence des ions O^{2-} et SiO_4^{4-} en solution. Ces derniers subissent une réaction interfaciale d'hydrolyse dès la mise en contact de la matière anhydre avec l'eau. Sur la Figure 3 sont représentées les diverses étapes de cette dissolution.

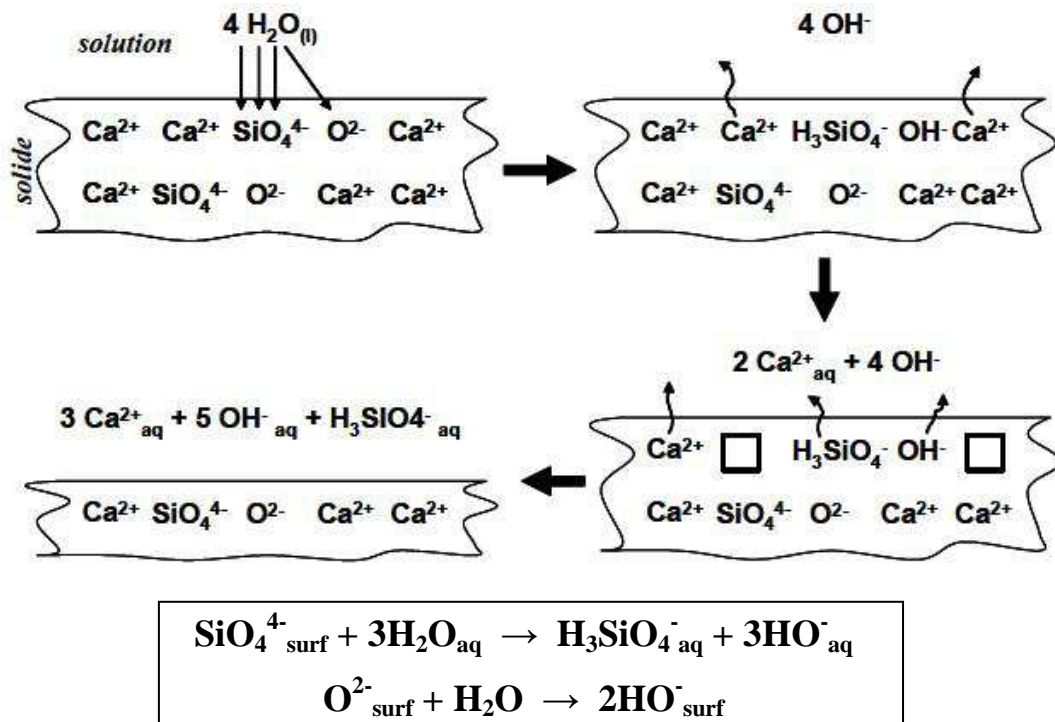


Figure 3 : Mécanisme de dissolution de la surface du silicate tricalcique proposé par Barret¹³.

L'acide silicique ayant 4 acidités, les espèces silicates se présentent sous différentes formes en fonction du pH du milieu. Le caractère fortement basique de la solution poreuse des pâtes de ciment, pH aux alentours de 12,5, conduit principalement à la présence des espèces silicatées sous la forme $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$.

b) Précipitation des hydrosilicates de calcium

Au cours de la dissolution congruente du silicate tricalcique, la solution s'enrichit en ions calcium, silicates et hydroxydes. Une fois que le système atteint la sursaturation maximale par rapport aux C-S-H, ces derniers précipitent selon la réaction suivante sur la surface¹⁴ des grains se dissolvant :



A partir de ce moment, la dissolution du silicate tricalcique et la précipitation des C-S-H sont simultanées. Il est à noter que la stœchiométrie des C-S-H est variable et est caractérisée par le rapport C/S¹⁵. Ce rapport ne peut pas dépasser la valeur 2¹². La Figure 4 représente l'évolution des concentrations en ions calcium et en silice indépendamment du

temps au cours de l'hydratation du silicate tricalcique^{16,17}. Le système évolue selon le chemin **Oαβχ**.

Le segment **Oα** représente la dissolution congruente du silicate tricalcique dans l'eau. A partir du point **α**, la solution est sursaturée par rapport aux C-S-H. Sur le segment **αβ** la dissolution congruente continue jusqu'à atteindre la sursaturation maximale par rapport aux C-S-H pour laquelle leur précipitation instantanée a lieu au point **β**. Une chute importante de la concentration en silice s'ensuit, correspondant au segment **βχ**. Cette chute est proportionnelle à la quantité de matière de C-S-H précipitée dans les premiers germes de C-S-H formés

A partir du point **β**, les réactions (1) et (2) deviennent simultanées. En ce qui concerne la concentration en ions calcium, elle reste quasiment constante durant la précipitation des premiers germes d'hydrates. Par conséquent, sur le segment **βχ**, la vitesse de précipitation des C-S-H est trois fois plus importante que celle de dissolution du silicate tricalcique.

A partir du point **χ**, les concentrations en ions calcium et en silice suivent la courbe C que Barret a appelé le « chemin cinétique », la vitesse de dissolution est égale à la vitesse de précipitation. Ce chemin cinétique représente un état stationnaire entre la dissolution interfaciale du C_3S et la précipitation des C-S-H. Si le système venait à s'écarter de ce chemin en augmentant la vitesse de précipitation par exemple, le fait de se rapprocher de la courbe de solubilité de C-S-H entraînerait une réduction de l'écart à l'équilibre de solubilité. Ceci provoquerait une réduction de la vitesse de précipitation. Au contraire, se rapprocher de la courbe de solubilité du silicate tricalcique serait à l'origine d'une augmentation de l'écart à l'équilibre du réactif par rapport à sa solubilité et provoquerait, en retour, une augmentation de sa vitesse interfaciale de dissolution. Le système tend toujours vers ce chemin associé situé entre les courbes de solubilités du C_3S et des C-S-H. La position du chemin dépend du rapport massique Liquide sur Solide (L/S), de la granularité du silicate tricalcique,...

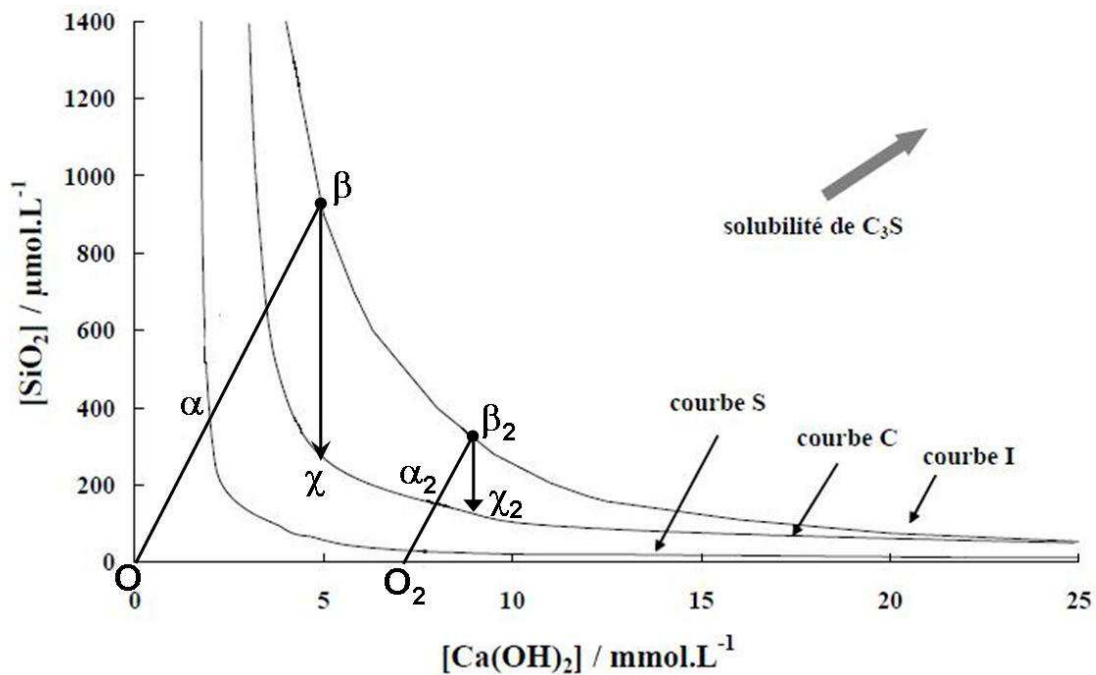


Figure 4 : Diagramme chaux-silice montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de l'hydratation du C₃S dans l'eau. La courbe S représente la courbe de solubilité des C-S-H, la courbe C représente le « chemin cinétique » décrit par Barret¹⁷ et la courbe I représente la courbe de sursaturation maximale par rapport aux C-S-H.

L'observation in situ par AFM de la croissance de C-S-H a montré qu'elle se fait par agrégation tridimensionnelle de nanoparticules minces d'environ 5 nm d'épaisseur et d'extension latérale 30 nm × 60 nm¹⁴.

c) Précipitation de la portlandite

La différence de stœchiométrie entre la dissolution du C₃S et la précipitation des C-S-H conduit à l'accumulation dans la solution d'ions calcium et d'ions hydroxyde. Les concentrations en solution vont se déplacer sur le chemin cinétique et la solution va atteindre la sursaturation maximale par rapport à la portlandite ($[Ca(OH)_2] \approx 36 \text{ mmol/L}$ à 25 °C). Celle-ci précipite suivant cette réaction :



A partir de cet instant les réactions (1), (2) et (3) sont simultanées. Cette configuration continue tant qu'il reste du réactif anhydre à dissoudre.

I. B- 2) Evolution cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique

L'étude cinétique de l'hydratation du silicate tricalcique au très jeune âge, peut-être menée, entre autres, par deux techniques simples :

- la calorimétrie isotherme.
- la conductimétrie.

a) Evolution calorimétrique

La calorimétrie isotherme, permet de mesurer le flux de chaleur libéré par la réaction au cours du temps (Annexe 1). Ce flux de chaleur est égal à la somme des produits des vitesses de chaque réaction par son enthalpie de réaction :

$$\Phi(t) = \sum_i v_i \Delta H_i$$

En l'occurrence, dans les cas de l'hydratation du C_3S en pâte, i vaut 3 car les réactions (1), (2) et (3) sont à prendre en compte et ont vite lieu simultanément à la même vitesse lorsque l'hydratation est réalisée en pâte.

La vitesse d'hydratation du silicate tricalcique peut donc être suivie grâce à la mesure du flux thermique. L'avancement de l'hydratation en fonction du temps est alors déduit par intégration par rapport au temps et en prenant en compte les différentes enthalpies des réactions de dissolution et de précipitation¹⁸. La Figure 5 représente une courbe de flux thermique et une courbe d'avancement déduite obtenues au cours de l'hydratation de silicate tricalcique dans l'eau. Trois périodes peuvent y être distinguées :

- La période initiale correspond à un avancement très faible.
- La période accélérée est généralement attribuée à l'accélération de la croissance des C-S-H à la surface des grains anhydre de C_3S .
- La période décélérée. Plusieurs hypothèses existent encore actuellement pour expliquer l'origine de ce ralentissement^{14,19,20,21}. Néanmoins la diminution de la vitesse est souvent attribuée à la diffusion de l'eau et des ions à travers la couche de C-S-H formée.

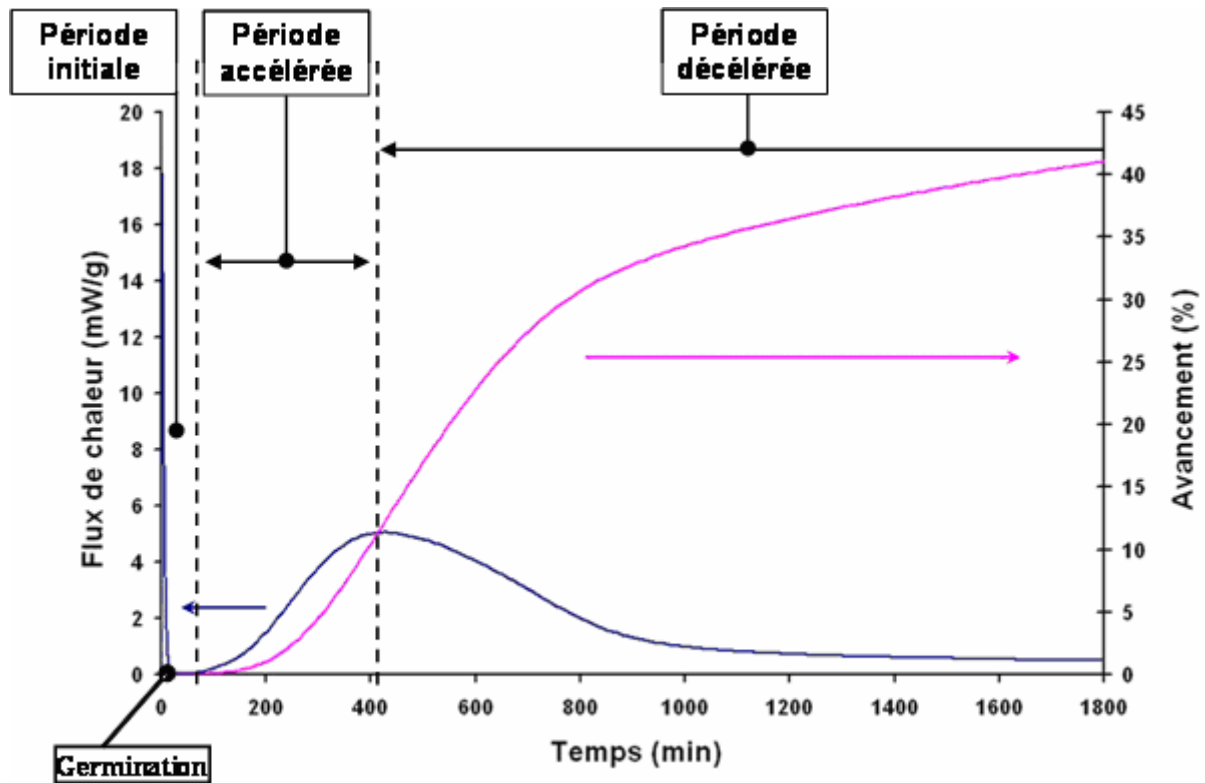


Figure 5 : Présentation des courbes de flux thermique et d'avancement réactionnel d'une hydratation du silicate tricalcique dans l'eau à $L/S = 0,5$ sur laquelle sont répertoriées les différentes périodes de l'hydratation.

b) Evolution conductimétrique

L'avancement de l'hydratation du C_3S en suspension diluée peut être obtenu en mesurant en continu la conductivité électrique de la solution (Annexe 2). La conductivité électrique permet de suivre l'évolution de la concentration en hydroxyde de calcium et de remonter à l'avancement de la réaction à tout instant jusqu'à la précipitation de la portlandite (Figure 6). L'avancement en fonction de la conductivité de la solution peut alors s'écrire :

$$\alpha = (V \cdot k \Delta\sigma) / (n_0 \cdot (3 - (C/S)))$$

où le nombre n_0 correspond au nombre de moles de C_3S , $\Delta\sigma$ à la différence entre la valeur initiale de la conductivité et celle de la conductivité à un instant t , V au volume de la solution, C/S au rapport molaire calcium sur silicium du C-S-H et k à une constante

dépendant de la conductivité molaire ionique du calcium et des ions hydroxydes et valant

$$\text{à } 25 \text{ °C, } k = \frac{1}{504}^{15}.$$

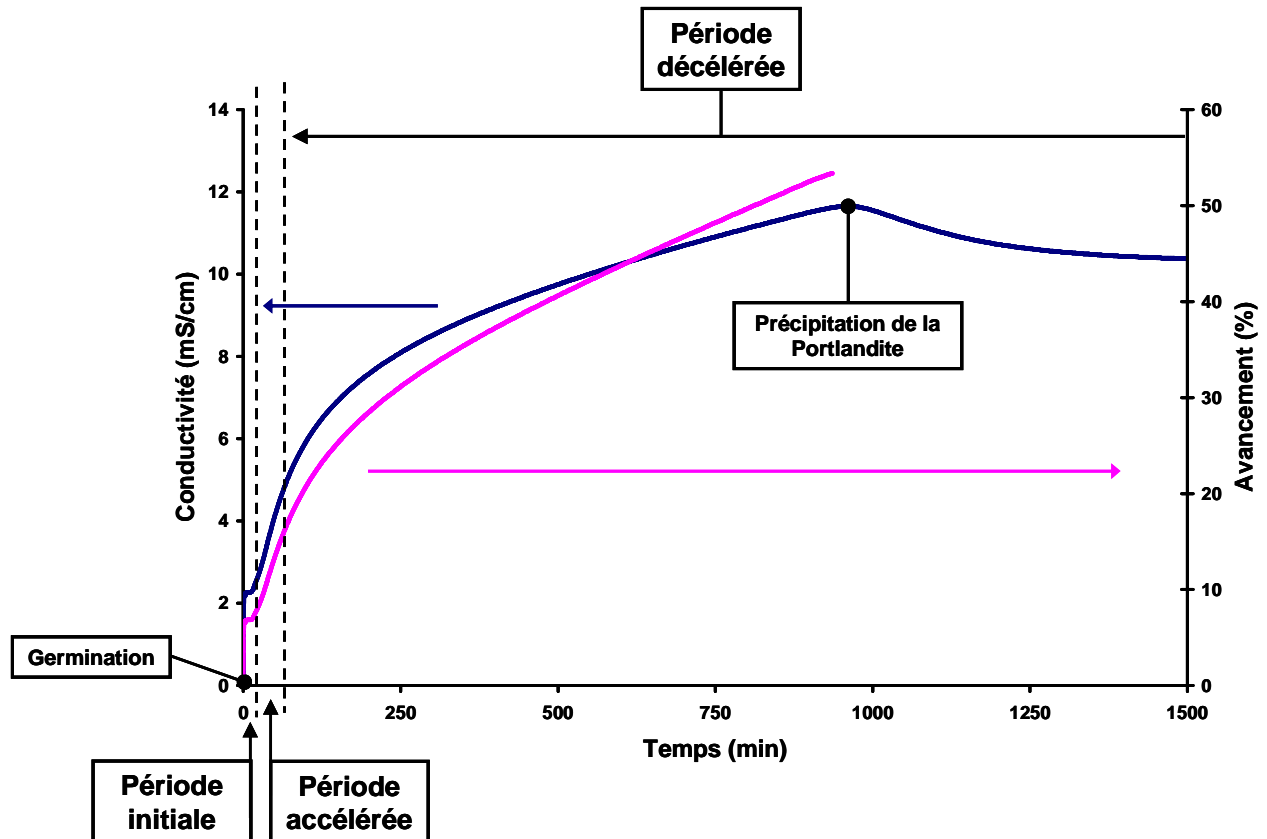


Figure 6 : Evolution de la conductivité électrique d'une suspension de silicate tricalcique hydratée dans l'eau à L/S = 50.

La conductivité de la solution étant proportionnelle à l'avancement, la vitesse globale d'hydratation à l'instant t_a , notée v , peut être évaluée à partir des pentes des tangentes tracées dans chacune des zones.

$$v = \Delta\sigma(t_a)/(t_{a-1} - t_{a+1})$$

Afin de préciser l'influence des paramètres qui modifient cette évolution cinétique, des simulations des courbes expérimentales d'avancement d'hydratation en fonction du temps ont été réalisées à partir de différents modèles.

c) Modèles de précipitation des hydrates et simulation des courbes expérimentales

- Modèles basés sur les équations d'Avrami :

Ces modèles de cinétique globale s'appuient sur les équations d'Avrami^{22,23} qui décrivent la croissance d'un nombre fini de sites de nucléation au hasard à l'intérieur d'une matrice dont la forme pour les faibles valeurs d'avancement est de type^{24,25,26} :

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(kt)^n)$$

où $\alpha(t)$ est l'avancement. La constante k n'a pas de signification physique donnée et englobe la constante de vitesse de nucléation, la constante de vitesse de croissance, les coefficients de diffusion, le facteur de forme et tout autre facteur qui reste constant pour un processus cinétique donné. La constante n traduit la dépendance avec le temps des processus.

D'autres équations ont été établies en considérant l'hydratation à l'interface solide/solution par la prise en compte des concentrations de C_3S dissout et d'hydrates précipités^{26,27}. Cependant, même si ces équations permettent de décrire la forme sigmoïdale des courbes d'avancement de l'hydratation du silicate tricalcique, Scherer et al.²⁸ ont montré qu'elles n'apportent pas d'information « réelle » sur le mode de formation des hydrates et sur les paramètres pertinents dont il faut tenir compte.

- Modèle « mic » :

Le modèle « mic » développé à l'EPFL par Bishnoi²¹ utilise l'approche vectorielle en trois dimensions afin de modéliser le développement microstructural des pâtes de ciment durant leur hydratation. Ayant comme base le modèle proposé par Navi et Pignat²⁹, il a été développé tel un moteur permettant la modélisation de réactions particulières et peut être utilisé pour modéliser l'hydratation de divers systèmes particuliers. Par l'approche vectorielle les éléments à modéliser sont représentés par leurs localisations, leurs tailles et des informations sur leurs morphologies. L'unique simplification concernant l'approche vectorielle utilisée dans le modèle « mic » est l'approximation sphérique. Les particules de ciment au cours de leurs hydratations sont représentées comme étant des sphères déterminées par un rayon et une position initiale au sein d'un volume cubique statistique où l'arrangement des particules se fait de manière aléatoire. Les produits d'hydratation peuvent former des couches concentriques autour des

particules ou de nouveaux germes dans les pores. La consommation de la matière provenant des particules est représentée par la réduction du rayon des sphères et la croissance des produits d'hydratation par une augmentation du rayon. Au cours de la progression de l'hydratation, les particules croissent et créent des contacts entre elles. A chaque pas de l'hydratation, la surface de chaque particule est échantillonnée pour calculer ses interactions avec les autres particules. Cet échantillonnage est réalisé en générant uniformément une distribution aléatoire de points sur la surface (Figure 7).

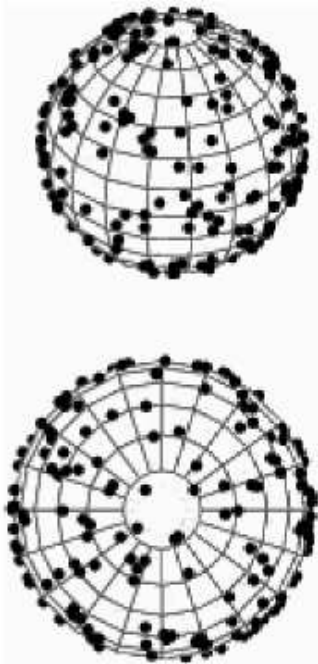


Figure 7 : Schéma de l'échantillonnage d'une surface sphérique en utilisant l'échantillonnage aléatoire par points^{30,31}. (données Bishnoi, S.)

Dans son modèle Bishnoi décrit l'hydratation de l'alite à travers une gamme de particules de tailles différentes sur lesquelles les C-S-H croissent rapidement avec une faible densité d'empilement jusqu'à leur coalescence. Il considère que ces produits d'hydratation diffus se densifient ensuite en fonction de la distance qui les sépare du grain sur lequel ils sont formés^{32,33}, puisqu'ils n'ont plus de place pour croître avec la même densité, ce qui entraîne le ralentissement de la réaction. Une relation entre les itérations de calculs et le temps permet d'obtenir l'évolution de l'avancement de l'hydratation en fonction du temps.

- Modèle « HydratiCA » :

« HydratiCA » est un modèle numérique récemment développé au sein du NIST (National Institute of Standards and Technology). Les algorithmes pris en compte pour réaliser ce modèle sont fondés sur les principes fondamentaux de la cinétique des automates cellulaires et ont une structure d'objet orienté qui permet d'étendre ce modèle à une grande quantité de systèmes matériels^{34,35,36}. La microstructure du matériau est discrétisée sur un réseau cubique régulier. L'arrangement des particules de ciment anhydre ainsi que celui de l'eau sont placés sur ce réseau en assignant l'une de ces phases à chaque site du réseau. Ces phases sont elles-mêmes finement discrétisées en quanta de concentration appelé cellules. Le nombre de cellules d'une phase donnée à un lieu particulier du réseau détermine sa concentration locale. Plusieurs phases peuvent être présentes sur n'importe quel site du réseau. « HydratiCA » simule de manière itérative l'évolution de la microstructure au cours de l'hydratation par l'exécution d'algorithmes pour le transport et pour les réactions à de petits incréments de temps. Le transport des espèces mobiles est modélisé en permettant à chaque cellule sur un site du réseau de se déplacer de manière aléatoire sur un site voisin³⁷. Grâce à ces algorithmes, l'évolution de la microstructure est automatiquement mise à jour au fur et à mesure que le type et le nombre de cellules sur chaque site du réseau varient au cours de chaque étape. Grâce à une relation empirique établie afin de permettre de relier les itérations de calculs au temps, ce modèle permet d'aboutir à l'évolution de l'avancement de l'hydratation en fonction du temps.

- Modèle d'agrégation de particules identiques :

Garrault^{14,38} a décrit et quantifié le mode de croissance des C-S-H à l'aide d'un modèle développé à partir de l'observation de la croissance des C-S-H par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et par Microscopie à Force Atomique (AFM). Les courbes cinétiques expérimentales d'hydratation de C₃S ont pu être interprétées par ce modèle qui considère que le processus consiste en une germination hétérogène des C-S-H créant des îlots qui vont ensuite croître parallèlement et perpendiculairement à la surface à des vitesses relatives (Figure 8).

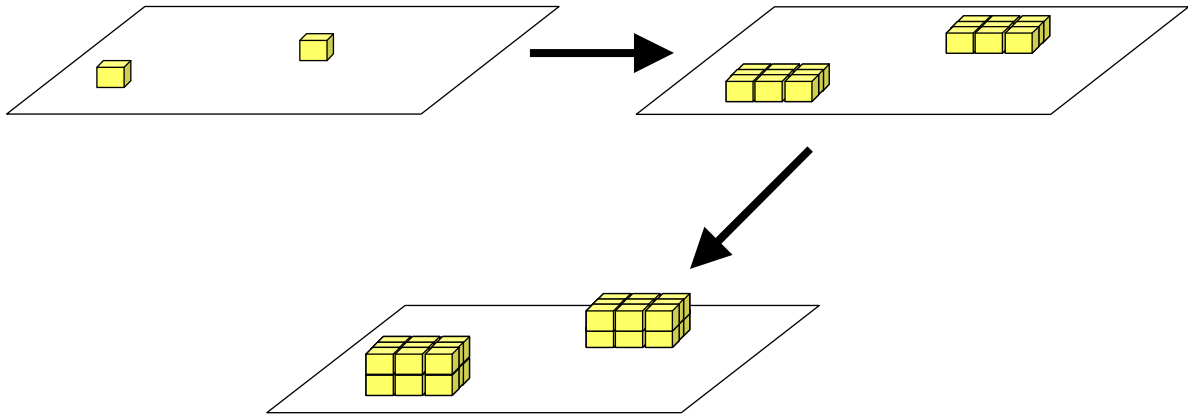


Figure 8 : Schématisation du modèle de croissance par agrégation de particules identiques parallèlement et perpendiculairement à la surface des grains¹⁴.

Dans ce modèle les grains de C_3S sont approximés par des sphères constituées de particules cubiques de la même taille. La surface de ces grains peut alors être décrite par un réseau équivalent à une matrice carrée. La germination hétérogène est simulée par une distribution aléatoire de particules cubiques^{39,40} sur la surface anhydre ici la matrice carrée. La croissance C-S-H est décrite par l'accumulation de nouvelles particules cubiques autour des premières. Cette croissance ou accumulation est anisotrope comme suggéré par des observations AFM⁴¹ et intervient selon deux vitesses différentes, l'une parallèlement et l'autre perpendiculairement à la surface du grain de C_3S . À chaque itération, chaque particule cubique sur la matrice croît parallèlement à la surface selon les vitesses V_x et V_y et perpendiculairement à la surface selon la vitesse V_z jusqu'à la couverture complète de la surface matricielle. A cet instant, la croissance continue uniquement perpendiculairement à la surface jusqu'à la consommation complète du grain C_3S .

Si S est considérée comme étant la surface d'un grain, S s'écrit en fonction de S_{libre} qui représente la surface non recouverte par les C-S-H et de S_{diff} qui correspond la surface recouverte par les C-S-H tel que :

$$S = S_{\text{libre}} + S_{\text{diff}}$$

En outre il est reconnu que le flux des ions issus de la dissolution des grains de C_3S se dissolvant s'écrit :

$$\Phi_{\text{diss}} = \Phi_{S_{\text{libre}}} + \Phi_{S_{\text{diff}}}$$

Où $\Phi_{S_{\text{libre}}} \propto S_{\text{libre}}$ et $\Phi_{S_{\text{diff}}} \propto P \cdot S_{\text{diff}}/E$ et avec P , la perméabilité du bloc de particules cubiques et E , l'épaisseur de ce même bloc. Par conséquent, à partir d'un certain recouvrement de la surface le flux de matière n'est plus celui qu'on aurait si la surface était libre (Figure 9) et dépend de la proportion de surface recouverte et de la perméabilité des particules qui la recouvrent.

Durant la plus grande partie du processus de d'hydratation, la vitesse de précipitation des C-S-H et la vitesse de dissolution des grains anhydres sont égales⁴². En considérant que N_{C_3S} et N_{C-S-H} sont respectivement les nombres de particules cubiques représentant le C_3S et les C-S-H il est possible d'écrire :

$$V_{\text{diss}} = V_{\text{préc}} \Leftrightarrow -dN_{C_3S}/dt = dN_{C-S-H}/dt$$

Pour une particule cubique correspondant à un germe de C-S-H qui précipite sur la surface d'un grain, un volume équivalent de C_3S est consommé. Pour x particules cubiques, x est la proportion de volume de molaire C-S-H/ C_3S et la diminution de la surface se dissolvant est calculée selon le rayon du grain. De plus, la durée de chaque itération peut-être calculée. En effet, la vitesse de dissolution du C_3S et la vitesse de précipitation des C-S-H peuvent s'écrire respectivement :

$$dN_{C_3S}/dt = \Phi_{S_{\text{libre}}} \cdot S_{\text{libre}} + \Phi_{S_{\text{diff}}} \cdot S_{\text{diff}} \quad \text{et} \quad dN_{C-S-H}/dt = dN_{C-S-H}/di \cdot di/dt$$

L'équivalence entre le temps t , et l'itération i , noté Δt_i , peut être calculée. Φ_{libre} dépend particulièrement du degré de sous-saturation et de sursaturation par rapport à la dissolution du C_3S et la précipitation C-S-H respectivement. Dans ce modèle ces derniers paramètres ne sont pas pris en compte explicitement. Le Δt_i est donc estimé comme étant :

$$\Delta t(i) \approx \frac{\Delta t_0}{\frac{PS_{\text{diff}}(i)}{ES_{C_3S}(0)} + \frac{S_{C_3S}^2(i) - S_{\text{diff}}^2(i)}{S_{C_3S}^2(i)}}$$

Où Δt_0 est la durée de l'itération si la croissance n'est pas limitée par la diffusion.

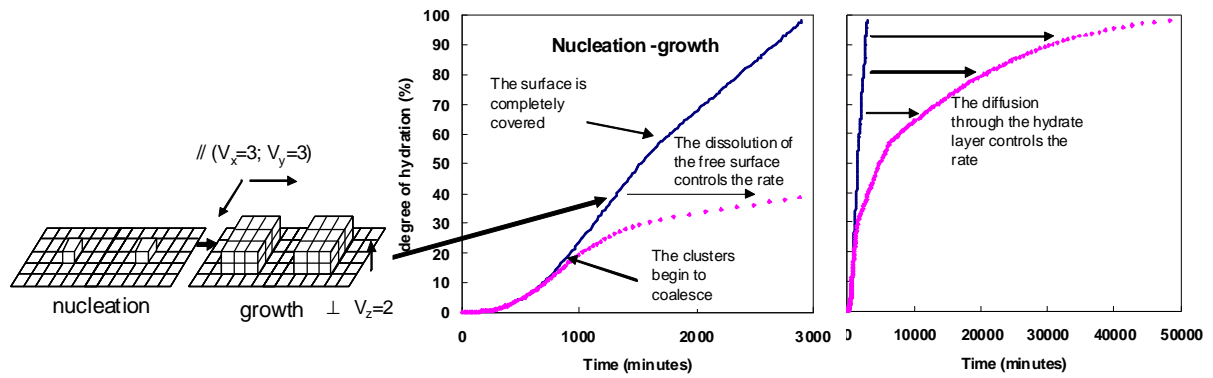


Figure 9 : Le modèle est basé sur la croissance anisotrope des germes de C-S-H à la surface des grains de C₃S. Tant que les îlots de croissance ne coalescent pas la vitesse est uniquement contrôlée par la croissance des germes. Ceci est décrit par la courbe en trait plein. Mais quand la surface devient de plus en plus recouverte par les hydrates, le temps pour apporter la même quantité de matière augmente (courbe en points). Quand la surface est recouverte la vitesse est contrôlée par la diffusion à travers la couche d'hydrates formée.

Les données d'entrée du modèle sont les différentes tailles des grains constituant l'échantillon de C₃S utilisé. Grâce à ces données, la surface de la croissance totale des C-S-H est déterminée. Les paramètres pris en compte dans ce modèle sont le nombre de germes initiaux $N(1)$, les vitesses de croissance parallèle V_x et V_y , la vitesse de croissance perpendiculaire V_z et le coefficient de perméabilité P . La principale donnée en sortie est le degré d'hydratation au cours du temps (Figure 10).

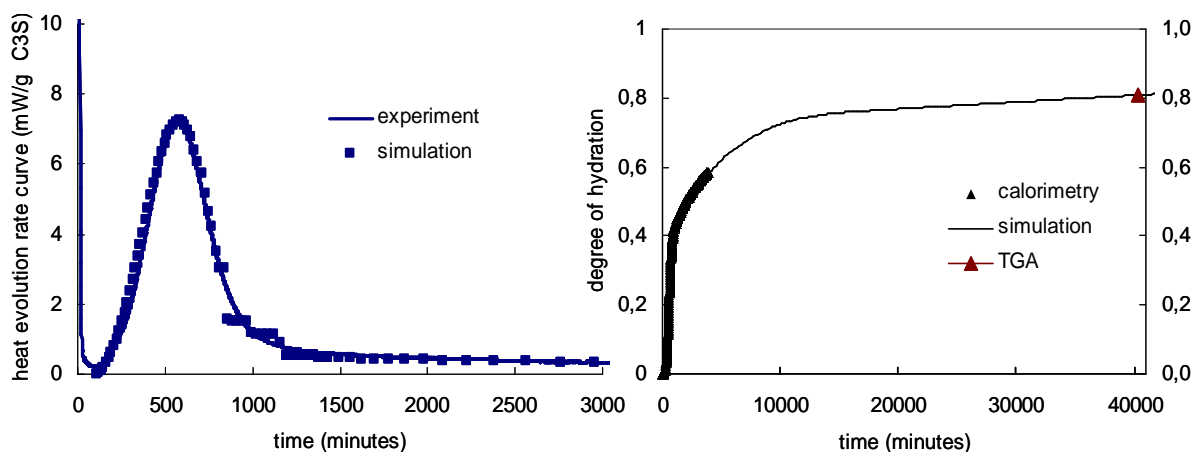


Figure 10 : Evolution expérimentale et simulée de courbes obtenues au cours de l'hydratation de C₃S en pâte à 25 °C. (L/S = 0,5)

Même si les modèles pouvant expliquer l'évolution cinétique de l'hydratation du C_3S n'ont pas la même approche, dans les modèles les plus récents les paramètres jouant sur cette cinétique sont bien définis et identifiés. L'hydratation du silicate tricalcique se déroule en 3 étapes :

- La dissolution du C_3S
- La germination des C-S-H
- La croissance des C-S-H

Comme vu précédemment la cinétique d'hydratation du C_3S peut-être découpée en deux périodes. Dans les paragraphes suivants sont détaillés les principaux paramètres connus pour influencer sur chacune de ces périodes.

I. B- 3) Paramètres contrôlant la période initiale de l'hydratation du C_3S

Au cours de la période initiale de l'hydratation deux réactions sont mises en jeu :

- La dissolution du C_3S
- La germination des C-S-H

Premièrement nous détaillerons les paramètres agissant sur la dissolution du C_3S , puis ceux qui agissent sur la germination des hydrosilicates de calcium.

a) Paramètres agissant sur la dissolution du C_3S

Parmi les paramètres connus pour influencer la dissolution du C_3S , on peut retenir :

- Les défauts de la surface de dissolution
- La concentration initiale en hydroxyde de calcium ($Ca(OH)_2$)
- Le rapport Volume/Surface
- La surface spécifique
- La présence de sels phosphatés

- Les défauts de la surface de dissolution

On peut distinguer 3 principaux mécanismes de dissolution^{43,44,45,46} qui peuvent avoir lieu simultanément. Ces derniers sont schématisés sur la Figure 11⁴⁷ :

- Dissolution par la formation d'îlots de dissolution sur des surfaces parfaites avec ou sans la présence d'impuretés.
- Dissolution par la formation de piqûres au niveau des dislocations de surface.
- Dissolution « marche par marche » dans les zones où la rugosité était déjà marquée.

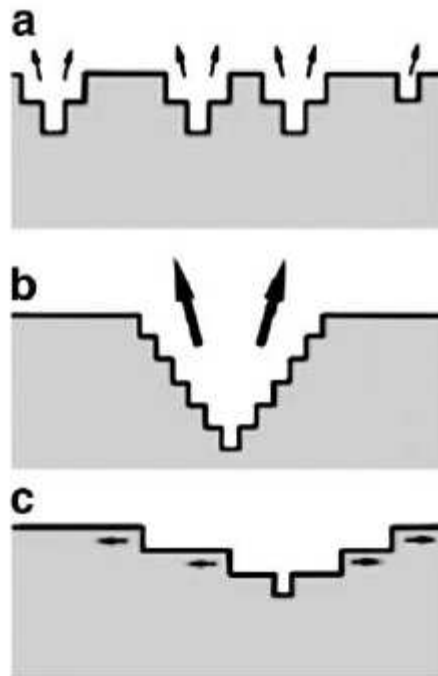


Figure 11 : Schématisation des 3 principaux mécanismes de dissolution. (a)- Formation d'îlots de dissolution, (b)- Formation de piqûres au niveau des dislocations, (c)- Dissolution « marche par marche » (schéma Juilland, P.)⁴⁷.

Les deux premiers mécanismes sont des mécanismes de dissolution rapide et ont lieu dans des solutions dont les degrés de sous-saturations par rapport à la phase se dissolvant sont faibles. Le troisième mécanisme par contre, est un mécanisme de dissolution lente et s'effectue indépendamment de la sous-saturation. C'est le seul mécanisme à prendre en compte pour des écarts à l'équilibre faibles^{48,49,50,51}.

Il existe un degré de sous-saturation critique noté σ_{crit} , à partir duquel la formation de piqûres au niveau des dislocations de surface s'effectue spontanément. Quand l'activité ionique est élevée et à partir de l'instant où la sous-saturation devient supérieure à cette valeur, la formation de piqûres n'est plus spontanée et s'arrête rapidement. Il y a une transition vers un mécanisme de dissolution « marche par marche » plus lent^{47,51,52}.

- La concentration initiale en hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2)

Sur la Figure 12 sont représentées les évolutions temporelles de la concentration en ions silicates au cours de la dissolution pure de C_3S dans des solutions d'hydroxyde de calcium de concentrations initiales, 0 mmol/L ; 2,5 mmol/L ; 5,5 mmol/L ; 8,5 mmol/L et 11 mmol/L à L/S de 10 000. Le système reste continûment sous-saturé par rapport au C-S-H. Plus la concentration en hydroxyde de calcium est élevée plus la pente à l'origine des courbes est faible. La vitesse de dissolution du C_3S diminue quand la concentration en hydroxyde de calcium augmente. Plus la concentration initiale en hydroxyde de calcium est élevée, plus l'écart à l'équilibre de solubilité du C_3S est faible ce qui entraîne une vitesse de dissolution plus faible.

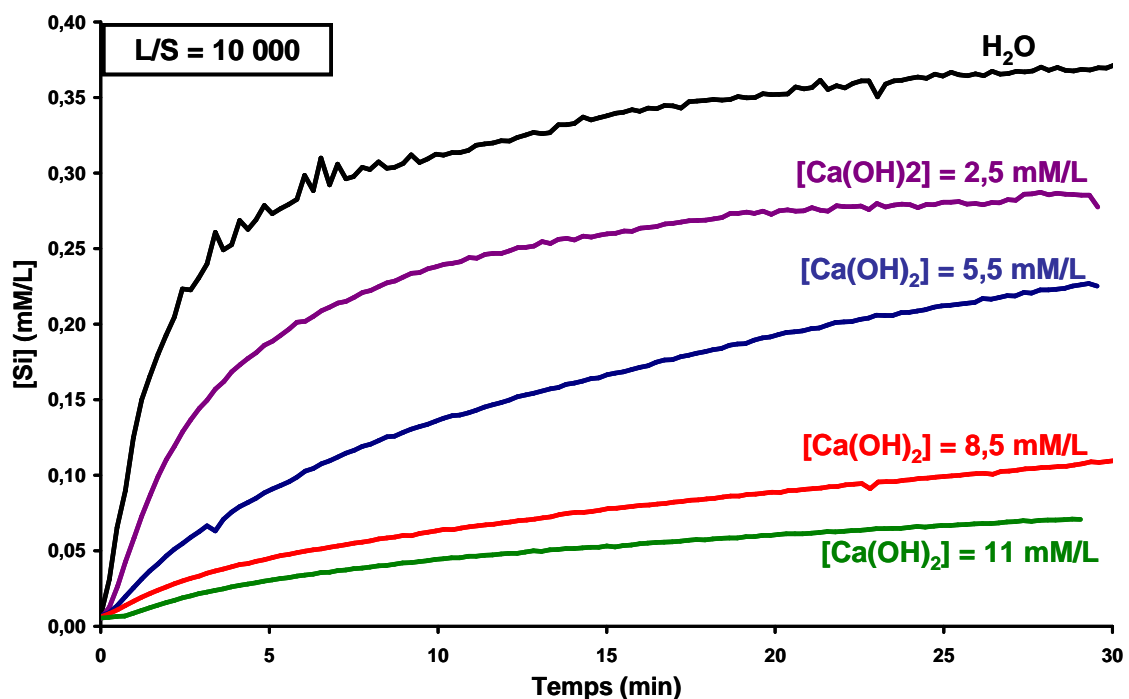


Figure 12 : Evolution temporelle de la concentration en ions silicates au cours de la dissolution pure du C_3S dans des solutions d'hydroxyde de calcium de concentrations différentes (L/S = 10 000).

- Le rapport volume/surface : Le rapport liquide sur solide (L/S)

La vitesse de dissolution varie de manière monotone en fonction du rapport massique Liquide sur Solide (L/S). Plus le rapport L/S est faible, plus la vitesse de dissolution est faible (Figure 13). A fort rapport L/S, il faut dissoudre plus de matière pour atteindre les mêmes concentrations en ions calcium en solution et les mêmes degrés de sursaturation que ceux atteints à faible rapport L/S. A fort L/S la dissolution est donc plus rapide.

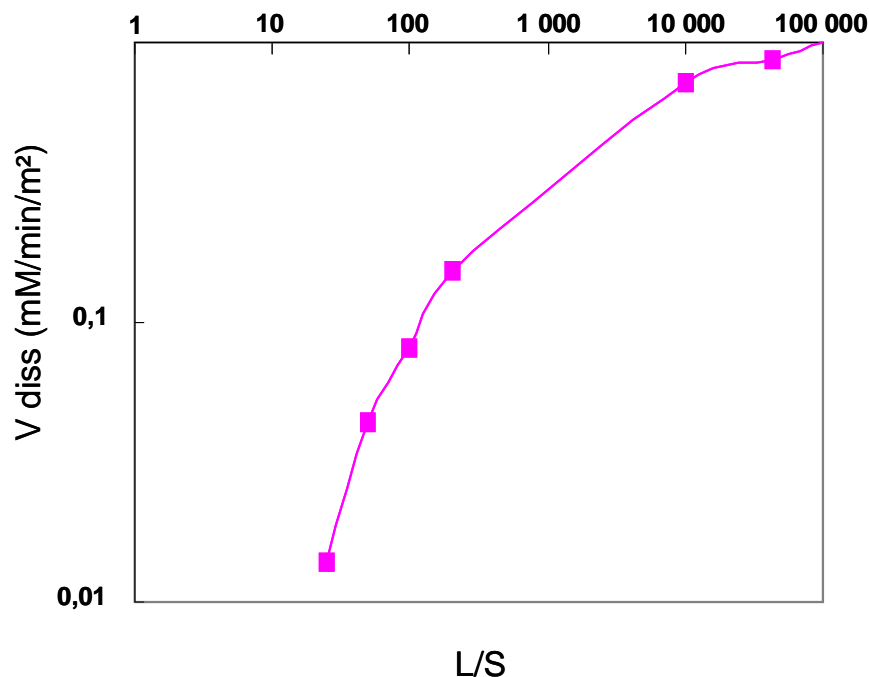


Figure 13 : Vitesse de dissolution initiale du C_3S en fonction du rapport L/S. (données Nonat, A.)

- La dimension de la Surface : La surface spécifique

Sur la Figure 14 sont représentées les concentrations en ions silicates en solution au cours des 3 premières minutes de l'hydratation de deux C_3S de différentes granularités (Annexe 4) dans l'eau. Il est constaté que la pente à l'origine donc la vitesse d'apparition des ions silicates dans le cas du C_3S -1, dont la surface spécifique est plus élevée que celle du C_3S -2, est plus importante. La dissolution étant un phénomène interfacial, la vitesse de dissolution surfacique ($m^2.s^{-1}$) reste constante. Ainsi plus les grains sont fins plus la vitesse globale de dissolution initiale est importante.

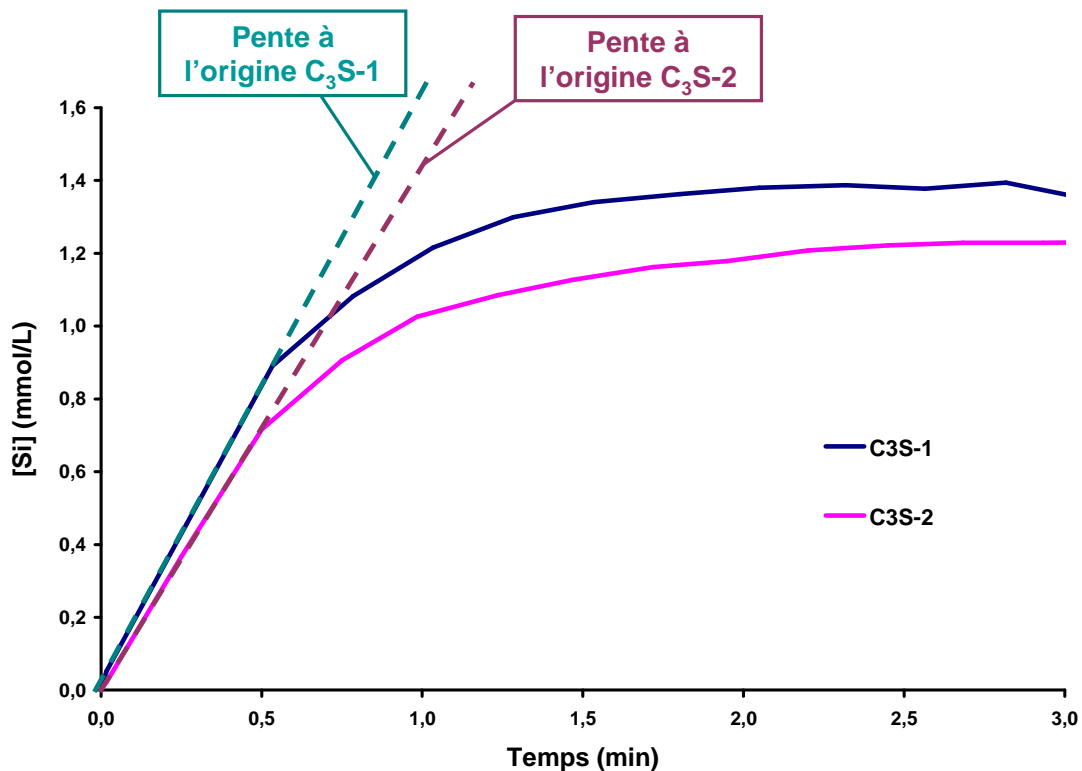


Figure 14 : Vitesse d'apparition des ions silicates en solution au cours des premières secondes de l'hydratation dans l'eau du C₃S-1 et du C₃S-2 qui ont respectivement une taille moyenne de 4,8 μm et 5,5 μm et des surfaces spécifiques de 0,39 m²/g et 0,34 m²/g à L/S=250.

- La présence de sels phosphatés

L'effet des sels sur la dissolution des phases silicates du ciment n'a pas été aussi largement étudié que ne l'a été l'hydratation. Cependant, Bénard⁵³ a montré que la présence de sels de phosphates alcalins en solution modifiait la dissolution du C₃S. Plus la concentration initiale en ions phosphates en solution est élevée, plus les vitesses d'apparition des ions calcium et silicates donc la vitesse de dissolution est faible. Une adsorption des ions phosphates à la surface des grains ou encore une modification du degré de sous-saturation du C₃S pourrait expliquer la diminution de la vitesse.

b) Paramètres agissant sur la germination des C-S-H

Les paramètres connus pour influencer la germination des hydrosilicates de calcium sont principalement :

- Le degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H atteint avant leur précipitation
- La nature de la surface de germination
- L'étendue de la surface de germination
- Le rapport liquide sur solide (L/S)
- La concentration en hydroxyde de calcium
- La présence de sels de gluconate
- L'influence des ions naturellement présents dans une pâte de ciment

- Le degré de sursaturation de la solution

La théorie de la germination^{54,55,56,57} conduit à une relation entre le temps d'induction (t_{ind}), temps nécessaire à l'apparition des premiers germes stables et le degré de sursaturation par rapport à la phase qui précipite :

$$\ln t_{ind} = \frac{f\Omega^2 \gamma^3}{(kT)^3 \ln^2 \beta} - \ln K_0$$

où β est le degré de sursaturation, k est la constante de Boltzman, T est la température, γ est l'énergie interfaciale cristal-solution et Ω est le volume moléculaire.

Sur la Figure 15 est représentée l'évolution du temps d'induction en fonction du degré de sursaturation de solutions sursaturées par rapport aux C-S-H (a). Plus le degré de sursaturation est élevé, plus la germination des C-S-H est « facile » et par conséquent rapide. L'évolution linéaire du temps d'induction en fonction de $1/(\ln\beta)^2$ (b) montre que la germination des C-S-H obéit aux lois de germination-croissance cristalline.

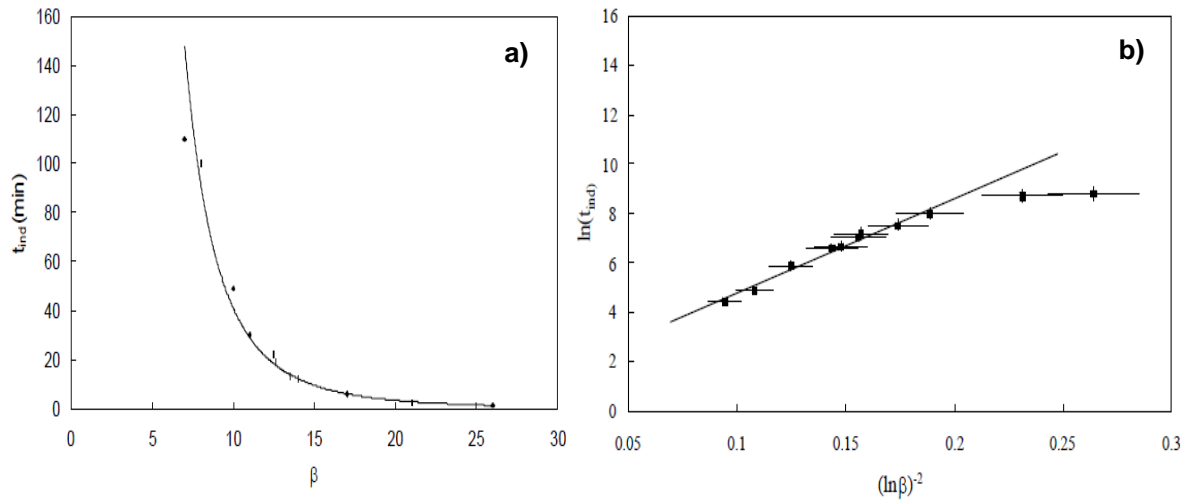


Figure 15 : Confirmation de la loi de croissance cristalline.

- a) Evolution du temps d'induction avant précipitation des germes de C-S-H en fonction du degré de sursaturation des solutions obtenue au cours d'expériences de germination homogène.
- b) Variation du logarithme du temps d'induction en fonction de $(\ln \beta)^2$ obtenue à partir des expériences de germination homogène. (données Garrault, S.)¹⁴

De plus, plus le degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H (β_{C-S-H}) est grand, plus la quantité de C-S-H formés dans les germes est importante. En effet, conformément à la Figure 4, la quantité de C-S-H formés dans les germes est proportionnelle à l'écart à l'équilibre de solubilité des C-S-H (segment $\beta\chi$).

Des β_{C-S-H} différents peuvent être atteints avec des C_3S différents. Sur la Figure 16 a, sont représentées les évolutions temporelles de la concentration en ions silicates au cours de l'hydratation de deux C_3S différents dans l'eau et en suspension diluée. Plus la surface spécifique est importante, plus la vitesse de dissolution du C_3S est élevée et permet d'atteindre des β_{C-S-H} plus grand. La chute de la concentration en ions silicates sera donc plus importante ce qui conduit à une quantité de C-S-H formés dans les germes initiaux (Figure 16 b) plus importante.

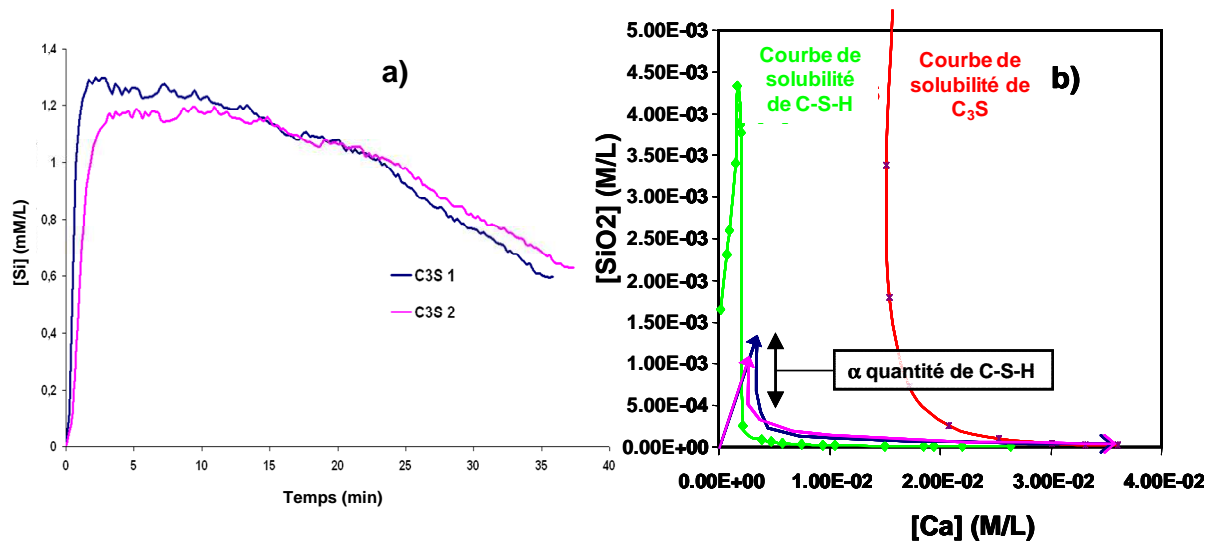


Figure 16 : a) Evolution de la concentration en ions silicates en fonction du temps au cours de l'hydratation dans l'eau du C₃S-1 et du C₃S-2 qui ont respectivement une taille moyenne de 4,8 μm et 5,5 μm et des surfaces spécifiques de 0,39 m²/g et 0,34 m²/g à l/S = 250.
 b) Evolution schématique des concentrations en calcium et en silice indépendamment du temps au cours de l'hydratation dans l'eau du C₃S-1 et du C₃S-2 qui ont respectivement une taille moyenne de 4,8 μm et 5,5 μm et des surfaces spécifiques de 0,39 m²/g et 0,34 m²/g.

- La nature de la surface de germination

Il est possible de faire germer des C-S-H sur différents types de surface^{14,58}. Ces surfaces de germination sont entre autres premièrement, le silicate tricalcique, le silicate dicalcique, la calcite ou encore les latex. Nicoleau⁵⁸ a classé l'affinité entre les C-S-H et les différentes surfaces de germination en examinant l'angle de mouillage.

$$\text{PSB}_{[\text{Ca}]_{\text{faible}}} < \text{Homogène} < \text{SB} < \text{PSB}_{[\text{Ca}]_{\text{moyenne}}} < \text{AV022} < \text{Calcite} < \text{PSB}_{[\text{Ca}]_{22\text{mmol/L}}} < \text{C}_2\text{S} < \text{C}_3\text{S} < \text{C-S-H}$$

où le **PSB** est un latex dit polyacrylique dont le cœur est un copolymère de styrène-butadiène et dont la surface est constituée de chaînes polyacryliques, le **SB** un latex dit polyacrylamide dont le cœur est aussi un copolymère de styrène-butadiène et dont la surface est constituée de chaînes polyacrylamides. Le latex **AV022** est dit polyvinylalcoolique, son cœur est formé de polyacétate de vinyle et sa surface d'alcool polyvinylique.

- L'étendue de la surface de germination

Sur la Figure 17 est reporté le temps d'induction nécessaire à la précipitation des C-S-H en fonction de la quantité de calcite (CaCO₃) introduite dans des solutions

sursaturées par rapport aux C-S-H à degré de sursaturation constant. Plus la quantité de calcite ajoutée est grande, plus la surface disponible pour la germination est grande et plus le temps d'induction est court. Cependant à partir d'une certaine quantité de calcite ajoutée le temps d'induction ne varie plus. Par conséquent, il y a un seuil à partir duquel l'étendue de la surface de germination n'a plus d'effet sur la germination des C-S-H.

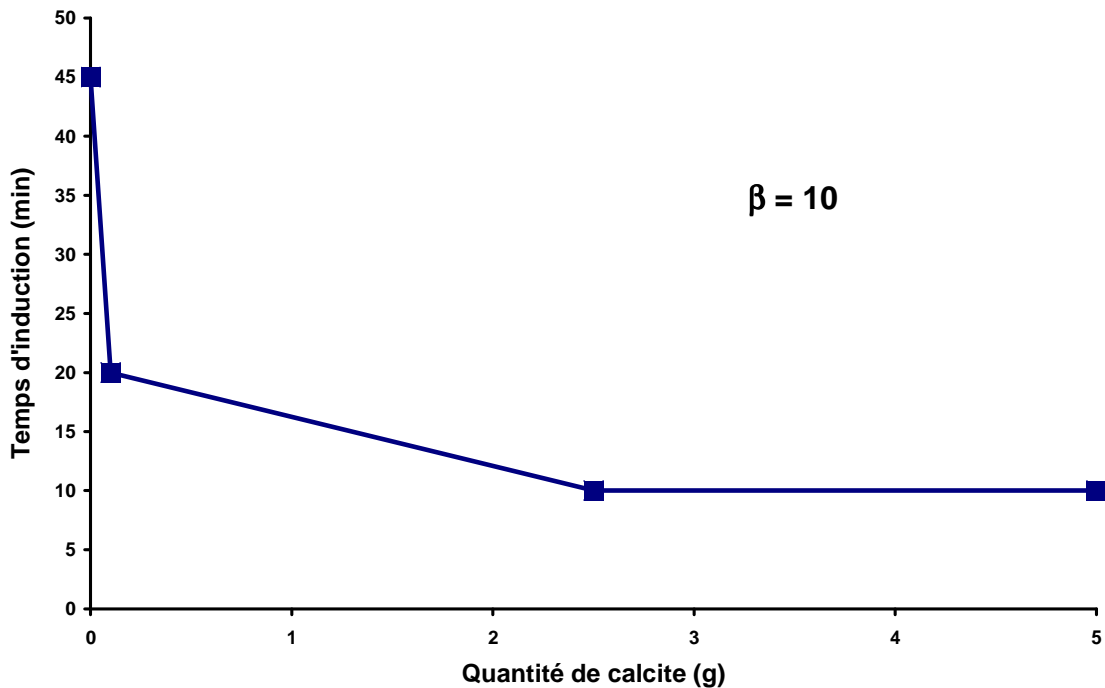


Figure 17 : Evolution du temps d'induction en fonction de la quantité de calcite introduite en solution à degré de sursaturation par rapport au C-S-H constant. ($\beta_{C-S-H}=10$)

Pendant l'hydratation du C_3S , il est impossible de mesurer le temps d'induction. Cependant, il est possible de faire varier la surface de germination en modifiant le rapport L/S, en changeant la surface spécifique ou encore en ajoutant des composés inertes. Dans une pâte de ciment, les produits issus de l'hydratation des autres phases du ciment tels que les AFm offrent eux aussi une surface supplémentaire pour la germination puis la croissance des C-S-H⁵⁹.

- Le rapport Liquide sur Solide (L/S)

Sur la Figure 18 sont tracées les évolutions de la concentration en ions silicates en fonction du temps pour les hydratations de C_3S dans une solution d'hydroxyde de calcium de concentration initiale de 9 mmol/L et effectuées au rapport L/S de 50 et au rapport L/S

de 3 000. Pour le rapport L/S de 50 le degré de sursaturation maximal par rapport au C-S-H atteint est de 8 tandis qu'il vaut 15 pour le rapport L/S de 3 000¹⁴. Du fait du degré de sursaturation supérieur atteint, la chute de concentration en ions silicates $\Delta_1[\text{Si}]$ au cours de l'hydratation de C_3S à L/S de 3 000 est supérieure à celle obtenue avec un L/S de 50, $\Delta_2[\text{Si}]$. Plus le rapport L/S est grand, plus la quantité de C-S-H dans les germes initiaux formés est importante.

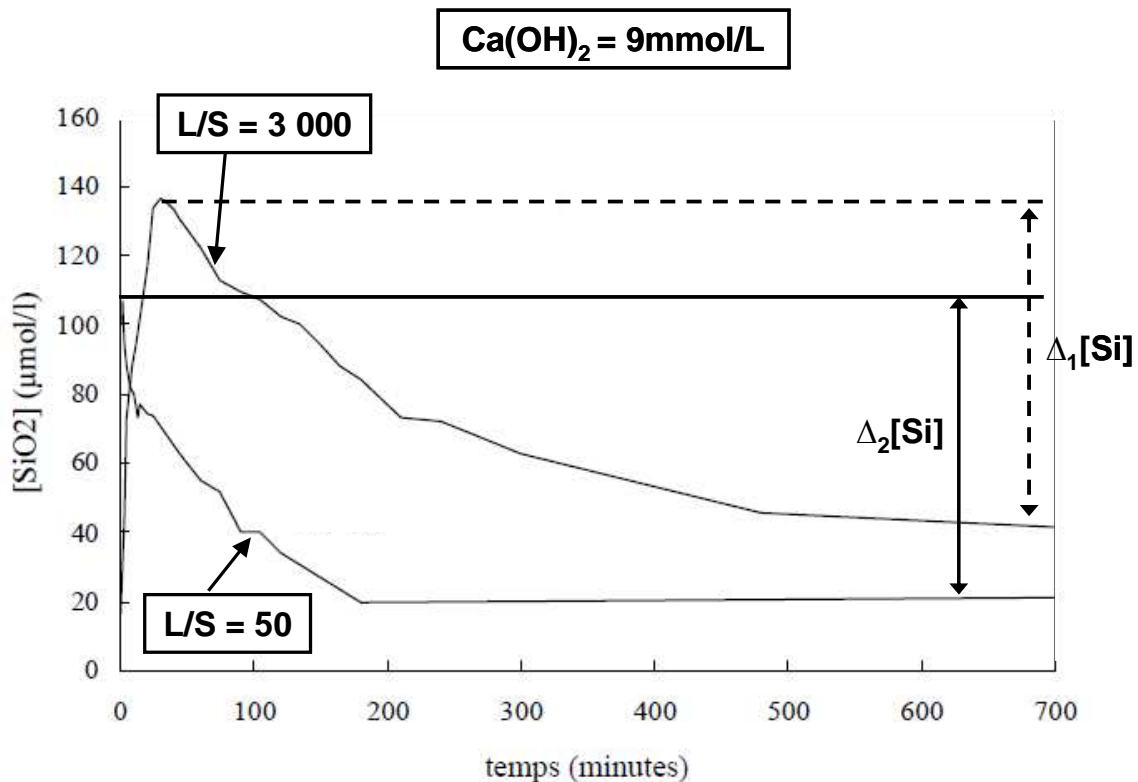


Figure 18 : Variation de la concentration en ions silicates au cours de l'hydratation de C_3S dans une solution d'hydroxyde de calcium à 9 mmol/L pour des rapports L/S de 3 000 et de 50. $\Delta_1[\text{Si}]$ et $\Delta_2[\text{Si}]$ valent respectivement 100 mmol/L et 80 $\mu\text{mol/L}$. Ces valeurs correspondent respectivement à une précipitation de 20 μmol et 16 μmol de C-S-H (données Garrault, S.)¹⁴.

- - La concentration en hydroxyde de calcium (Ca(OH)_2)

Sur la Figure 19 sont présentées les variations de la concentration en silice au cours d'hydratations de C_3S démarrées dans une solution de concentration initiale en hydroxyde de calcium de 11 mmol/L (solution 1) et dans une solution de concentration initiale de hydroxyde de calcium de 22 mmol/L (solution 2). $\Delta_1[\text{SiO}_2]$, largement est supérieur à $\Delta_2[\text{SiO}_2]$. Ces données correspondent respectivement aux valeurs de la chute de concentration en ions silicates au bout de 28 minutes d'hydratation de C_3S dans la

solution 1 et dans la solution 2. Plus la concentration en hydroxydes de calcium est faible, plus la quantité de C-S-H dans les germes initiaux formés est importante (cf. Figure 4).

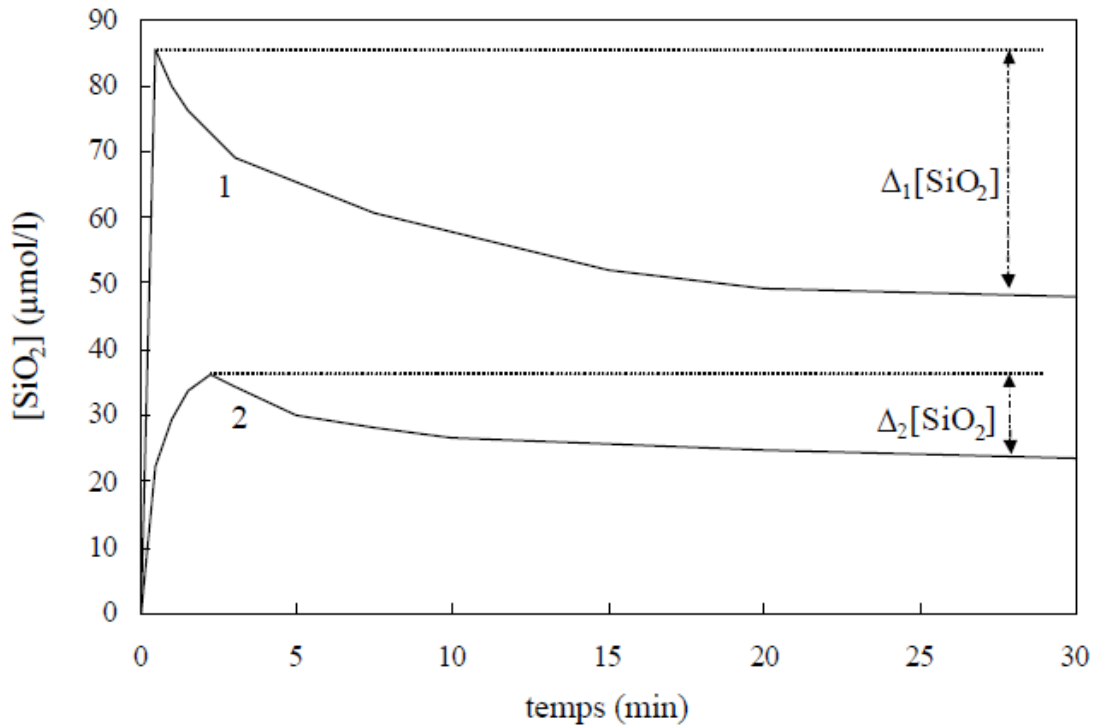


Figure 19 : Variation de la concentration en silice au début de l'hydratation de C_3S démarrée dans des solutions à différentes concentrations en hydroxyde de calcium. Dans les deux cas 20 g de réactifs ont été hydratés dans 1 L de solution. La courbe 1 et la courbe 2 correspondent respectivement à des concentrations en hydroxyde de calcium initiales en solution de 11 mmol/L et de 22 mmol/L. Les valeurs de $\Delta_1[SiO_2]$ et $\Delta_2[SiO_2]$ correspondent à une précipitation de 50 μmol et 23 μmol de C-S-H respectivement. (données Garrault, S.)¹⁴

- Les sels de gluconate

Les sels de gluconate sont des sels dérivés du glucose. Ils sont connus pour être des retardateurs de l'hydratation C_3S ^{60,61}. Sallier⁶² a montré que ce retard est dû au fait que le gluconate ou un complexe calcium-gluconate⁶³, « bloque » la croissance des germes de C-S-H. Mais la croissance des germes n'est pas annihilée, elle se fait malgré la présence importante de gluconate ou du complexe en solution.

- L'influence d'ions naturellement présents dans une pâte de ciment

Nous avons vu précédemment que du sulfate de calcium, sous forme de gypse ou d'hémihydrate, était ajouté au clinker pour fabriquer le ciment Portland Ordinaire (ceci

afin de réguler la réactivité des phases aluminates). Outre les éléments majeurs, les clinkers, contiennent entre autres des sulfates alcalins. Au cours de l'hydratation d'une pâte de ciment, les ions sulfates provenant des sulfates alcalins, tout comme ceux issus des sulfates de calcium, sont consommés. La solution interstitielle devient alors une solution d'hydroxydes alcalins. Les effets de ces différents composés ont été spécifiquement étudiés. Ainsi, il a été mis en évidence que les sulfates alcalins^{14,64}, notamment le sulfate de potassium, et les hydroxydes alcalins⁶⁵, ont pour principal effet d'augmenter la quantité de germes de C-S-H. Ces effets sur la quantité de C-S-H dans les germes formés s'expliquent principalement par des modifications de la solubilité du C-S-H³ et sûrement celle du C₃S en présence de ces ions.

I. B- 4) Paramètres contrôlant la seconde période de l'hydratation du C₃S

Les paramètres étudiés dans ce paragraphe sont soit liés aux événements ayant eu lieu au cours de la première période de l'hydratation du silicate tricalcique ou bien liés aux conditions du milieu dans lequel les hydrosilicates de calcium croissent. Ces paramètres peuvent être répartis en deux catégories :

- Ceux qui modifient la quantité de C-S-H dans les germes initiaux formés
- Ceux qui modifient le mode de croissance des C-S-H

- Modification de la quantité de C-S-H dans les germes initiaux :

L'évolution de l'avancement de l'hydratation de C₃S recouvert de différentes quantités de C-S-H dans une solution sursaturée par rapport à la portlandite et dont la concentration en hydroxyde de calcium est maintenue constante est présentée Figure 20. Plus la quantité de C-S-H dans les germes initiaux est importante, plus l'accélération de l'hydratation a lieu tôt. De plus, plus la quantité de C-S-H dans les germes initiaux formés est grande, plus le ralentissement de l'hydratation a lieu tôt et pour un taux d'avancement plus faible.

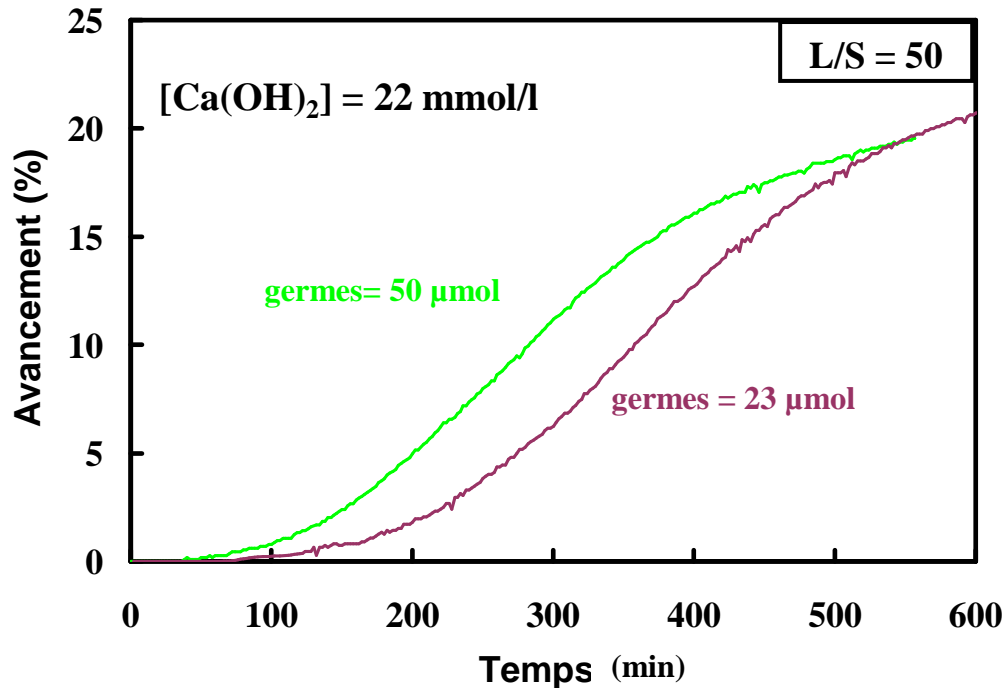


Figure 20 : Evolution du pourcentage d'avancement de l'hydratation de C₃S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium à 11 mmol/L et recouvert de 50 μmol de C-S-H dans un cas et de C₃S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium à 22 mmol/L et recouvert de 23 μmol de C-S-H dans l'autre. Ces hydratations ont été réalisées dans une solution saturée par rapport à la Portlandite et dont la concentration en Ca(OH)₂ est maintenue constante et égale à 22 mmol/L. (données Garrault, S.)¹⁴

En outre, de manière analogue à la germination et à la croissance de cristaux dans la nature, des germes de C-S-H préalablement formés et introduits au cours de l'hydratation du C₃S peuvent accélérer le développement des C-S-H^{66,67} (Figure 21).

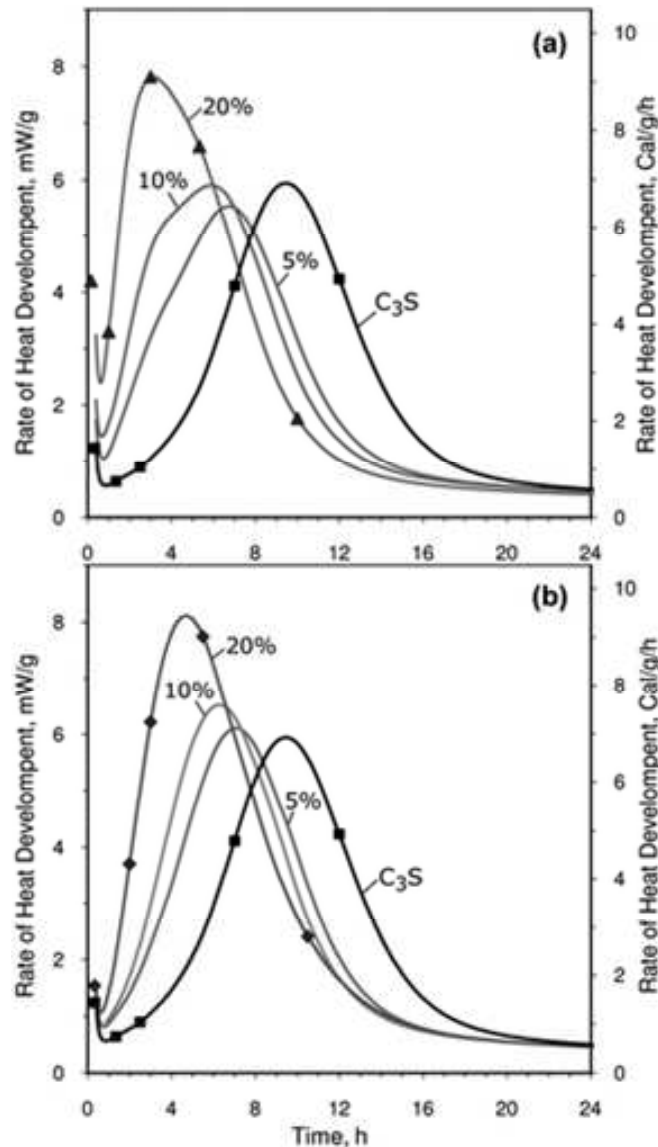


Figure 21 : Flux de chaleur obtenus par calorimétrie isotherme pour des systèmes $C_3S/C-S-H$ contenant différentes quantités (par rapport à la masse de C_3S) de $C-S-H$ synthétisés. (a) addition de $C-S-H$ de $C/S = 0,8$. (b) addition de $C-S-H$ de $C/S = 1,2$ ⁶⁷.

La quantité de $C-S-H$ dans les germes initiaux varie notamment avec le rapport L/S et la concentration en hydroxyde de calcium comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent.

- Modification du mode de croissance des $C-S-H$
 - La concentration en $Ca(OH)_2$

En Figure 22 a) sont reportées les évolutions de l'avancement de l'hydratation en suspensions diluées de C_3S dans des solutions d'hydroxyde de calcium de concentrations 13 mmol/L ; 22 mmol/L ; 24 mmol/L et 27 mmol/L. Plus la concentration en hydroxyde

de calcium est faible, plus vite le recouvrement total des grains est atteint et ce pour de petites valeurs d'avancement. Ces constats ont pu être expliqués par des différences de mode de croissance des C-S-H à forte et à faible concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$. A faible concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la vitesse de croissance des C-S-H parallèlement à la surface des grains est prépondérante ce qui entraîne un le recouvrement des grains plus tôt et pour de petites valeurs d'avancement (Figure 22 b))¹⁴. *A contrario*, à forte concentration en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ la vitesse de croissance des C-S-H perpendiculairement à la surface des grains est favorisée ce qui entraîne un recouvrement tardif et ce pour des valeurs d'avancement plus élevées.

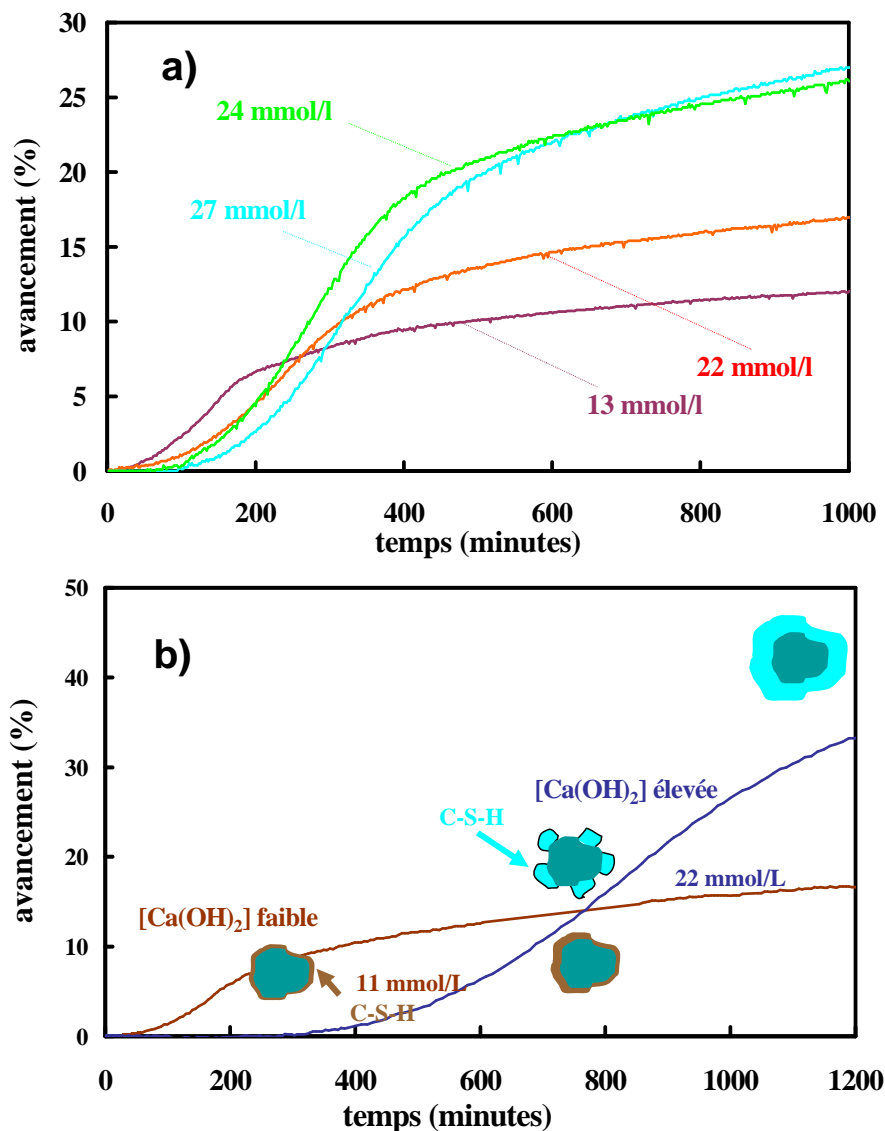


Figure 22 : a) Evolution du pourcentage d'avancement de l'hydratation de C_3S dans des solutions d'hydroxyde de calcium de concentrations différentes à $L/S = 50$. b) Schéma illustrant les différences du mode de croissance des hydrosilicates de calcium à forte et faible concentration en hydroxyde de calcium déduites des courbes cinétiques¹⁴. (données Garrault, S.)

- L'ajout de sels inorganiques

Dans le cas du silicate tricalcique, ces électrolytes sont utilisés pour leurs effets retardateurs ou accélérateurs de prise et de durcissement des pâtes^{68,69,70}. Les électrolytes de sels alcalins et/ou de calcium, chlorés ou nitrés en autres, induisent des modifications importantes durant la période de croissance des C-S-H. A titre d'exemple, sur la Figure 23 est représentée l'évolution temporelle du flux de chaleur et du flux cumulé au cours de l'hydratation en pâte de C_3S et de $C_3S+CaCl_2$. En présence de $CaCl_2$ le recouvrement est atteint plus tôt et pour des valeurs d'avancement plus élevées. Ceci a été expliqué par une augmentation de la vitesse de croissance des C-S-H à la surface du C_3S et principalement leur croissance perpendiculaire⁷¹.

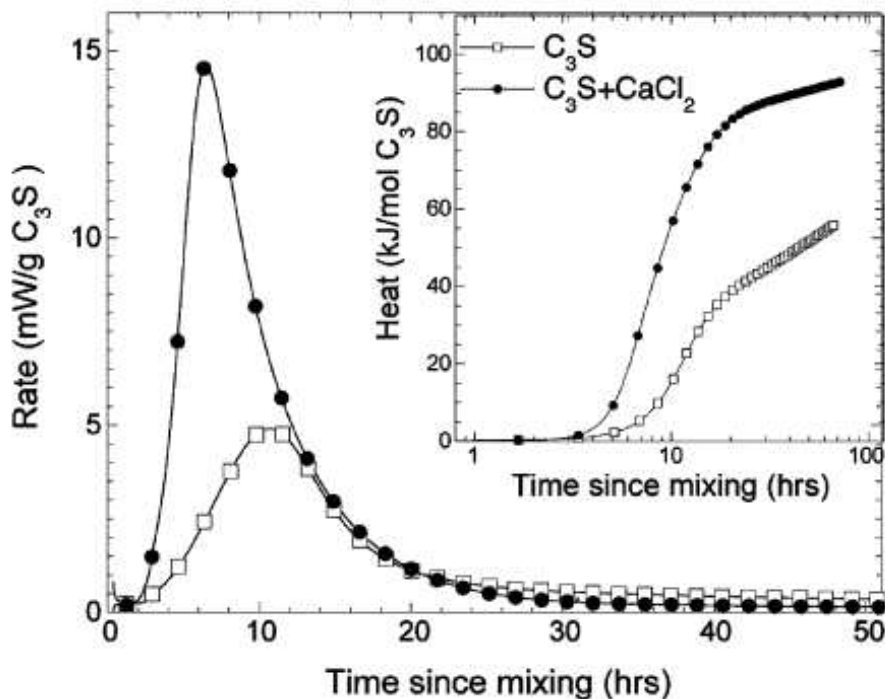


Figure 23 : Courbes cinétiques au cours de l'hydratation en pâte de C_3S et de $C_3S+CaCl_2$ obtenues par calorimétrie isotherme à $20\text{ }^\circ\text{C}$ ⁷².

Comme nous avons pu le voir, l'hydratation du C_3S seul a fait l'objet de nombreux travaux qui ont permis de décrire son hydratation. Même si les processus de dissolution/précipitation restent les mêmes, les autres phases ou éléments présent dans la pâte de ciment peuvent agir sur l'hydratation du C_3S . Dans le paragraphe suivant nous comparerons l'hydratation du C_3S et celle de l'alite du ciment Portland Ordinaire.

I. B- 5) Evolution cinétique de l'hydratation du C_3S et du ciment Portland Ordinaire

Dans de nombreux cas les influences de paramètres exogènes à l'hydratation du C_3S et du ciment sont identiques. Ces paramètres sont l'effet de la plupart des sels inorganiques, l'effet de surfaces de croissance additionnelles, etc...

La Figure 24 compare le flux de chaleur cumulé obtenu au cours de l'hydratation de C_3S seul à celui obtenu pour une pâte de ciment. Le flux de chaleur obtenu dans le cas de la pâte de ciment est principalement dû à l'hydratation de l'alite. La période de faible activité au cours de l'hydratation de ciment est plus longue que dans le cas du C_3S . Elle est qualifiée de « période dormante ». Il s'avère que le processus de germination/croissance continu qui a lieu pendant l'hydratation du C_3S seul, est perturbé dans le cas de la pâte de ciment.

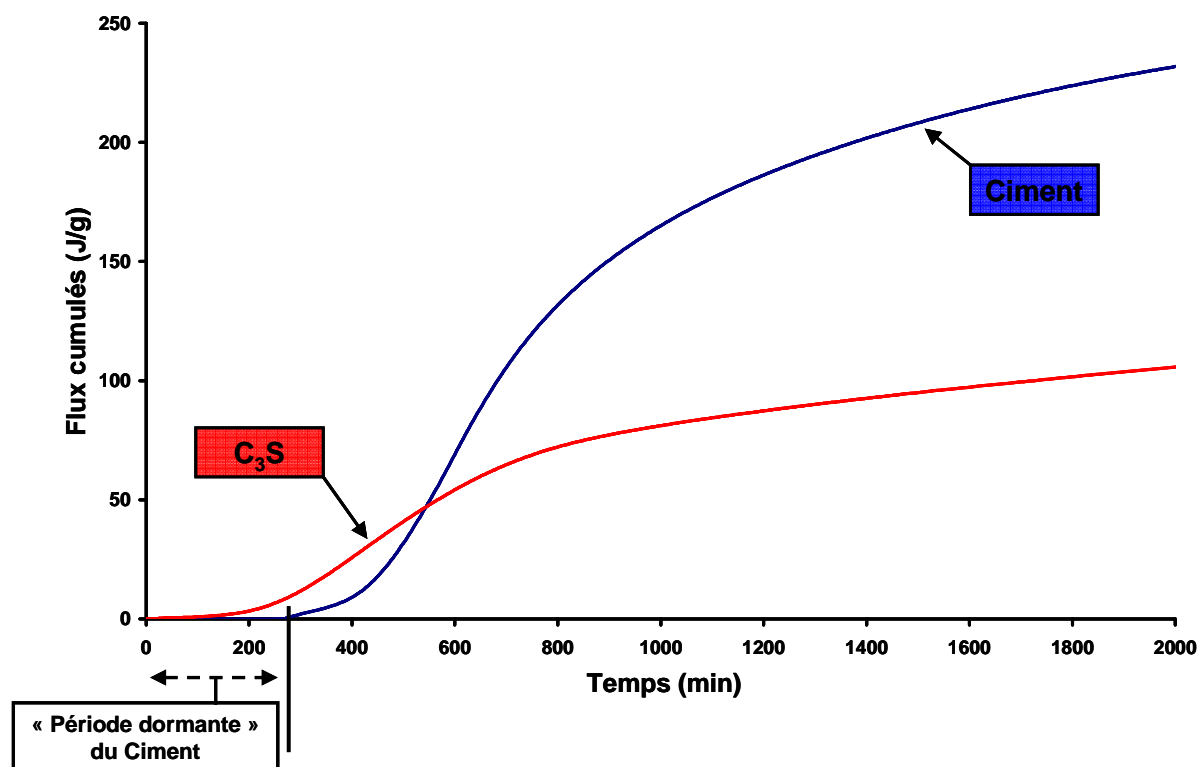


Figure 24 : Evolution des flux cumulés, obtenus à partir de mesures calorimétriques, au cours de l'hydratation de C_3S et d'un ciment Portland CEM I en pâte dans l'eau. (L/S = 0,5)

De nombreuses études ont été menées dans le but de pouvoir expliquer l'apparition de cette « période dormante »^{73,74,75,76,77,78,79,80,81,82,83,84,85,86}. Cependant les théories avancées proviennent principalement de travaux réalisés sur le C₃S pour lequel il n'est pas nécessaire de considérer une « période dormante » pour décrire la cinétique d'hydratation puisque l'évolution de sa vitesse d'hydratation en fonction du temps s'explique simplement par un processus classique de germination/croissance avec un temps nécessaire à l'accélération dépendant de la quantité de germes de C-S-H.

L'alite, présente dans le ciment, est du silicate tricalcique modifié par l'incorporation au cours du processus de clinkerisation d'ions tels que Al³⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, ... L'apparition de la « période dormante » doit donc être due intrinsèquement à l'alite et/ou aux autres phases qui s'hydratent simultanément et à la variation de composition de la phase interstitielle durant l'hydratation du ciment Portland Ordinaire.

II. Objectifs et méthode

Les ciments Portland Ordinaire sont composés majoritairement de phases silicates et de phases aluminates. C'est l'hydratation des phases silicates, au travers de la précipitation des C-S-H, qui est responsable de la prise et du durcissement des pâtes de ciment. L'hydratation du ciment Portland Ordinaire suit l'hydratation de ses phases silicates et plus particulièrement de l'alite. Lors de l'analyse de l'évolution cinétique de l'hydratation des OPC ou du silicate tricalcique seul on distingue deux périodes significatives :

- Une période de faible activité où le pourcentage d'avancement reste faible avec apparition d'une « période dormante » dans le cas de l'hydratation du ciment.
- Une période où le pourcentage d'avancement croît continuellement : La « période de croissance ».

Afin de progresser dans la compréhension de l'hydratation du silicate tricalcique dans le ciment, l'objectif de ce travail est double :

- o Comprendre les origines physico-chimiques de la « période dormante ».
- o Déterminer les leviers qui agissent sur la durée et/ou l'amplitude de la « période dormante » et de la « période de croissance ».

Dans le cas du silicate tricalcique pur, trois étapes ont lieu au cours de l'hydratation, la dissolution de la phase anhydre, la germination des C-S-H puis leur croissance. Malgré les nombreuses recherches approfondies sur le système modèle qu'est l'hydratation du C_3S pur, il reste très difficile de décrire celle-ci au sein de la pâte de ciment qui est un système très complexe. Cette complexité réside tout d'abord dans le fait que, dans le ciment, le C_3S n'est pas pur et que les éléments minoritaires incorporés dans sa structure lors de la cuisson sont aussi susceptibles de passer en solution et de modifier les processus.

De plus les autres phases présentes telle que l'aluminate tricalcique (C_3A), second composant du ciment, modifient la composition de la solution interstitielle. Le fait que l'on voit apparaître une « période dormante » dans le cas de l'hydratation du ciment indique qu'un ou plusieurs de ces paramètres influent sur le début de l'hydratation c'est-à-dire sur le processus de dissolution du C_3S /germination des C-S-H et le début de la croissance des C-S-H. Dans ce travail nous avons considéré l'effet de l'aluminium qui est le principal élément mineur dans l'alite et l'effet des ions aluminates qui sont également relâchés dans la solution interstitielle. Afin de mener à bien cette étude une alite contenant en pourcentage molaire 2,2 % d'aluminium a été synthétisée. Il a été mis en évidence qu'une période dormante apparaissait dans le cas de l'hydratation de cette alite (Figure 25).

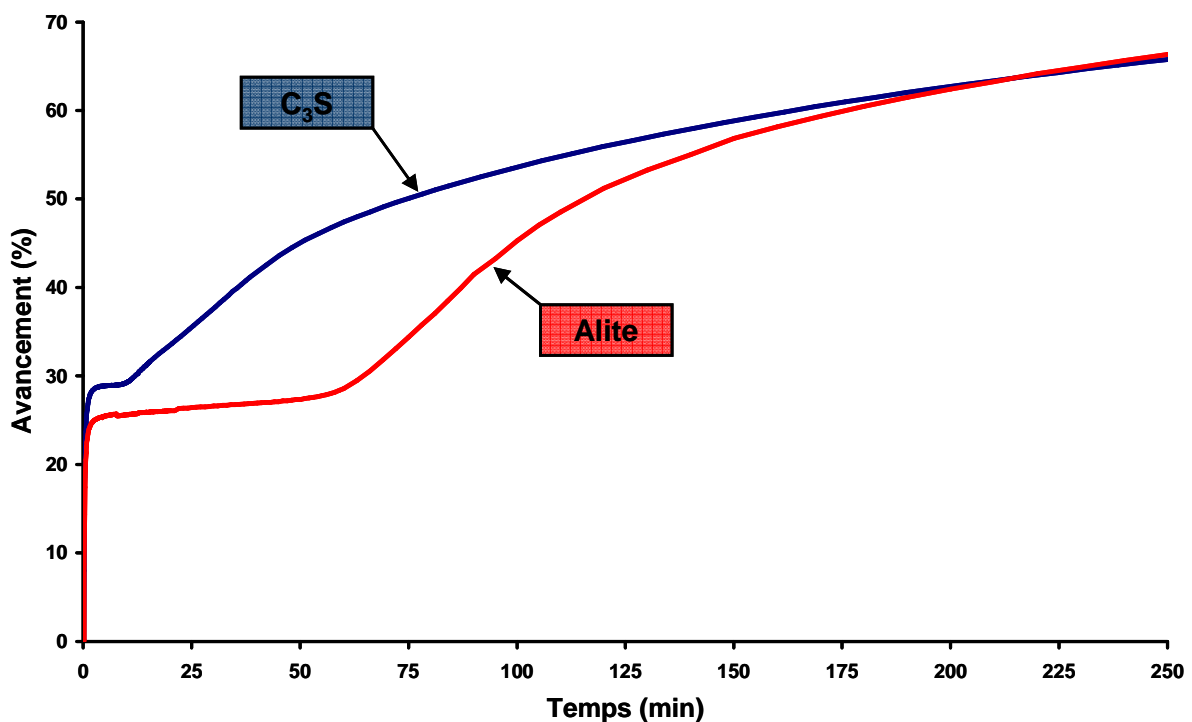


Figure 25 : Evolution du pourcentage d'avancement au cours de l'hydratation de C_3S et d'une alite contenant de l'aluminium en suspension diluée dans l'eau. (L/S = 250)

L'étude comparative de l'hydratation de l'alite dans l'eau, du C_3S dans l'eau et dans des solutions contenant des quantités différentes d'ions aluminates a été réalisée au cours de la première partie de l'hydratation. Les premières et secondes parties

de ce manuscrit présentent les résultats concernant les effets de l'aluminium sur la dissolution pure de la phase silicate et sur la précipitation des germes de C-S-H.

En ce qui concerne l'étape de croissance, outre l'effet de la concentration en hydroxyde de calcium, elle semble principalement modifiée par la présence de sels solubles. La présence de ces sels modifie la vitesse d'hydratation globale des phases silicates et la croissance des germes de C-S-H à la surface des grains se dissolvant. Même si de nombreuses études ont été réalisées, les effets respectifs des différents anions et cations (l'effet plus important des chlorures que celui des nitrates en est un exemple) ne sont pas encore clairement établis et/ou interprétés.

Ainsi les effets des ions solubles halogénures et nitrates de sodium, potassium et calcium ont été étudiés dans ce travail. L'objectif a été d'analyser quantitativement l'influence des sels sur la germination et la croissance des C-S-H lors de l'hydratation du C_3S à l'aide du modèle d'agrégation (cf. Partie I ; paragraphe I.B-2) c)) développé au laboratoire. Sept sels inorganiques, possédant des anions ou des cations communs dans le but de décorréliser leurs effets sur l'hydratation du C_3S et la croissance des C-S-H, ont été utilisés : le nitrate de sodium ($NaNO_3$), le nitrate de potassium (KNO_3), le nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$), le chlorure de sodium ($NaCl$), le chlorure de potassium (KCl), le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et le bromure de calcium ($CaBr_2$). Ces travaux font l'objet de la troisième partie de ce manuscrit

**Partie II : - Effets de l'aluminium sur la
dissolution de la principale phase silicate du
ciment Portland Ordinaire -**

Dans la Partie I il a été mis en évidence qu'une « période dormante » apparaissait au cours de l'hydratation de l'alite du ciment alors qu'elle n'existe pas pour le silicate tricalcique pur. L'un des objectifs de ce travail est de comprendre l'origine de l'apparition de cette période afin de pouvoir contrôler sa durée. La période initiale de l'hydratation des phases silicates du ciment débute par la dissolution de ses phases anhydres. Cette dissolution conduit à une solution sursaturée par rapport aux C-S-H qui précipitent ensuite. Il a été également vu que la dissolution du C_3S et plus précisément le degré de sursaturation par rapport au C-S-H atteint avaient une influence sur les périodes qui suivent durant l'hydratation. Cette partie sera donc consacrée à l'étude de la dissolution de la phase silicate prépondérante dans le ciment. L'alite dans le ciment peut contenir différents éléments mineurs qui sont susceptibles de passer en solution lors de sa dissolution. L'aluminium est le principal d'entre eux. Des ions aluminates sont également libérés en solution par la dissolution des phases aluminates, autres constituants du clinker de ciment Portland, dès leur contact avec l'eau.

Dans le cadre de ce travail, il a été par conséquent tout naturellement considéré l'effet de l'aluminium sur la dissolution du silicate tricalcique. Deux systèmes ont été étudiés et comparés aux hydratations de silicate tricalcique dans l'eau :

- Une alite contenant de l'aluminium a été dispersée dans l'eau afin de déterminer l'influence de l'aluminium présent au sein de la structure du silicate tricalcique sur sa dissolution. Cette alite a été synthétisée spécifiquement pour cette étude et contient un pourcentage molaire en aluminium de 2,2 %.
- Du silicate tricalcique a été hydraté dans des solutions d'aluminate de calcium.

Afin d'étudier la dissolution, il faut que la solution n'atteigne pas la solubilité ou tout du moins la sursaturation critique par rapport au C-S-H pendant la durée de l'expérience pour que ces derniers ne précipitent pas. La solubilité est atteinte pour un rapport massique Liquide/Solide d'environ 7000 dans le cas du C_3S pur dans l'eau¹⁸. Les rapports L/S choisis pour cette étude sont 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000. Le silicate tricalcique utilisé lors de cette étude est le C_3S-2 . Les expériences sont réalisées à 25°C.

I. Effets de l'aluminium inclus dans la structure du silicate tricalcique sur sa dissolution

Afin d'étudier les effets de la présence de l'aluminium dans la structure du C_3S , une étude comparative de la dissolution d'un C_3S et d'une alite contenant de l'aluminium dans l'eau a été menée. Les suivis des concentrations des espèces ioniques en solution au cours de la dissolution de l'alite et du C_3S dans l'eau et pour des rapports L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000 ont été effectués en continu dans 200 mL d'eau par ICP-OES grâce à un montage spécifique (Annexe 3). Les concentrations en silicates, calcium et aluminates en fonction du temps sont représentées sur les Figure 26, Figure 27, Figure 28 et Figure 29.

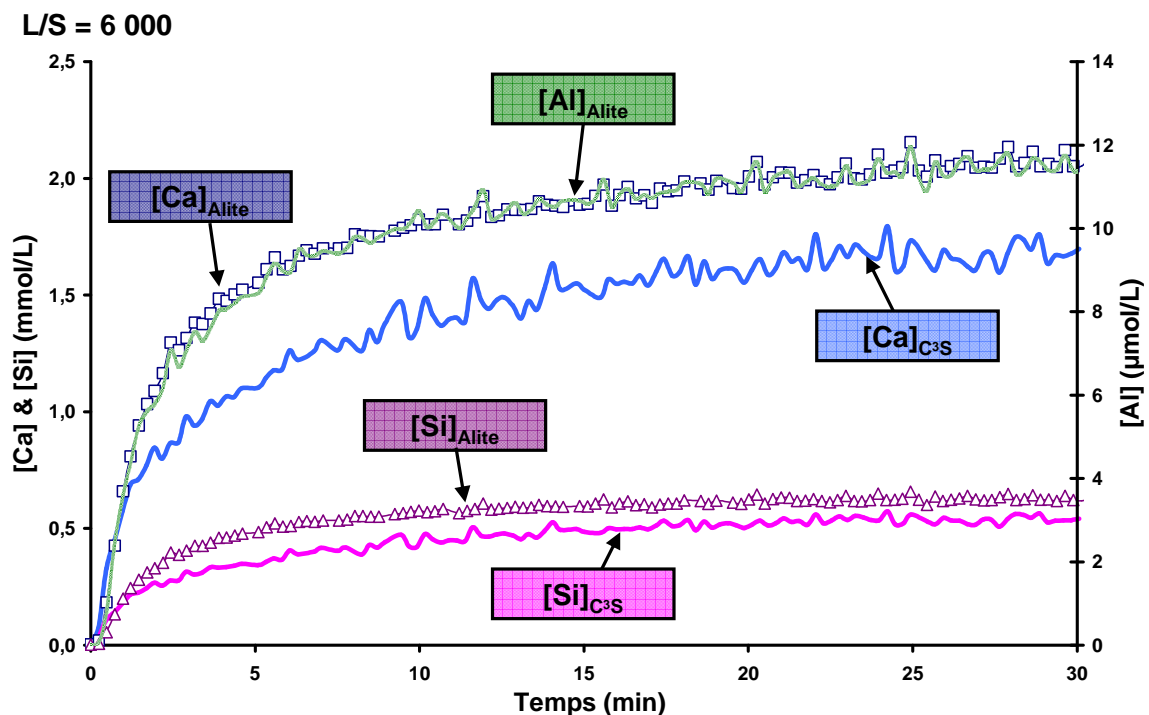


Figure 26 : Evolution des concentrations en ions calcium et silicates, au cours de la dissolution du C_3S et en ions calcium, silicates et aluminates au cours de la dissolution de l'alite en fonction du temps dans l'eau pour un rapport L/S = 6 000.

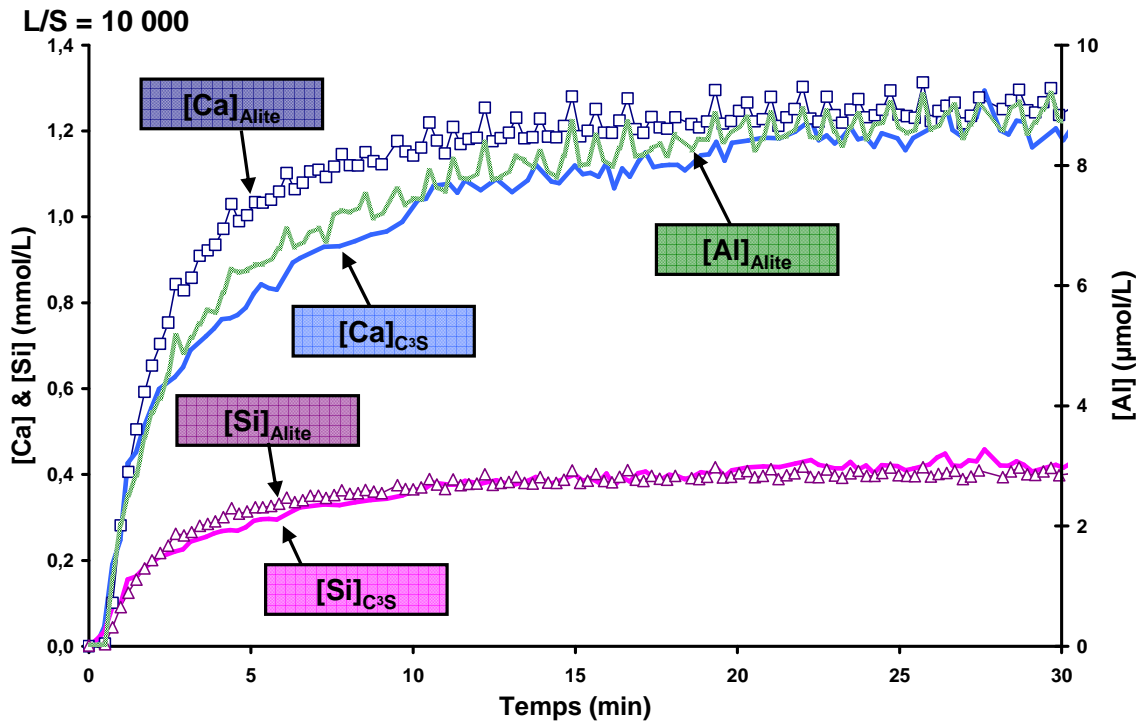


Figure 27 : Evolution des concentrations en ions calcium et silicates, au cours de la dissolution du C₃S et en ions calcium, silicates et aluminates au cours de la dissolution de l'alite en fonction du temps dans l'eau pour un rapport L/S = 10 000.

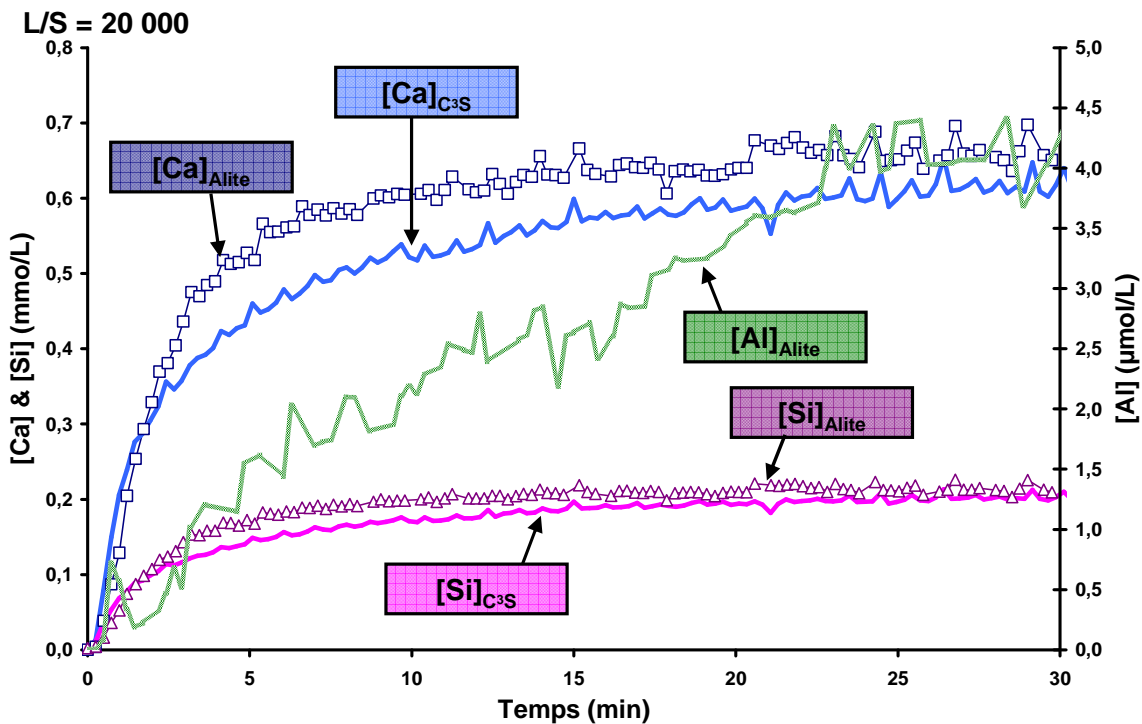


Figure 28 : Evolution des concentrations en ions calcium et silicates, au cours de la dissolution du C₃S et en ions calcium, silicates et aluminates au cours de la dissolution de l'alite en fonction du temps dans l'eau pour un rapport L/S = 20 000.

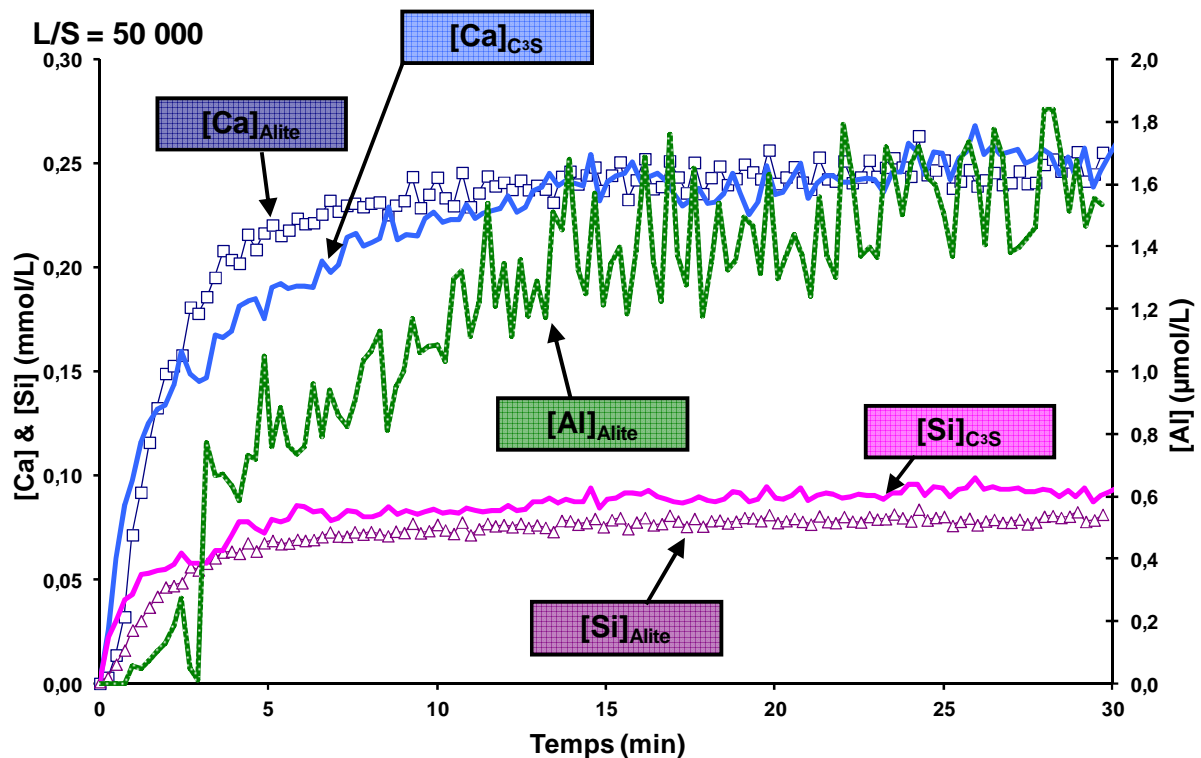


Figure 29 : Evolution des concentrations en ions calcium et silicates, au cours de la dissolution du C_3S et en ions calcium, silicates et aluminates au cours de la dissolution de l'alite en fonction du temps dans l'eau pour un rapport $L/S = 50\ 000$.

Pour interpréter ces résultats nous allons utiliser deux types de représentations :

- La première consiste à éliminer le temps entre les évolutions des différentes concentrations. C'est ce que Barret¹⁶ a nommé « chemin cinétique au cours de l'hydratation ». Ce type de représentation renseigne sur la stœchiométrie de la réaction.
- La seconde permet, en représentant ces évolutions temporelles en pourcentage de dissolution, de comparer les évolutions temporelles à différents rapports L/S donc à différentes sous-saturations par rapport à l'anhydre.

I. A- Evolution des chemins cinétiques associés aux dissolutions de l'alite dans l'eau

Sur la Figure 30 sont représentées les évolutions des concentrations en ions silicates en solution en fonction de la concentration en ions calcium en solution au cours

de la dissolution du C₃S et de l'alite dans l'eau à L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000. Durant les trente minutes de dissolution, la concentration en silice est proportionnelle à la concentration en calcium. Les pentes des droites obtenues sont toutes voisines de 0,32. On retrouve en solution un ion silicate pour trois ions calcium et donc la congruence de la dissolution. Il n'y a pas de précipitation et ce même au rapport L/S de 6 000 qui est une valeur pour laquelle la solution de dissolution devient légèrement sursaturée par rapport aux C-S-H. Par conséquent, il s'agit bien de dissolutions pures et la présence des ions aluminates dans la structure du C₃S n'a pas d'effet sur la congruence de la dissolution de l'alite.

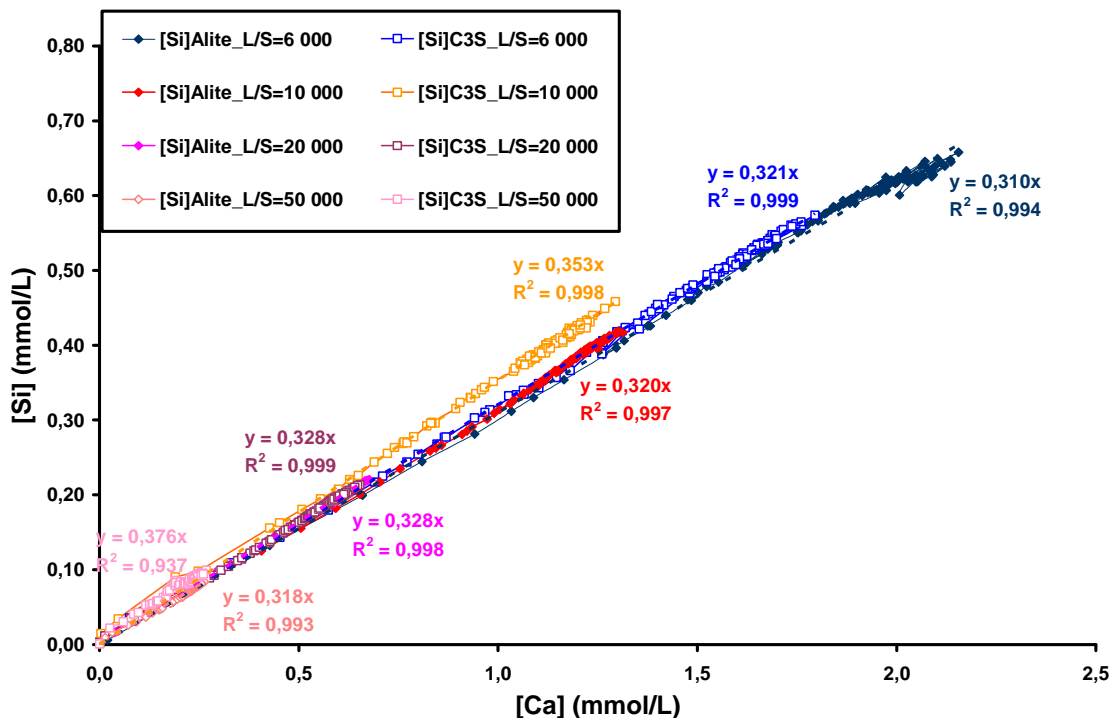


Figure 30 : Chemins cinétiques montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de la dissolution « pure » de l'alite et du C₃S dans l'eau à L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000.

L'évolution de la concentration en ions aluminates en fonction de la concentration en ions calcium est présentée Figure 31. L'évolution de la concentration en ions aluminates en fonction de la concentration en calcium n'est pas linéaire surtout pour les rapports L/S les plus élevés. L'aluminium semble passer en solution au début de la mise au contact avec l'eau, puis la concentration s'écarte d'autant plus de la valeur attendue que le rapport L/S est élevé, puis lorsque la dissolution se rapproche de son terme (valeur maximale de la concentration en calcium) le rapport molaire Al/Ca augmente fortement

pour rejoindre la valeur attendue (Les résultats obtenus pour un rapport L/S de 6000 n'ont pas la même évolution et serait à réaliser de nouveau pour écarter ou non un problème expérimental, ce qui semble le plus probable au vu des différences avec tous les autres rapports L/S).

Ce comportement peut être du à deux phénomènes :

- Soit la précipitation d'une phase contenant de l'aluminium. Il ne pourrait s'agir que d'hydroxyde d'aluminium (gibbsite ou $\text{Al}(\text{OH})_3$ amorphe) puisque le rapport Ca/Si reste constant en solution et égal à celui de l'alite. Cette phase se redissoudrait quand le pH deviendrait suffisamment élevé.

- Soit une partie des ions aluminates libérés s'adsorbe sur l'alite qui se dissout, ceux-ci repassant en solution quand l'adsorbant disparaît.

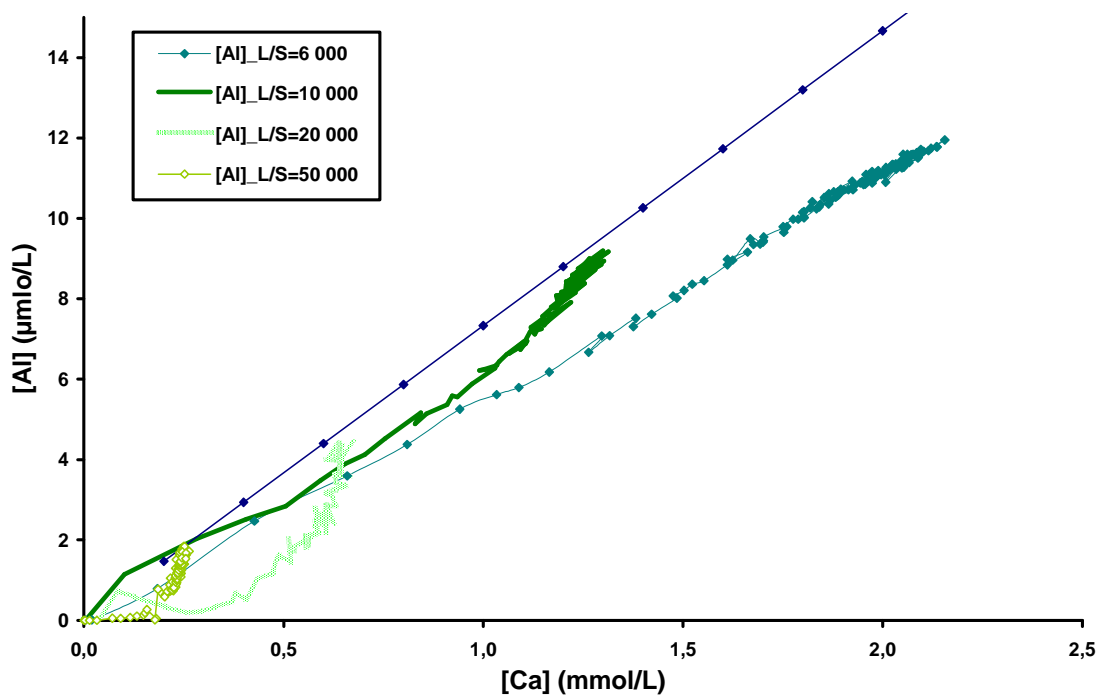
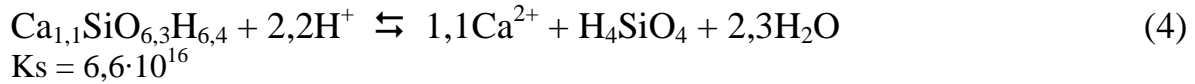


Figure 31 : Diagramme chaux-aluminium montrant l'évolution de la composition de la solution au cours de la dissolution de l'alite dans l'eau à L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000. La droite correspond à ce qui est attendu quand toute l'alite mise en suspension est dissoute.

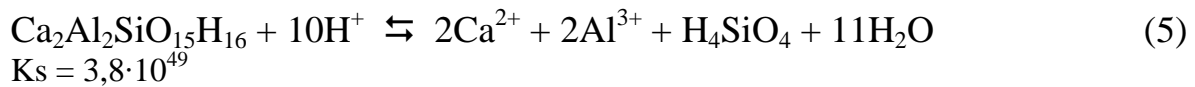
Pour connaître l'état exact de saturation des solutions de dissolution, les degrés de sursaturation de ces solutions par rapport aux différents hydrates susceptibles de précipiter dans ces systèmes ont été calculés avec le logiciel PHREEQC^{87,88,89} à partir des

concentrations des espèces ioniques en solution. Ces hydrates sont les C-S-H, la strätlingite (C_2ASH_8) et la gibbsite ($Al(OH)_3$). Les équilibres pris en compte ici sont :

- Hydrosilicates de calcium : C-S-H



- Strätlingite : C_2ASH_8



- Gibbsite : $Al(OH)_3$



Les Figure 32, Figure 33, Figure 34 et Figure 35 présentent les évolutions des concentrations en ions aluminates, des degrés de sursaturation par rapport à la gibbsite ($Al(OH)_3$), la strätlingite (C_2ASH_8), et aux C-S-H au cours de la dissolution de l'alite à L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000. Les solutions sont bien sous-saturées par rapport à tout hydrate susceptible de précipiter dans de tels systèmes pour les rapports L/S supérieurs à 10 000. Au rapport L/S de 6 000, les solutions deviennent sursaturées uniquement par rapport au C-S-H, au bout de 5 minutes dans le cas de l'alite et 10 minutes dans le cas du silicate tricalcique. La disparition d'une partie de l'aluminium en solution ne peut donc s'expliquer que par leur adsorption sur l'alite.

A partir des données expérimentales obtenues pour le rapport L/S de 20 000, pour lequel les points sont les moins dispersés, la quantité d'ions aluminates qui serait adsorbée a été estimée en considérant que la surface des grains ne variait pas de façon significative au cours de la première minute. Dans ces conditions, il manque environ $0,32 \mu\text{mol/L}$ d'ions aluminates dans les premières minutes pour une surface initiale de grains anhydres de $4,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ ce qui conduit à une quantité adsorbée de 8 atomes par nm^2 .

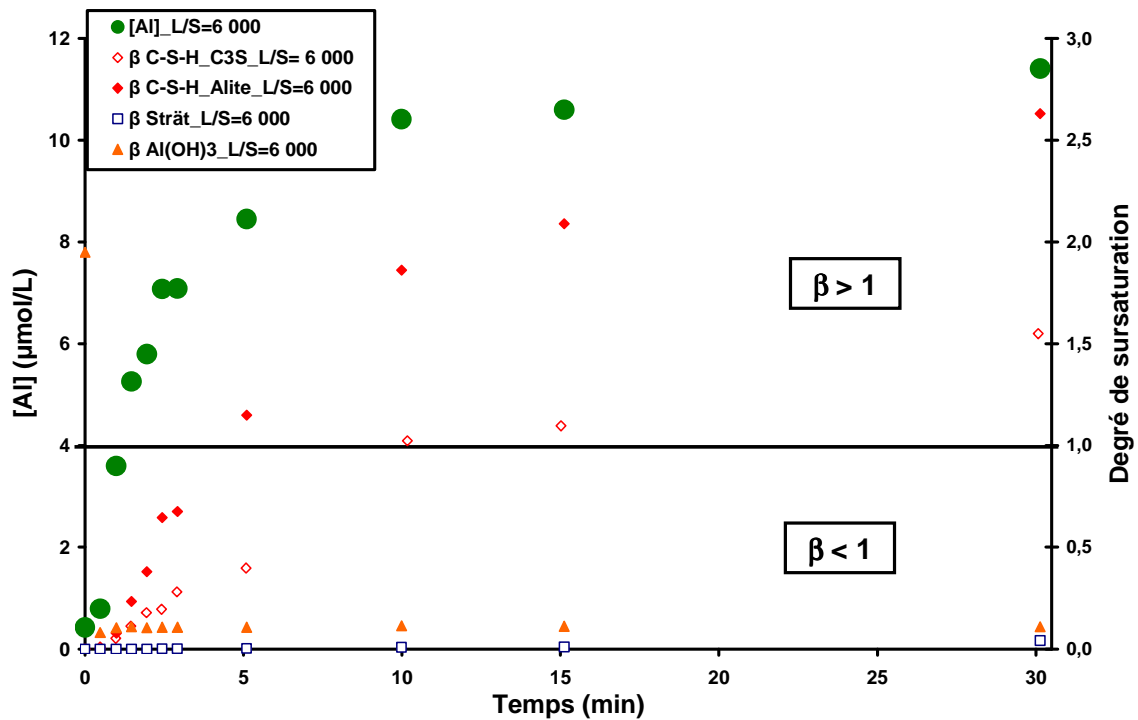


Figure 32 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et au C-S-H au cours de la dissolution de l'alite dans l'eau et du degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H au cours de la dissolution du C₃S dans l'eau pour un rapport L/S de 6 000.

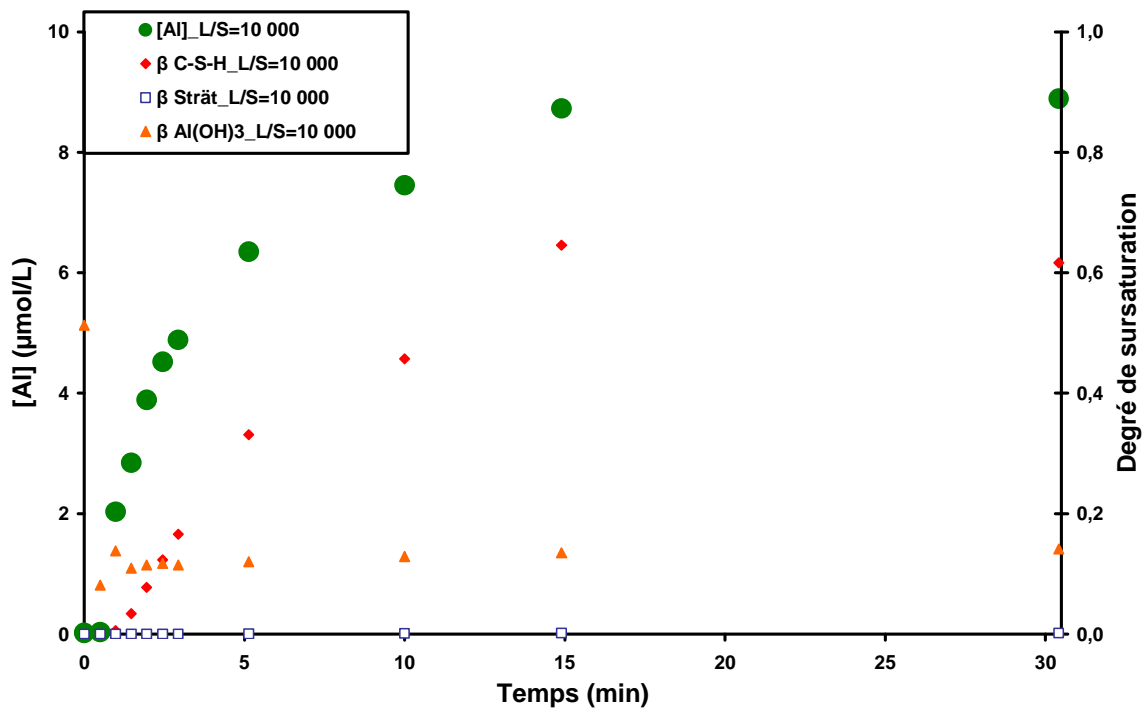


Figure 33 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et au C-S-H au cours de la dissolution de l'alite dans l'eau pour un rapport L/S de 10 000.

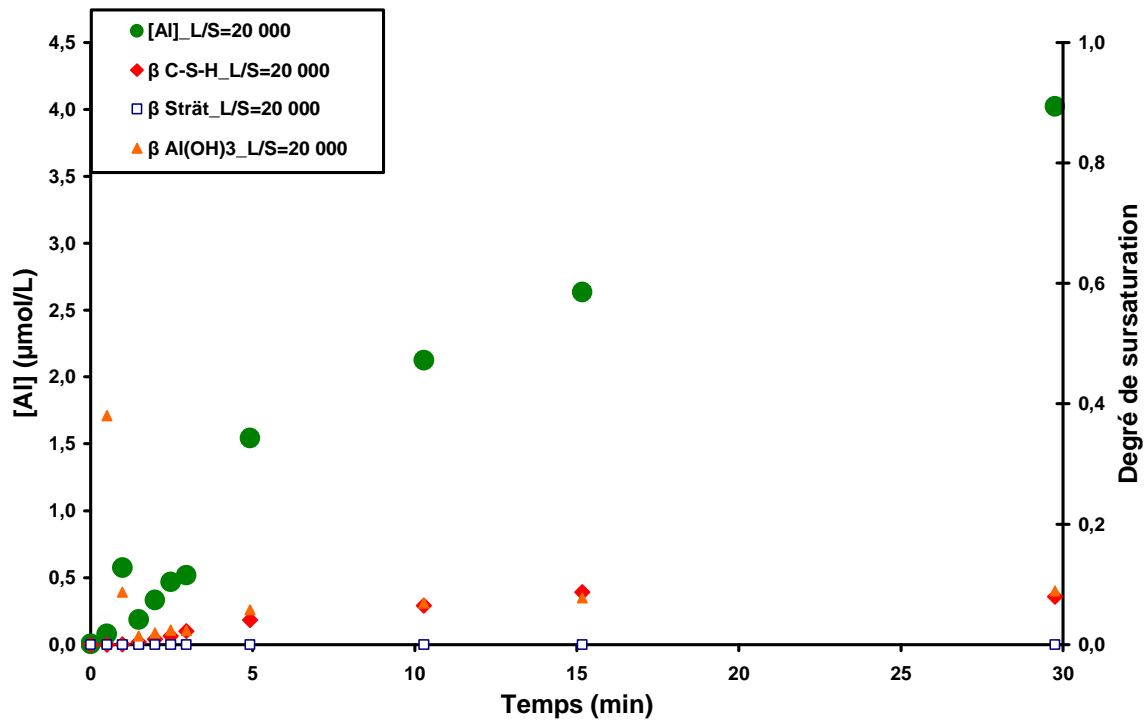


Figure 34 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et au C-S-H au cours de la dissolution de l'alite dans l'eau pour un rapport L/S de 20 000.

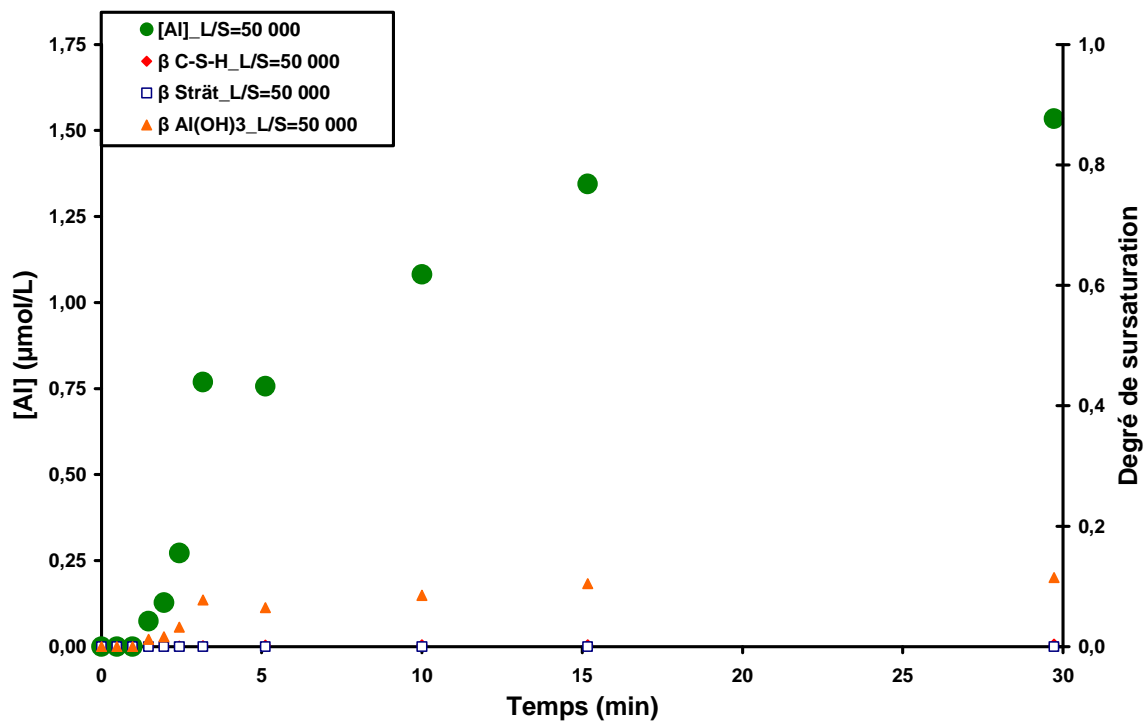


Figure 35 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et au C-S-H au cours de la dissolution de l'alite dans l'eau pour un rapport L/S de 50 000.

I. B- Evolution temporelle de la dissolution de l'alite et du silicate tricalcique

Les concentrations en ions calcium et silicates dans le cas du C_3S et de l'alite augmentent continûment au cours du temps pour tendre vers des valeurs asymptotiques. Comme attendu, plus les rapports L/S sont élevés plus les vitesses initiales de dissolution sont importantes (cf. Partie I ; paragraphe I.B-3 a)).

Les quantités mises en suspension ne sont pas exactement les mêmes pour toutes les expériences. Etant donné que les quantités introduites sont faibles cela conduit à de grandes différences sur les concentrations atteintes. Pour pouvoir comparer les données, les Figure 36 et Figure 37 présentent les pourcentages des espèces en solution par rapport à ce que l'on peut attendre une fois que toute la phase anhydre est totalement dissoute pour les différentes espèces ioniques. La première constatation est que la dissolution totale n'est pas atteinte dans la limite de l'expérience. On ne retrouve pas exactement en solution tout ce qui est mis en suspension et ce phénomène est plus marqué dans le cas du C_3S . Ceci aurait pu s'expliquer par des erreurs sur les pesées de faibles quantités de matière, mais les résultats sont très similaires pour chaque système quelque soit l'expérience et ce indépendamment du rapport L/S.

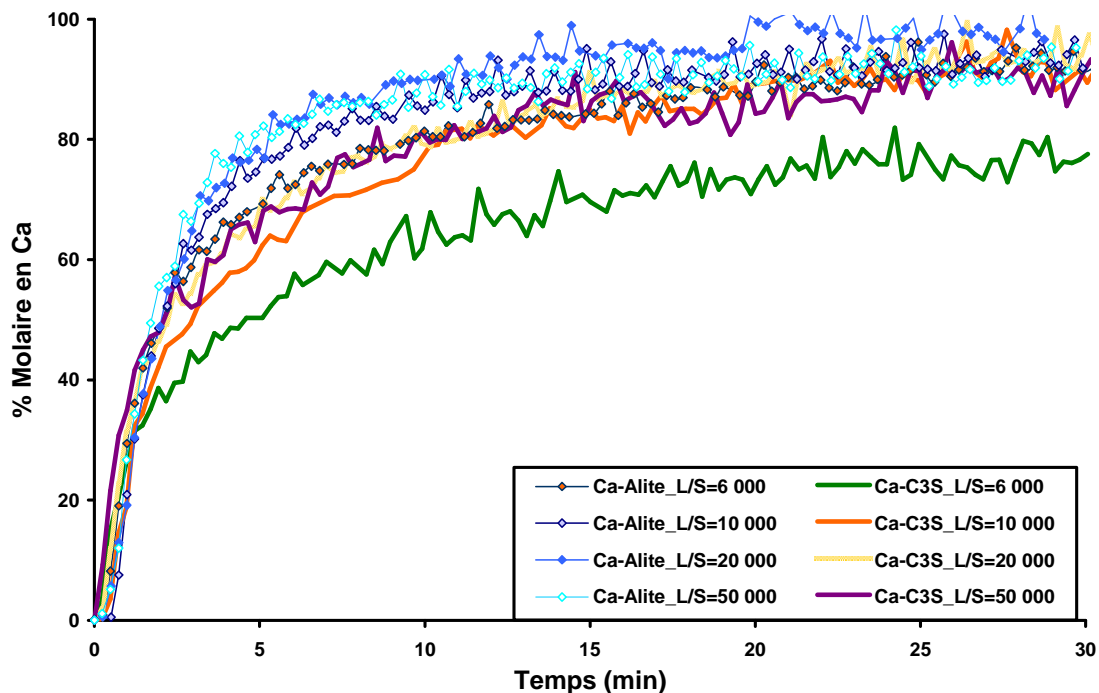


Figure 36 : Evolution temporelle du pourcentage molaire en ions calcium au cours des 30 premières minutes de la dissolution de l'alite et du C₃S dans l'eau à L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000.

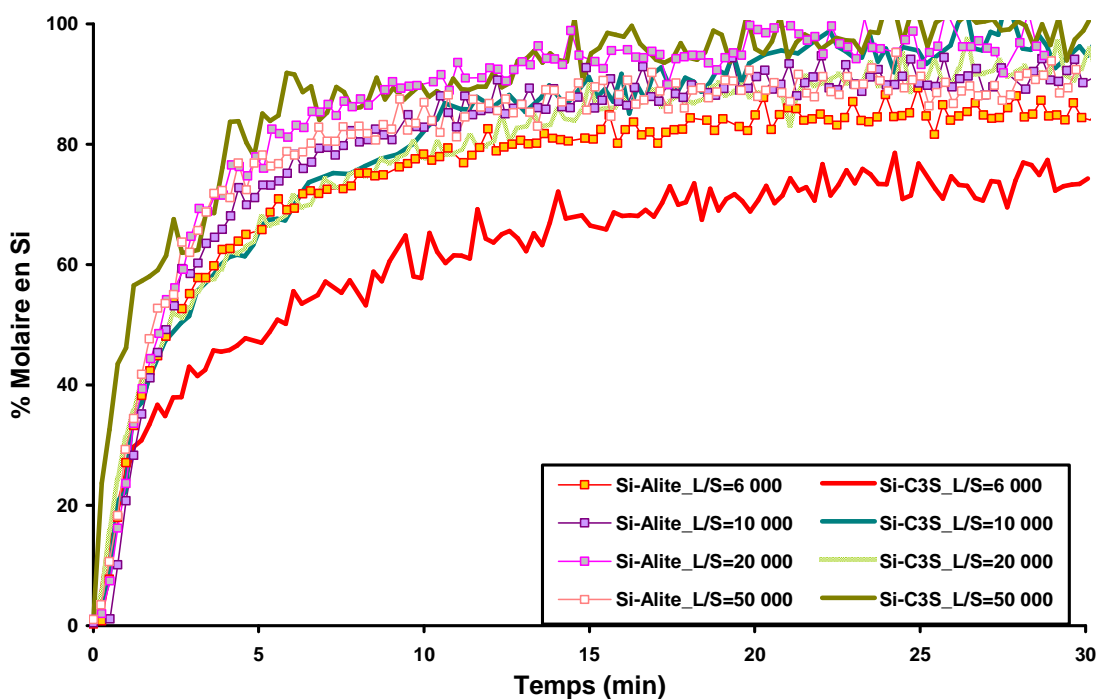


Figure 37 : Evolution temporelle du pourcentage molaire en ions silicates au cours des 30 premières minutes de la dissolution de l'alite et du C₃S dans l'eau à L/S de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000.

Le fait que les pourcentages molaires n'atteignent pas les 100 % ne peut s'expliquer que par une dissolution non totale. Il ne peut pas s'agir d'une précipitation

puisque, comme nous l'avons montré dans le paragraphe précédent, le rapport Ca/Si, qui ici vaut 3, est conservé en solution.

Les vitesses initiales de dissolution de l'alite et du C₃S ont été estimées à partir des pentes des courbes [Si] = f(t) calculées sur les 3 ou 4 premiers points ce qui correspond à la première minute de dissolution. Il est ainsi possible de négliger la variation de l'aire de la surface se dissolvant qui peut être considérée comme constante et égale à la surface spécifique de la phase anhydre mise en suspension.

Les vitesses initiales d'apparition des ions silicates, au cours de la dissolution de l'alite et du C₃S sont répertoriées dans le Tableau 1. Ces dernières sont plus faibles pour l'alite synthétisée que pour le C₃S utilisé. Ceci indique que le C₃S est plus réactif que l'alite synthétisée. Néanmoins, le silicate tricalcique utilisé contient de grosses particules (Annexe 4) ce qui explique, que malgré une plus grande réactivité, les pourcentages molaires dissous dans le cas du silicate tricalcique sont plus faibles au bout de trente minutes (Figure 36 et Figure 37).

Alite ($S_{sp} = 0,47 \text{ m}^2/\text{g}$)			C₃S ($S_{sp} = 0,34 \text{ m}^2/\text{g}$)		
L/S	Surface initiale introduite (m²)	Vitesses initiales d'apparition des ions silicates (μmol/m²/s)	L/S	Surface initiale introduite (m²)	Vitesses initiales d'apparition des ions silicates (μmol/m²/s)
6 000	0,0156	32	6 000	0,0113	54
10 000	$9,4 \cdot 10^{-3}$	32	10 000	$6,8 \cdot 10^{-3}$	61
20 000	$4,7 \cdot 10^{-3}$	33	20 000	$3,4 \cdot 10^{-3}$	69
50 000	$1,88 \cdot 10^{-3}$	37	50 000	$1,36 \cdot 10^{-3}$	100

Tableau 1 : Valeurs des surfaces introduites initialement et des vitesses initiales d'apparition des ions silicates au cours de la dissolution de l'alite et du C₃S pour les rapports LS de 6 000, 10 000, 20 000 et 50 000.

I. C- Bilan des effets de l'aluminium inclus dans la structure du silicate tricalcique sur sa dissolution

La présence de l'aluminium au sein de la structure du C₃S n'a aucune influence sur la dissolution pure de ce dernier. Le silicate tricalcique contenant de l'aluminium se

dissout toujours à grande vitesse dans l'eau pure et la congruence à sa stœchiométrie est conservée.

Cependant, il a été mis en évidence qu'une partie de l'aluminium issu de la dissolution, s'adsorbe sur la surface de la phase anhydre. Or au cours des premières secondes de l'hydratation du ciment en pâte, la dissolution des phases silicates se fait quand la concentration en ions aluminates dans la solution porale est quasi maximale du fait de l'extrême rapidité de la réaction entre l'eau et les phases aluminates du ciment. Il est donc nécessaire d'étudier la dissolution du C_3S dans différentes solutions contenant des quantités plus importantes et connues d'ions aluminates.

II. Effets des ions aluminates présents en solution sur la dissolution du silicate tricalcique

L'hydratation des phases silicates dans le ciment s'effectue en même temps que celle des phases aluminates. Les phases aluminates étant très réactive vis-à-vis de l'eau, la dissolution de l'alite ne s'effectue pas dans de l'eau mais dans une solution contenant des ions calcium, hydroxyde, aluminates et sulfate. Les concentrations en ions aluminates peuvent atteindre quelques mmol/L puis diminuent rapidement du fait de la précipitation des hydroaluminates de calcium et de l'adsorption des ions aluminates à la surface des grains se dissolvant.

Dans ce chapitre les effets de la présence des ions aluminates en solution lors de la dissolution de C_3S seront étudiés. Les expériences ont été réalisées pour des rapports L/S de 10 000 et 20 000 pour lesquelles les solutions ne deviennent pas sursaturées par rapport aux C-S-H. Les solutions ayant servi lors de ces expériences ont été synthétisées à partir de solutions d'hydratation d'aluminate tricalcique dans de l'eau distillée permutée.

II. A- Dissolution de C_3S dans des solutions contenant des ions calcium et aluminates

Le suivi des concentrations des espèces ioniques au cours des trente premières minutes de dissolution du C_3S dans des solutions contenant différentes quantités d'ions calcium et d'ions aluminates a été effectué en continu dans 200 mL de solution par ICP-OES. Dans le Tableau 2 et le Tableau 3 sont répertoriées les valeurs des concentrations initiales en ions calcium et en ions aluminates des différentes solutions utilisées, toutes sous-saturées par rapport aux hydroaluminates de calcium. Contrairement au cas de la dissolution dans l'eau pure pour lequel le C_3S est infiniment loin de l'équilibre, le degré

de sous-saturation est plus petit dans ces solutions (Tableau 4) et on doit s'attendre à une diminution de la vitesse interfaciale de dissolution⁹⁰.

Nom des solutions	H ₂ O	Ca-10	Al-5	Al-110	Al-230	Al-500
[Ca] _{init} (mmol/L)	0,00	0,008	0,010	0,270	0,730	1,635
[Al] _{init} (µmol/L)	0,00	0,00	5	110	230	490

Tableau 2 : Valeurs des concentrations initiales en ions calcium et aluminates des solutions de dissolutions (L/S = 10 000).

Nom des solutions	H ₂ O	Al-70	Al-100
[Ca] _{init} (mmol/L)	0,00	0,210	0,325
[Al] _{init} (µmol/L)	0,00	70	105

Tableau 3 : Valeurs des concentrations initiales en ions calcium et aluminates des solutions de dissolutions (L/S = 20 000).

II. A- 1) Evolution des concentrations des espèces ioniques en solution au cours des dissolutions de C₃S dans les solutions d'ions calcium et d'ions aluminates

Sur les Figure 38 et Figure 39 sont tracées les évolutions des concentrations en ions calcium normalisées par rapport aux rapports L/S en fonction du temps pour les rapports L/S de 10 000 et 20 000. Les Figure 40 et Figure 41 présentent celles des concentrations en ions silicates. Ces évolutions sont similaires, il y a augmentation des concentrations en solution mais avec des vitesses initiales d'apparition des espèces différentes.

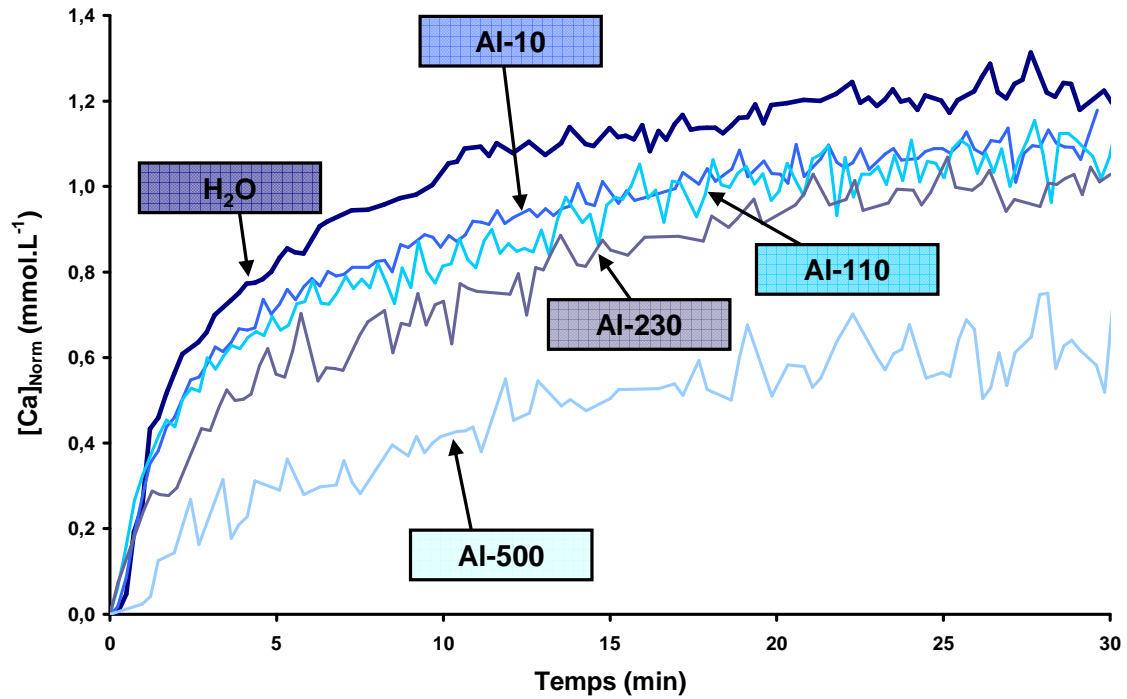


Figure 38 : Evolution des concentrations en ions calcium normalisées au rapport L/S de 10 000 en fonction du temps au cours des dissolutions de C₃S dans l'eau, dans les solutions Ca-10, Al-5, Al-110, Al-230 et Al-500.

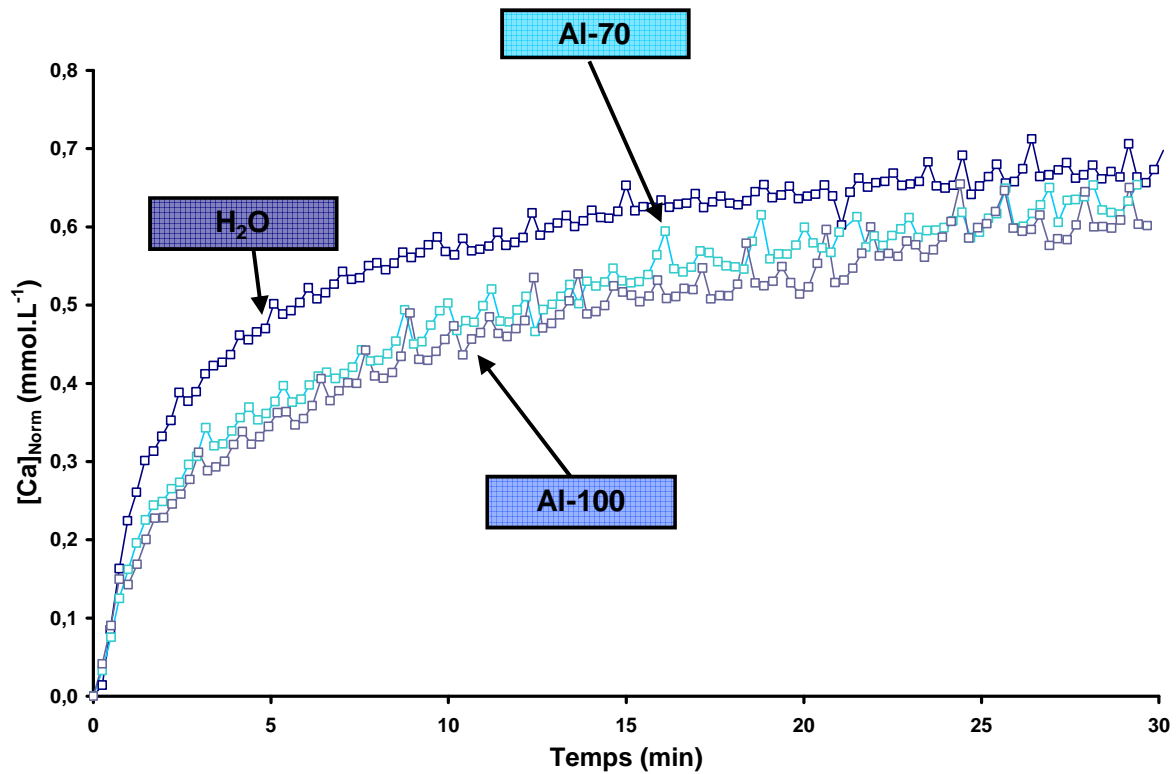


Figure 39 : Evolution des concentrations en ions calcium normalisées au rapport L/S de 20 000 en fonction du temps au cours des dissolutions de C₃S dans l'eau, dans les solutions Al-70 et Al-100.

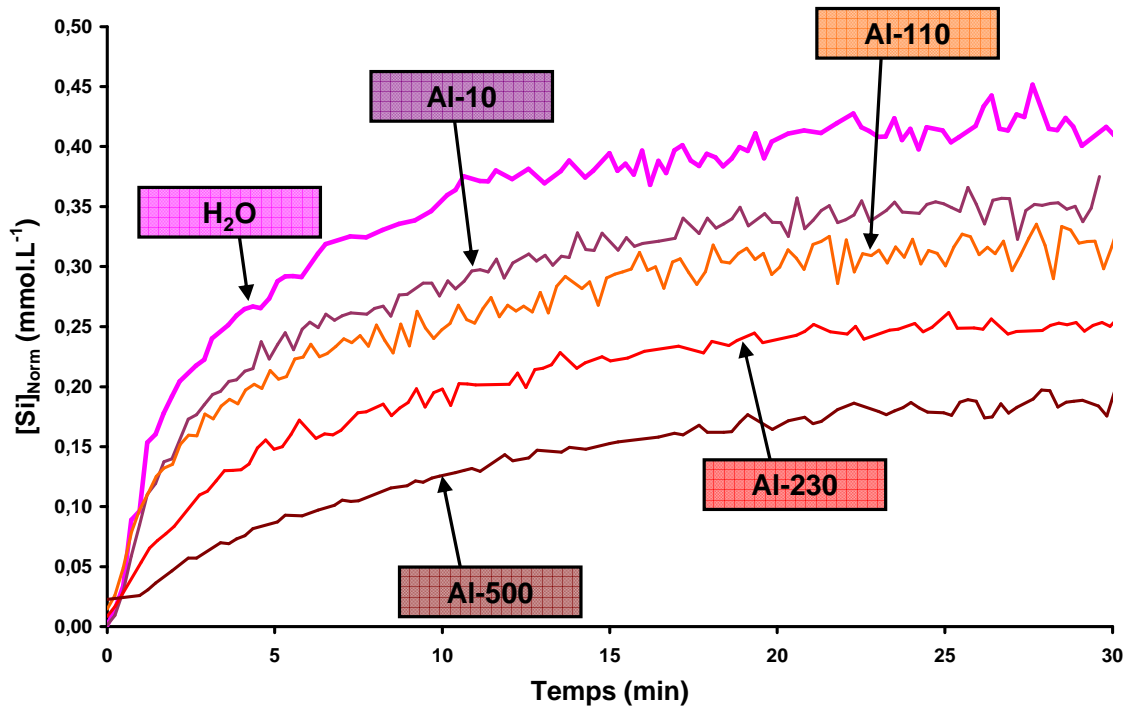


Figure 40 : Evolution des concentrations en ions silicates normalisées au rapport L/S de 10 000 en fonction du temps au cours des dissolutions de C₃S dans l'eau, dans les solutions Ca-10, Al-5, Al-110, Al-230 et Al-500.

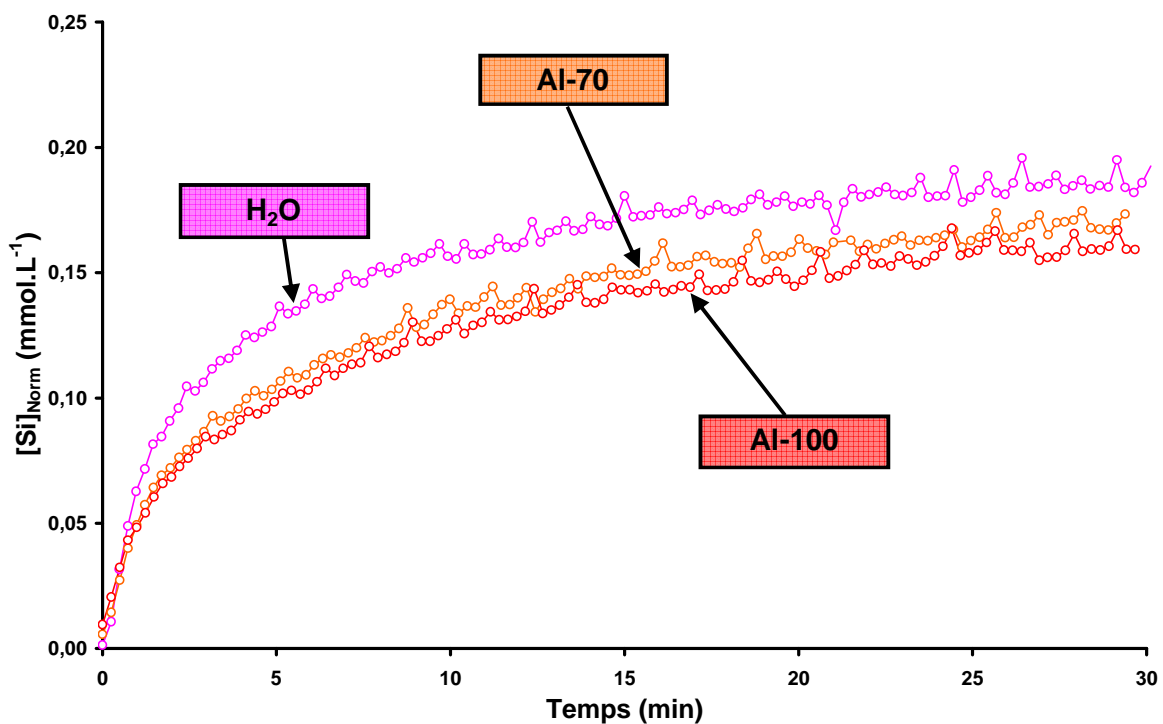


Figure 41 : Evolution des concentrations en ions silicates normalisées au rapport L/S de 20 000 en fonction du temps au cours des dissolutions de C₃S dans l'eau, dans les solutions Al-70 et Al-100.

La Figure 42 présente les évolutions des concentrations en aluminium au cours des dissolutions de C_3S dans les solutions présentées dans les Tableau 2 et Tableau 3. Quel que soit la solution, la concentration en aluminium en solution reste quasi constante au cours du temps.

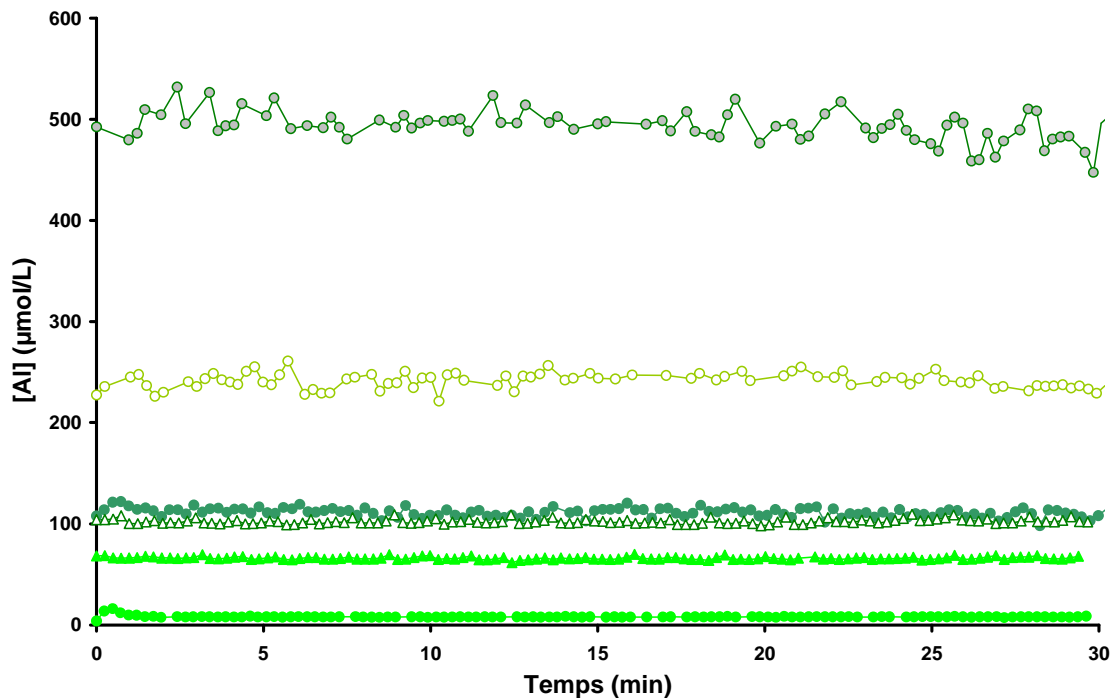


Figure 42 : Evolution des concentrations en aluminium en solution en fonction du temps au cours des dissolutions de C_3S dans les solutions Al-5, Al-110, Al-230 et Al-500, pour le rapport L/S de 10 000 et dans les solutions Al-70 et Al-100 pour le rapport L/S de 20 000.

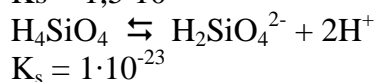
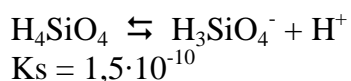
Sur la Figure 43 sont représentés les chemins cinétiques associés aux dissolutions de C_3S dans l'eau et dans les solutions Ca-10, Al-5, Al-110, Al-230 et Al-500 pour un rapport L/S de 10 000. Sur la Figure 44 on retrouve ceux associés aux dissolutions de C_3S dans l'eau et dans les solutions Al-70 et Al-100 pour un rapport L/S de 20 000.

Au cours des dissolutions pour un rapport L/S de 10 000 dans l'eau, dans la solution Al-5 et dans la solution Ca-10, l'évolution de la concentration en ions silicates est linéaire en fonction de la concentration en ions calcium. Les droites ont des pentes de 0,35 dans le cas de la dissolution dans l'eau, de 0,33 dans le cas de la dissolution dans la solution Al-5 et de 0,32 dans la solution d'eau d'hydroxyde de calcium. Le fait que ces évolutions soient linéaires avec une valeur proche de 0,33 indique qu'il s'agit de dissolution pure. La dissolution du C_3S dans la solution Al-5 se déroule dans des

conditions identiques à celles des dissolutions réalisées dans l'eau et dans la solution Ca-10. La présence des ions aluminates en solution en très faible quantité n'a pas d'effet sur la congruence de la dissolution du C₃S.

En ce qui concerne les chemins cinétiques associés aux dissolutions de C₃S dans les solutions Al-110, Al-230 et Al-500, pour un rapport L/S de 10 000 et dans les solutions Al-70 et Al-100, pour un rapport L/S de 20 000, on observe une partie linéaire initiale suivie d'une décroissance d'autant plus marquée que la concentration initiale en aluminium est importante.

Les pentes des parties initiales linéaires sont les même que celles que l'on trouve lors de la dissolution pure du C₃S dans l'eau. Ceci indique que les dissolutions dans les solutions Al-70, Al-100, Al-110, Al-230 et Al-500 sont initialement congruentes et ne sont pas modifiées par la présence des ions aluminates en solution. Afin de déterminer si les modifications des vitesses de dissolution, au cours de ces parties linéaires, étaient dues simplement aux degrés de sous saturation par rapport au C₃S différents ou si l'aluminium avait un effet spécifique, les vitesses initiales ont été reportées en fonction de ces degrés de sous saturation (Tableau 4). Les degrés de sous-saturation par rapport au C₃S ont été calculés en considérant l'équilibre suivant :



Les concentrations et les activités des espèces ioniques sont répertoriées en Annexe 5.

L/S	10 000						20 000			
	Solutions initiales	H ₂ O	Ca-10	Al-5	Al-110	Al-230	Al-500	H ₂ O	Al-70	Al-100
V _{apparition Si} (μmol.m ⁻² .s ⁻¹)		60	52	42	42	22	5	64	44	39
σ _{C₃S}		5,9·10 ⁻¹⁵	1,5·10 ⁻¹³	1,5·10 ⁻¹⁴	4,5·10 ⁻¹²	1,2·10 ⁻¹⁰	3,1·10 ⁻⁹	1,2·10 ⁻¹⁵	6,6·10 ⁻¹⁴	3,7·10 ⁻¹³

Tableau 4 : Valeurs des vitesses initiales d'apparition des ions silicates au cours des dissolutions de C₃S dans l'eau, Ca-10, Al-5, Al-110, Al-230 et Al-500 pour le rapport L/S de 10 000 et dans l'eau, Al-70 et Al-100 pour un rapport L/S de 20 000. Les degrés de sous-saturation par rapport au C₃S calculés correspondent à l'état de sous-saturation initial de la solution lors des dissolutions de C₃S dans ces solutions.

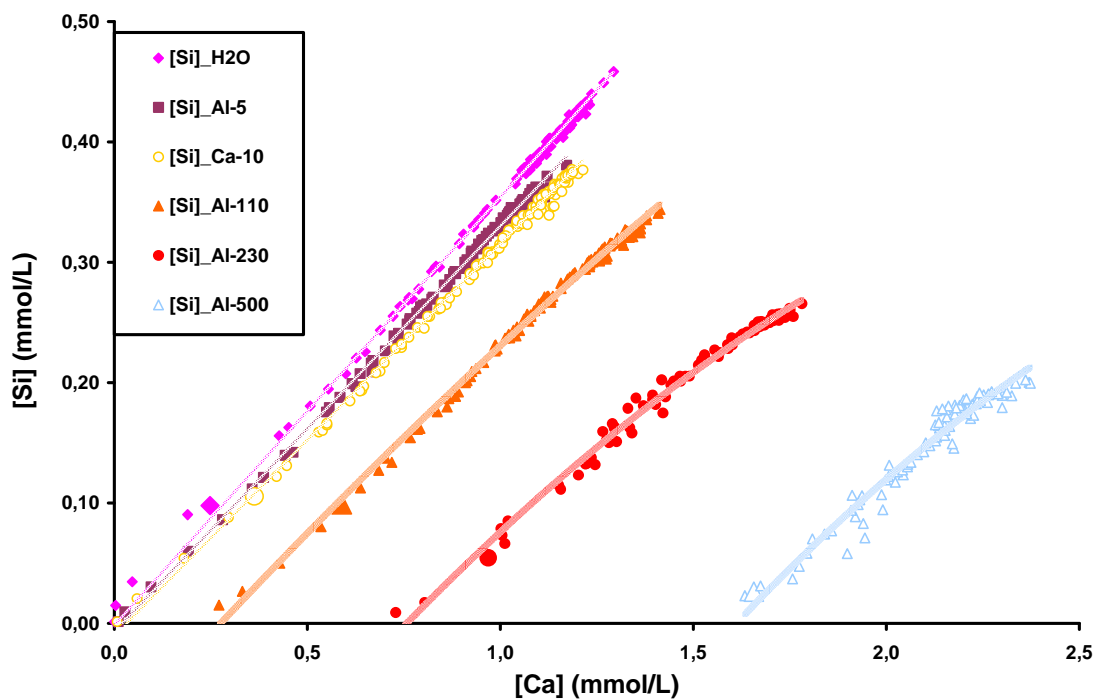


Figure 43 : Chemins cinétiques associés aux dissolutions de C_3S dans l'eau et dans les solutions Ca-10, Al-10, Al-110, Al-230 et Al-500 ($L/S = 10\ 000$).

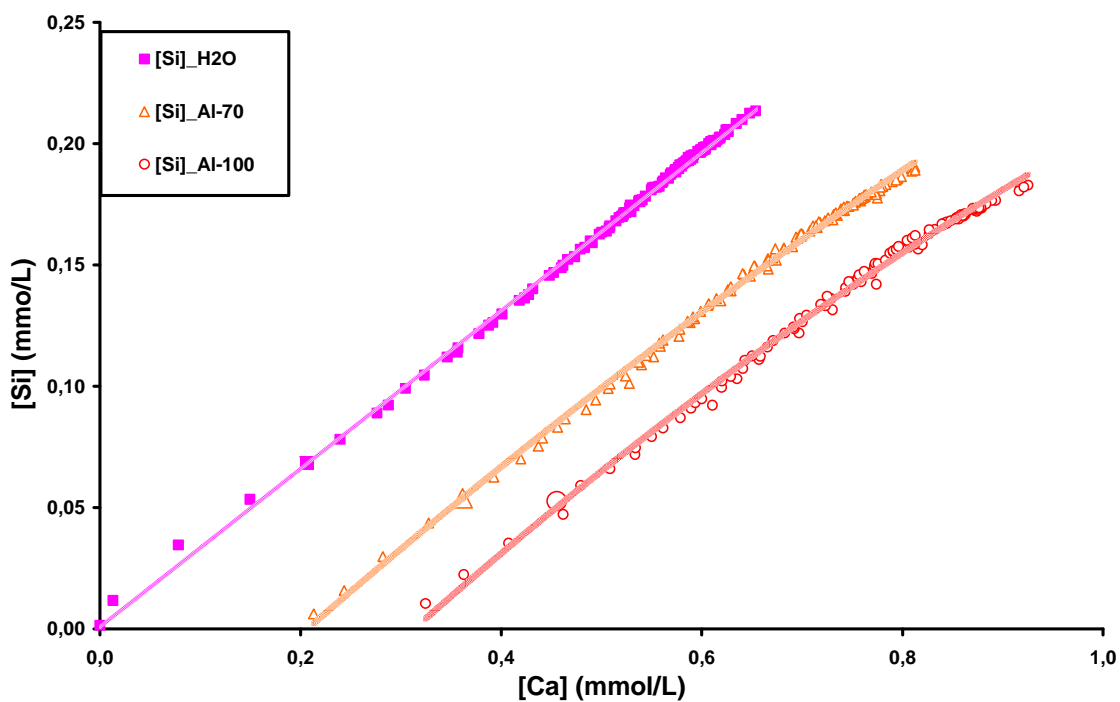


Figure 44 : Chemins cinétiques associés aux dissolutions de C_3S dans l'eau et dans les solutions Al-70, Al-100 ($L/S = 20\ 000$).

La Figure 45 montre l'évolution logarithmique des vitesses initiales de dissolution en fonction du degré de sous-saturation initial par rapport au C_3S des solutions de dissolution. Les points obtenus au cours d'hydratations réalisées dans des solutions contenant uniquement des ions calcium y ont aussi été reportés (Figure 12). Pour les très faibles concentrations en ions aluminates, jusqu'à environ $100 \mu\text{mol/L}$, leur présence n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dissolution pour un même degré de sous saturation. En revanche dès que la concentration en aluminates est supérieure à $200 \mu\text{mol/L}$, la vitesse de dissolution est d'autant plus petite que cette concentration est élevée pour un même degré de sous saturation par rapport au silicate tricalcique.

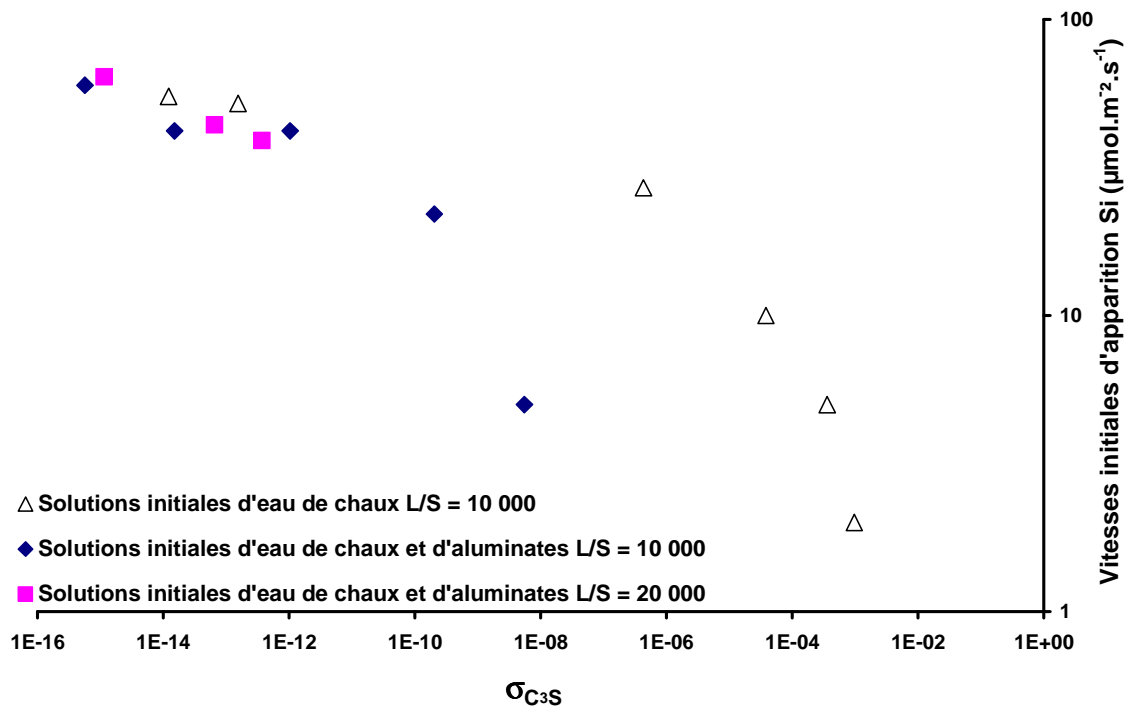


Figure 45 : Evolution du logarithme en base 10 des vitesses initiales de dissolution en fonction du logarithme en base 10 du degré de sous-saturation initial par rapport au C_3S des solutions de dissolution.

L'évolution non linéaire des chemins cinétiques montre qu'il manque ensuite des ions silicates en solution par rapport à ce qui est attendu. Sur le Tableau 5 sont répertoriées les valeurs des concentrations en ions calcium et silicates ainsi que les temps pour lesquels les points s'éloignent de la droite correspondant à la dissolution pure dans l'eau. Dans le cas de la dissolution dans la solution Al-500 l'incertitude sur les valeurs des concentrations en ions calcium et silicates au début de l'éloignement par rapport à la droite de dissolution dans l'eau est plus importante du fait de la dispersion des points. A

de tels rapports L/S, les solutions ne sont pas sursaturées par rapport aux hydrosilicates de calcium. Cependant, il manque des ions silicates en solution, ce qui signifie qu'il y a précipitation d'un ou d'autres hydrates et/ou adsorption des ions silicates.

L/S	10 000			20 000	
Solutions initiales	Al-110	Al-230	Al-500	Al-70	Al-10
[Ca] _{Inc} (mmol/L)	1,13	1,22	0,09	0,15	0,14
[Si] _{Inc} (mmol/L)	0,27	0,13	1,91	0,67	0,74
t _{Inc} (min)	9	4	5	10	10

Tableau 5 : Valeurs des concentrations en ions calcium et silicates en solution ainsi que les temps pour lesquels les points s'éloignent de la droite correspondant à la dissolution pure du C₃S.

Les états de saturation des solutions par rapport aux hydrates susceptibles de précipiter dans ces systèmes ont été calculés à l'aide de PHREEQC et discutés dans le paragraphe suivant.

II. A- 2) Etats de saturation des solutions par rapport aux hydrates susceptibles de précipiter au cours des dissolutions de C₃S dans des solutions contenant initialement des ions calcium et des ions aluminates

Pour connaître l'état exact de saturation des solutions d'hydratation, les degrés de sursaturation des solutions par rapport au C-S-H, à la strätlingite (C₂ASH₈) et à la gibbsite (Al(OH)₃) ont été calculés à l'aide du logiciel PHREEQC suivant les équilibres (4), (5) et (6). Deux cas de figures apparaissent, les systèmes où les solutions restent continûment sous saturées par rapport à la gibbsite et ceux qui y deviennent sursaturés.

a) Solution sous-saturée par rapport à la gibbsite

La seule solution se retrouvant dans ce cas est la solution Al-5. Sur la Figure 46 est représentée l'évolution de la concentration en ions aluminates ainsi que les degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, à la strätlingite et C-S-H au cours de la dissolution du C₃S dans la solution Al-5. Au départ, la solution de dissolution est

sursaturée par rapport à la gibbsite. Cependant, β_{Gibbsite} n'est supérieur à 1 qu'avant la première minute de dissolution. Ensuite la dissolution peut être considérée comme « pure » car la solution dans laquelle elle s'effectue reste sous-saturée par rapport à tous les hydrates susceptibles de précipiter. Pendant la première minute, il y a une augmentation puis une chute de la concentration en ions aluminates. L'augmentation de la concentration en ions aluminates peut être due au fait que durant la fabrication du C_3S , des impuretés composées d'aluminium ont pu s'introduire dans le réseau lors de la cuisson. La chute de la concentration en ions aluminates peut correspondre à la précipitation de la gibbsite et/ou à l'adsorption des ions aluminates à la surface des grains se dissolvant. Si des germes de gibbsite se forment ils se redissolvent ensuite quand la solution devient sous-saturée relâchant en solution des ions aluminates qui peuvent s'adsorber à la surface des grains.

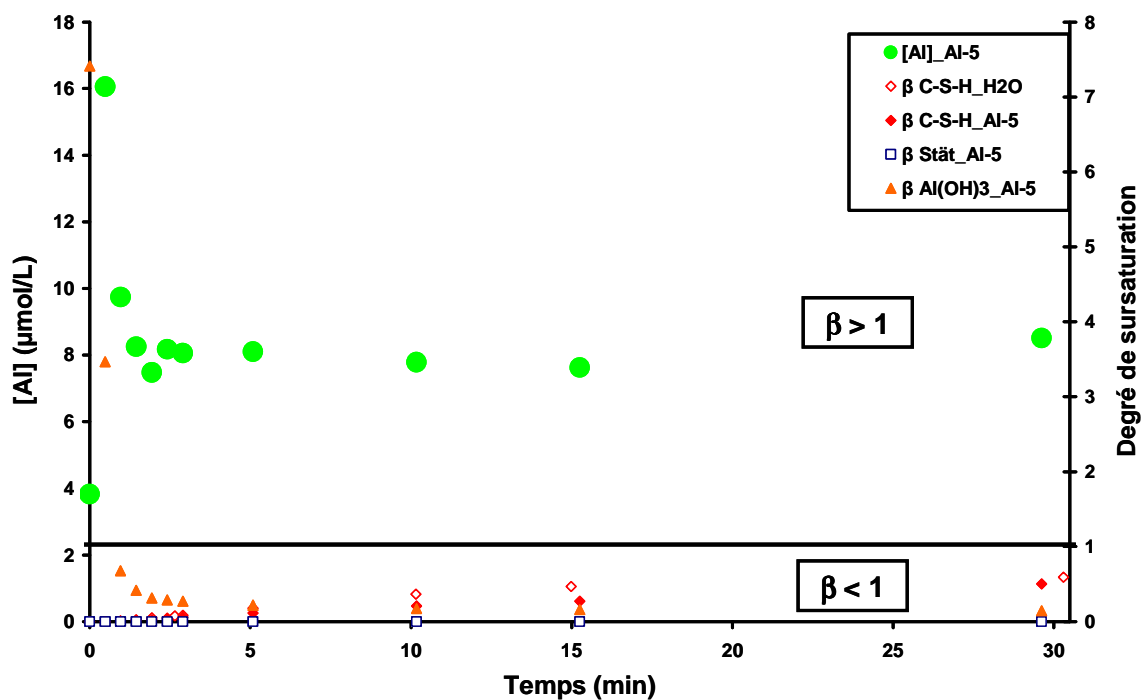


Figure 46 : Evolution de la concentration en ions aluminates et des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de la dissolution de C_3S dans la solution Al-5 pour un rapport L/S de 10 000.

b) Solutions sursaturées par rapport à la Gibbsite

Cela concerne toutes les autres solutions de dissolution. Sur la Figure 47, la Figure 48 et la Figure 49 sont tracées respectivement les évolutions des concentrations en ions aluminates en solution et les degrés de sursaturations des solutions par rapport aux hydrates susceptibles de précipiter au cours des dissolutions du C_3S dans les solutions Al-70, Al-100 et Al-110. Les degrés de sursaturation des solutions par rapport à la gibbsite diminuent de manière continue au cours des dissolutions. Mais les solutions restent sursaturées par rapport à cet hydrate. Les variations de la concentration en ions aluminates ne sont pas assez significatives pour mettre en évidence cette précipitation (Figure 42). Les solutions étant sursaturées uniquement par rapport à la gibbsite, la carence observées précédemment en ions silicates pourrait s'expliquer par une adsorption des ions silicates à la surface de cette gibbsite ayant précipité^{91,92}. Du fait des faibles quantités de solides engagées dans ces expériences, la caractérisation par des méthodes classiques n'a pas pu être effectuée.

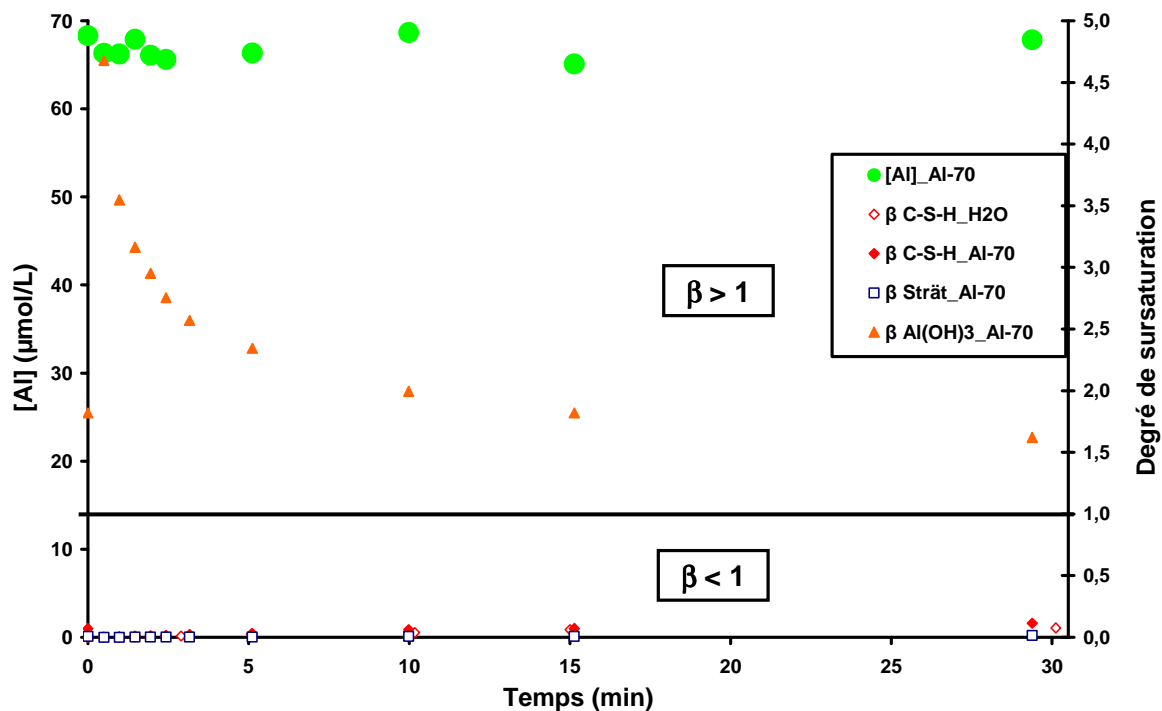


Figure 47 : Evolution de la concentration en ions aluminates et des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de la dissolution de C_3S dans la solution Al-70 pour un rapport L/S de 20 000.

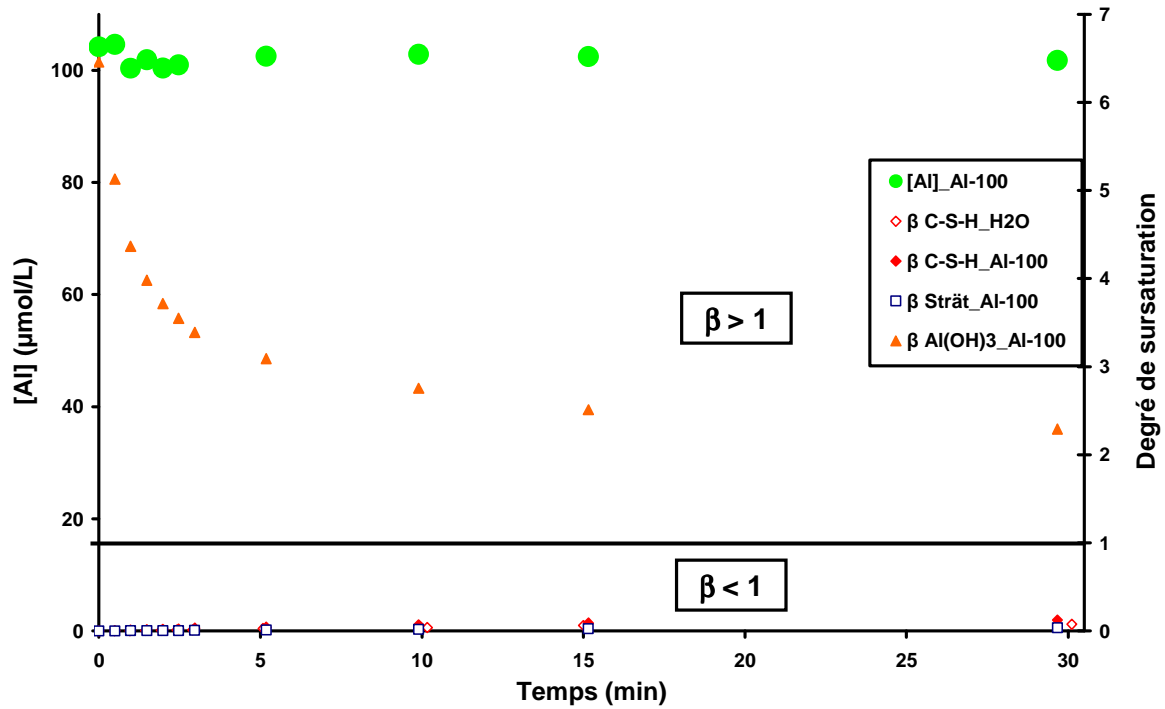


Figure 48 : Evolution de la concentration en ions aluminates et des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de la dissolution de C_3S dans la solution Al-100 pour un rapport L/S de 20 000.

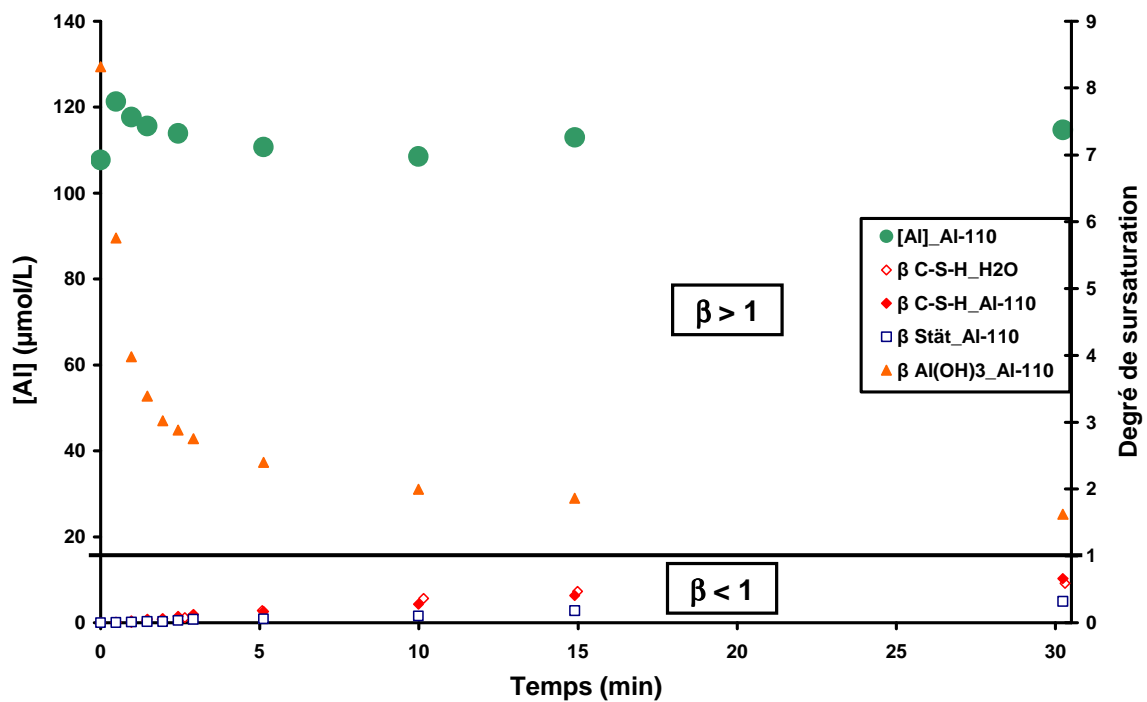


Figure 49 : Evolution de la concentration en ions aluminates et des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de la dissolution de C_3S dans la solution Al-110 pour un rapport L/S de 10 000.

Sur la Figure 50 et la Figure 51 sont présentées les évolutions des concentrations en ions aluminates et des degrés de sursaturation des solutions par rapport à la gibbsite, à la strätlingite et au C-S-H au cours de la dissolution du C_3S dans les solutions Al-230 et Al-500. Au cours de ces trente minutes de dissolution de C_3S , les concentrations en ions aluminates dans chacune des solutions diminuent légèrement au cours du temps. Dans ces deux cas, dès le départ les solutions d'ions aluminates sont sursaturées par rapport à la gibbsite. A partir de 10 minutes, dans le cas de la dissolution dans la solution Al-230, et d'une minute dans le cas de la dissolution dans la solution Al-500, les solutions deviennent également sursaturées par rapport à la strätlingite. Du fait des faibles quantités de solides, la caractérisation des phases par des méthodes classiques n'a pas pu être réalisée. Il est difficile de dire si cette diminution est due majoritairement à la précipitation de gibbsite, de strätlingite, à une adsorption des ions aluminates à la surface des grains de C_3S se dissolvant ou encore à une association de ces trois événements. La carence en ions silicates en solution peut être due à l'adsorption des ions silicates à la surface de la gibbsite précipitée et/ou à la précipitation de germes de strätlingite.

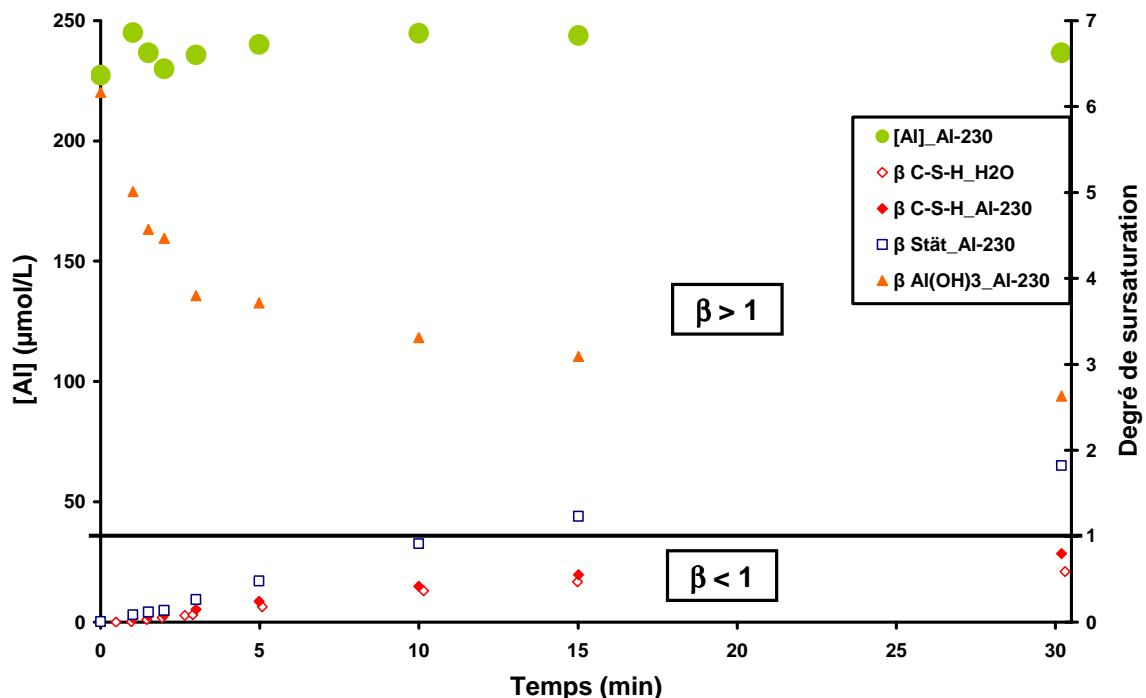


Figure 50 : Evolution de la concentration en ions aluminates et des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de la dissolution de C_3S dans la solution Al-230 pour un rapport L/S de 10 000.

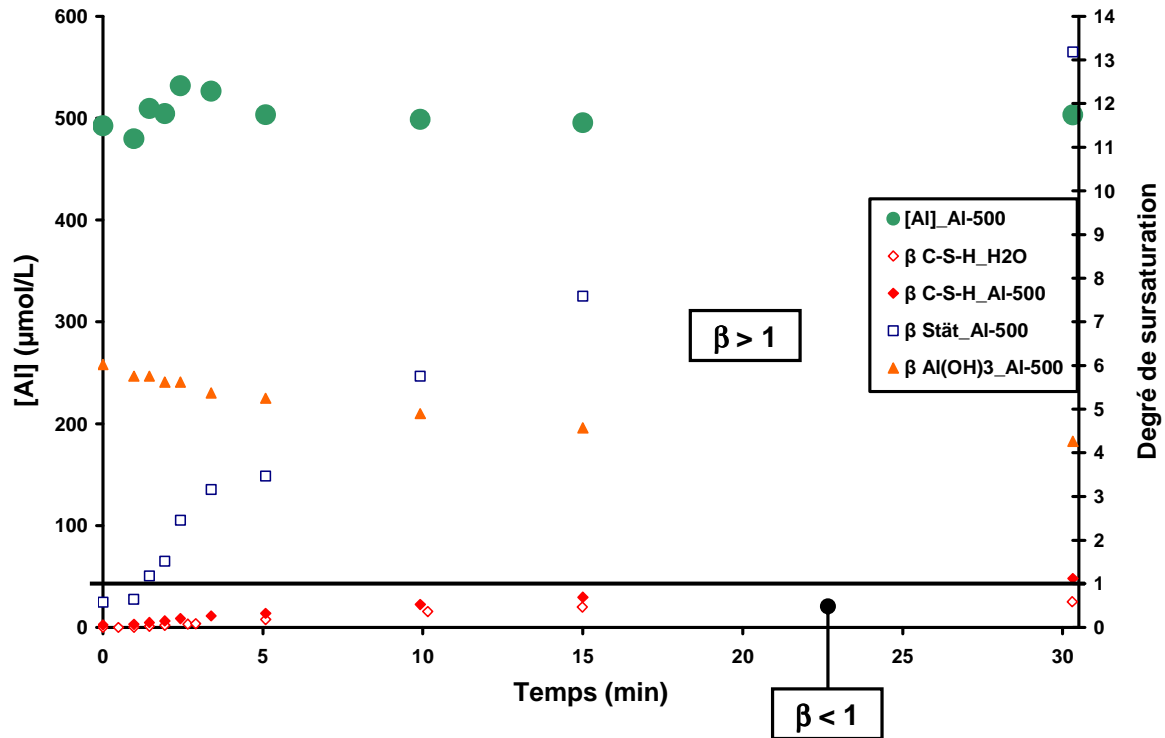


Figure 51 : Evolution de la concentration en ions aluminates et des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de la dissolution de C_3S dans la solution Al-500 pour un rapport L/S de 10 000.

II. B- Bilan sur la dissolution de C_3S dans des solutions contenant différentes quantités d'ions calcium et aluminates

Après l'étude des évolutions des concentrations des espèces ioniques en solution au cours de la dissolution du C_3S dans des solutions contenant des ions calcium et aluminates, deux constats peuvent être faits :

- A très faible concentration en ions aluminates la dissolution du C_3S n'est pas altérée par leur présence en solution bien qu'ils soient en partie adsorbés à la surface des grains se dissolvant. Il y a bien passage en solution de trois ions calcium pour un ion silicate. La réaction de dissolution du C_3S est donc toujours congruente. C'est le degré de sous-saturation par rapport au silicate tricalcique qui détermine la vitesse de dissolution.

- Le degré de sous saturation détermine la vitesse de dissolution initiale jusqu'à une concentration d'environ 100 $\mu\text{mol/L}$ en ions aluminates. Au-delà de cette concentration une diminution de la vitesse est observée pour un même degré de sous saturation par rapport au C_3S .
- Pour des concentrations en ions aluminates supérieures à 70 $\mu\text{mol/L}$, la solution de dissolution est sursaturée par rapport à la gibbsite et/ou à la strätlingite et il apparaît une carence en ions silicates en solution. La carence en ions silicates ne peut s'expliquer que par la précipitation de strätlingite et/ou par l'adsorption des ions silicates à la surface de la gibbsite ayant précipité.

III. Conclusion sur les effets des aluminates sur la dissolution des phases silicates du ciment Portland Ordinaire

Il a été montré que la présence de l'aluminium au sein de la structure du C_3S n'influe pas sur la dissolution de ce dernier. De plus, il a été mis en évidence qu'il y avait une adsorption des ions aluminates relâchés en solution lors de la dissolution à la surface des grains se dissolvant.

Concernant la dissolution du C_3S dans des solutions contenant des ions calcium et aluminates, il a été mis en évidence que la présence d'ions aluminates diminuait la vitesse de dissolution initiale à partir d'une concentration d'environ $100 \mu\text{mol/L}$. Cette diminution est d'autant plus marquée que la concentration est importante. De plus, à partir de quelques dizaines de $\mu\text{mol/L}$ une carence en ions silicates apparaît qui ne peut s'expliquer que par la précipitation de strätlingite et/ou par l'adsorption des ions silicates à la surface de gibbsite ayant précipité, seuls hydrates par rapport auxquels les solutions sont sursaturées.

**Partie III : - Effets de l'aluminium sur la
précipitation des hydrosilicates de calcium -**

Dans la partie précédente il a été mis en évidence que les ions aluminates n'avaient pas une grande influence sur la dissolution du silicate tricalcique, notamment en ce qui concerne la dissolution de l'alite contenant de l'aluminium. Il n'en demeure pas moins qu'une période dormante apparaît au début de l'hydratation de cette alite (Figure 25). Dans cette partie, la période de début de précipitation des C-S-H a donc tout naturellement été étudiée. Cette étude a été réalisée, comme pour l'étude de la dissolution pure, avec une alite contenant de l'aluminium afin de déterminer l'influence de l'aluminium présent au sein de sa structure et sur des suspensions de silicate tricalcique dans des solutions contenant des ions aluminates à 25°C.

I. Effets des aluminates inclus dans la structure du silicate tricalcique sur la précipitation des hydrosilicates de calcium

La formation des germes initiaux d'hydrosilicates de calcium peut être suivie à travers les évolutions temporelles des concentrations des espèces ioniques en solution pendant les premières minutes d'hydratation. Par conséquent, le suivi des concentrations en solution au cours des trente premières minutes de l'hydratation du C_3S et de l'alite dans l'eau a été réalisé avec un rapport liquide sur solide de 250.

I. A- Evolution des concentrations des espèces ioniques au cours de l'hydratation de l'alite et du C_3S dans l'eau

Les suivis des concentrations des espèces ioniques en solution au cours des trente premières minutes de l'hydratation du C_3S et de l'alite ont été menés dans 250 mL d'eau

par analyse par ICP-OES de prélèvements réguliers de la solution. Sur la Figure 52 sont représentées les évolutions des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates.

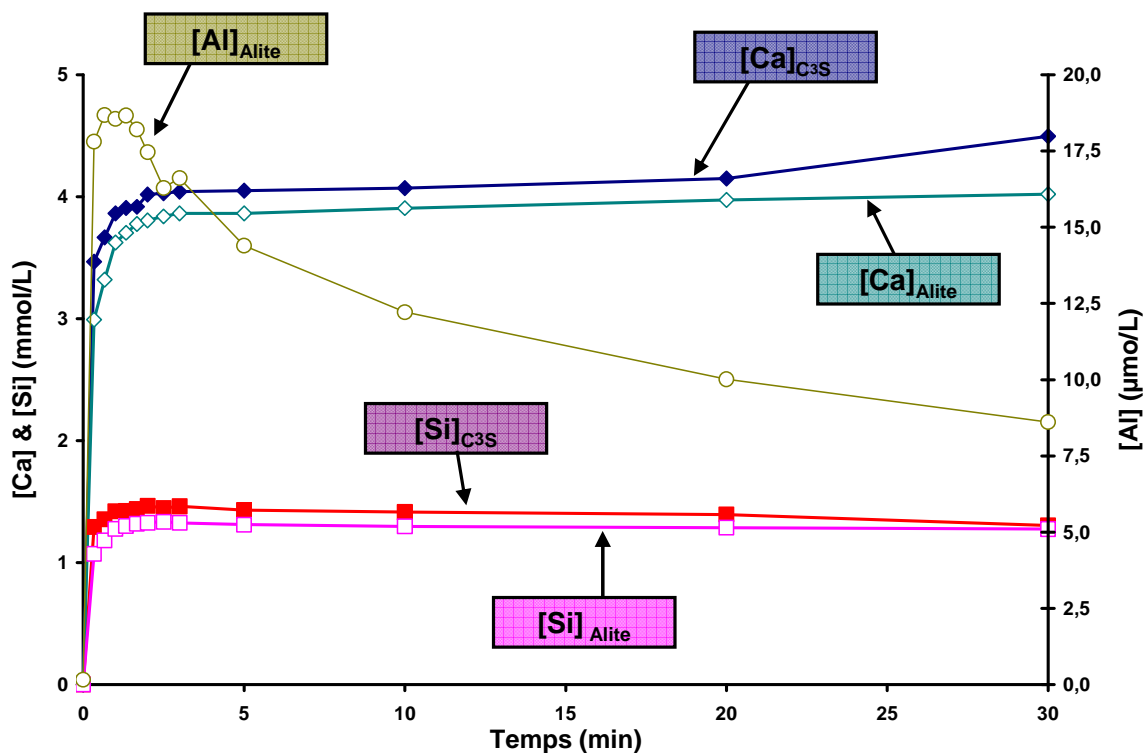


Figure 52 : Evolutions des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates au cours de l'hydratation du C_3S et de l'alite dans l'eau pour un rapport L/S de 250.

Dans le cas du C_3S , on observe une augmentation des concentrations en ions calcium et silicates en solution au cours des toutes premières secondes de l'hydratation traduisant la dissolution. Puis il y a un plateau de concentration en ions calcium et simultanément, une diminution de la concentration en ions silicates. Ce plateau et cette diminution sont caractéristiques du début de la précipitation d'hydrosilicates de calcium. A la suite de ce plateau, il y a une augmentation de la concentration en ions calcium en solution, due à l'accélération de l'hydratation et à la croissance des germes de C-S-H, tandis que la diminution de la concentration en ions silicates en solution continue.

Dans le cas de l'alite, il y a une augmentation des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates en solution au cours des tous premiers instants de l'hydratation du fait de la dissolution. Puis il y a un plateau de concentration en ions calcium et simultanément, une légère diminution de la concentration en ions silicates en solution. Les valeurs de concentrations des plateaux en concentration en calcium sont plus faibles dans

le cas de l'alite que dans celui du C_3S . La durée du plateau de la concentration en ions calcium est plus longue dans le cas de l'alite que dans le cas du C_3S et la diminution de la concentration en ions silicates est moins marquée dans le cas de l'alite. Tout ceci traduit un retard à l'accélération de la précipitation des C-S-H. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés lors de l'étude de l'avancement de l'hydratation du C_3S et de l'alite dans l'eau (Figure 25) ou la période avant l'accélération est clairement rallongée.

Dans le cas de l'hydratation de l'alite la concentration en aluminium chute continûment au cours des trente minutes étudiées. Sur la Figure 53 sont représentées l'évolution de la concentration en ions aluminates en solution, le degré de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, à la strätlingite, et aux C-S-H (produits pouvant se former dans le système étudié) au cours de l'hydratation de l'alite dans l'eau et le degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H au cours de l'hydratation du C_3S dans l'eau. Au cours de ces trente minutes d'hydratation, que ce soit dans le cas du C_3S ou dans le cas de l'alite, les solutions sont très rapidement sursaturées par rapport aux hydrosilicates de calcium. Seuls ces hydrates sont susceptibles de précipiter dans de telles solutions.

On sait qu'à de telles concentrations en ions aluminates en solution, il peut y avoir substitution de certains silicates des C-S-H par des aluminates créant ainsi le C-A-S-H^{93,94,95}. Au cours de l'hydratation de l'alite dans l'eau, la chute continue de concentration des ions aluminates peut s'expliquer par la précipitation de C-A-S-H et/ou précipitation de C-S-H avec adsorption d'ions aluminates à leur surface.

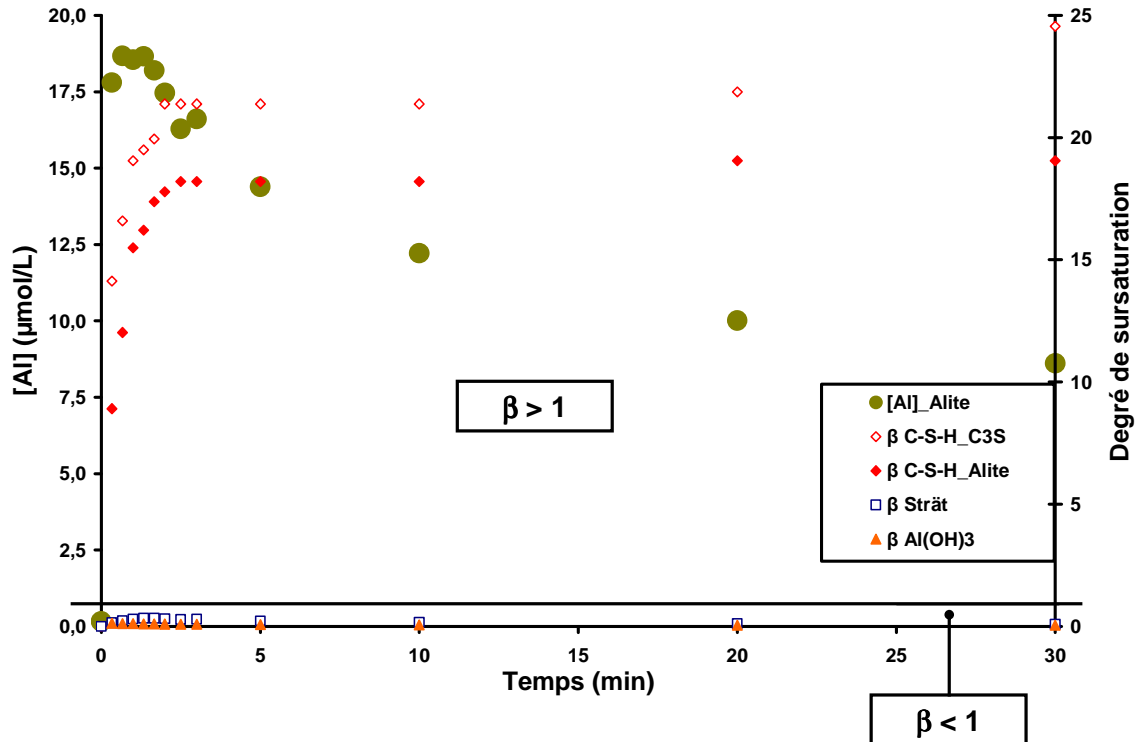


Figure 53 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de l'hydratation de l'alite dans l'eau et du degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H au cours de l'hydratation du C₃S dans l'eau pour un rapport L/S de 250.

Sur la Figure 54 sont représentées les évolutions des concentrations en ions silicates et aluminates en solution en fonction de la concentration en ions calcium en solution au cours de l'hydratation de l'alite et du C₃S dans l'eau. L'évolution des concentrations en ions silicates au cours des trente minutes de l'hydratation l'alite et du C₃S dans l'eau est similaire. La première partie linéaire traduit la dissolution pure et la partie décroissante est caractéristique de la précipitation des premiers germes d'hydrates. La quasi superposition des courbes dans la première partie montre une fois encore que la présence d'aluminium au sein de la structure du C₃S n'affecte pas sa dissolution. Cependant, dans le cas de l'alite la précipitation des premiers germes apparaît pour une concentration en ions calcium plus faible (3,8 mmol/L) que dans le cas du C₃S (4,0 mmol/L).

La concentration en ions aluminates en solution augmente puis s'infléchit et enfin chute brutalement. Cette inflexion a lieu entre 2,8 mmol/L et 3,8 mmol/L en ions calcium et la chute brutale à partir de 3,8 mmol/L. La chute brutale de concentration en ions aluminates intervient en même temps que celle de la concentration en ions silicates. Cela

confirme que, dans le cas de l'alite, il y a précipitation d'un hydroaluminosilicate de calcium ou adsorption d'ions aluminates à la surface des C-S-H qui précipitent. La zone d'infléchissement qui précède peut s'expliquer par l'adsorption d'ions aluminates à la surface des grains anhydres se dissolvant comme observé lors de l'étude des effets des ions aluminates sur la dissolution des phases silicates (cf. Partie II ; paragraphe I.A).

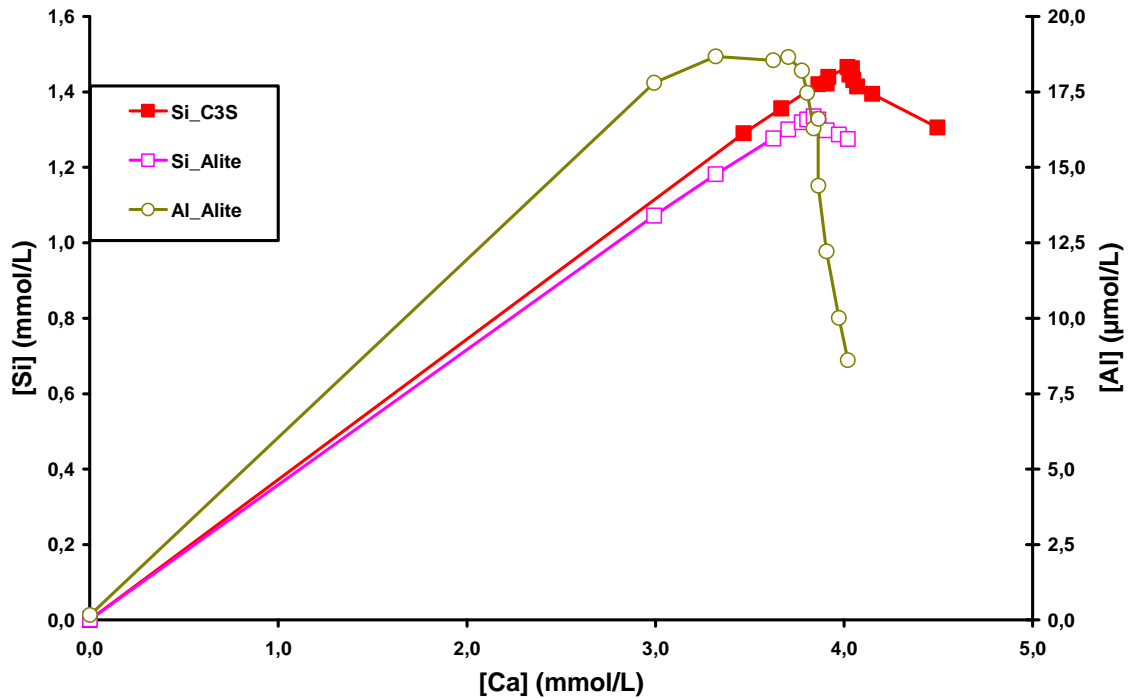


Figure 54 : Evolution de la concentration en ions silicates et aluminate en fonction de la concentration en ions calcium au cours de l'hydratation du C₃S et de l'alite dans l'eau pour un rapport L/S = 250.

I. B- Bilan des effets des aluminates inclus dans la structure du silicate tricalcique sur la précipitation des hydrosilicates de calcium

On constate que les ions aluminates inclus dans la structure du C₃S ne modifient pas le processus de germination/croissance des C-S-H de façon majeure. Cependant, en présence d'ions aluminates, le temps avant l'accélération de l'hydratation de l'hydratation est plus long et l'hydrate qui précipite pourrait être un hydroaluminosilicate de calcium et

non un hydrosilicate de calcium et/ou du C-S-H sur lequel seraient adsorbés des ions aluminates.

Après avoir constaté les effets de la présence des aluminates au sein de la structure du C₃S sur la précipitation des hydrosilicates de calcium, nous allons maintenant étudier les effets de la présence initiale des ions aluminates dans les solutions d'hydratation.

II. Effets des aluminates présents en solution sur la précipitation des hydrosilicates de calcium

Tout comme pour l'étude de la dissolution, les concentrations en ions aluminates étudiées sont dans la gamme de ce qui peut être rencontré dans les solutions interstitielles de pâtes de ciment. Les solutions d'hydratation sont présentées dans le Tableau 6 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

Nom des solutions	H ₂ O	Al-20	Al-0,3	Al-0,5
[Ca] _{init} (mmol/L)	0,00	0,020	0,50	0,50
[Al] _{init} (μmol/L)	0,00	20	300	500

Tableau 6 : Valeurs des concentrations initiales en ions calcium et aluminates des solutions d'hydratation (L/S = 250).

La concentration de 20 μmol/L est la concentration maximale mesurée au cours de l'hydratation de l'alite contenant l'aluminium. Les résultats obtenus sont comparés à ce qu'il se passe sans ions aluminates en hydratant le C₃S dans des solutions « référence ». Les solutions à 300 et 500 μmol/L en ions aluminates contiennent des ions calcium, par conséquent les solutions référence d'hydratation (sans ions aluminates) pour les expériences en suspension diluée ont la même concentration en ions calcium afin de s'affranchir de leur effet.

II. A- Evolution temporelle de l'avancement au cours de l'hydratation de C₃S dans des solutions contenant des ions aluminates

Sur la Figure 55 sont représentées les évolutions des avancements d'hydratation de l'alite dans l'eau et du C₃S-2 (Annexe 4) dans l'eau et dans une solution contenant

20 $\mu\text{mol/L}$ d'ions aluminates. La Figure 56 présente les mêmes évolutions pour les hydratations d'un autre $\text{C}_3\text{S-1}$ (Annexe 4) dans les solutions référence et dans les solutions à 300 $\mu\text{mol/L}$ (solution Al-0,3) et 500 $\mu\text{mol/L}$ (solution Al-0,5) d'ions aluminates. Dans tous les cas les évolutions sont similaires, on retrouve la période initiale où il y a augmentation de l'avancement correspondant à la dissolution des grains, la période où l'avancement reste en plateau dont la durée dépend de la germination des C-S-H et la période où l'hydratation s'accélère du fait de la croissance des C-S-H.

La durée du plateau est d'autant plus longue que la concentration en ions aluminates est importante. La valeur d'avancement au plateau est aussi d'autant plus faible que la concentration en ions aluminates est élevée. La durée du plateau étant souvent dépendante de la germination ou de la quantité de germes de C-S-H, des suivis ioniques ont été réalisés pour étudier spécifiquement leur début de précipitation.

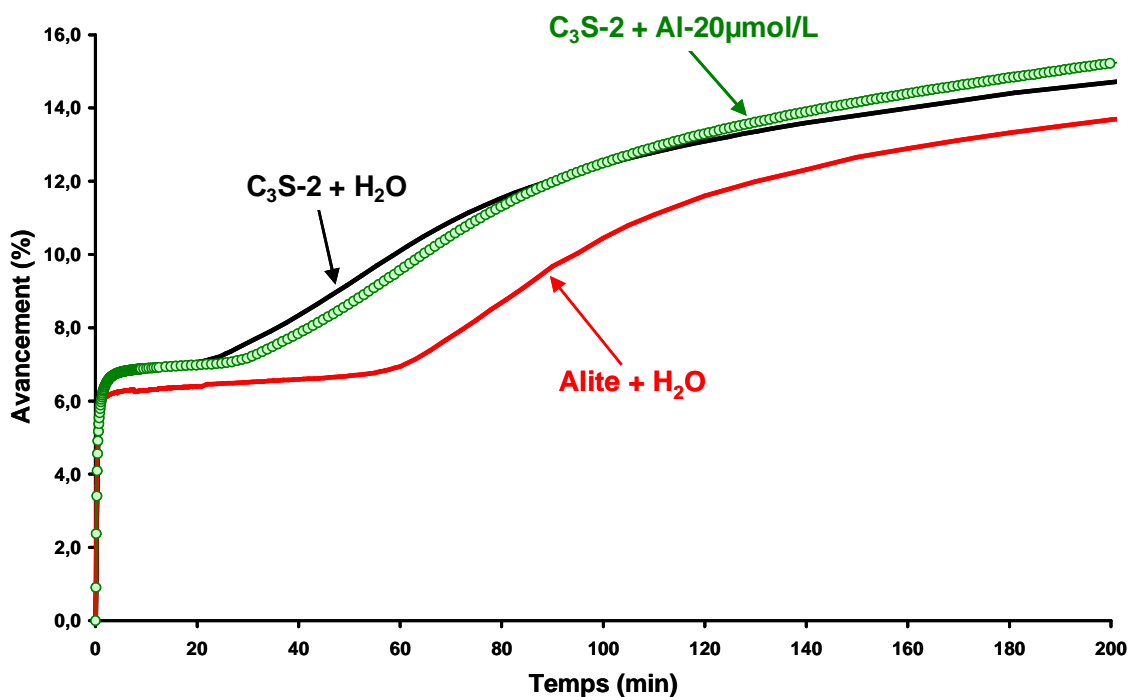


Figure 55 : Evolutions de l'avancement de l'hydratation en suspensions diluées de l'alite dans l'eau, du $\text{C}_3\text{S-2}$ dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium contenant 20 $\mu\text{mol/L}$ d'ions aluminates en fonction du temps pour un rapport L/S de 250.

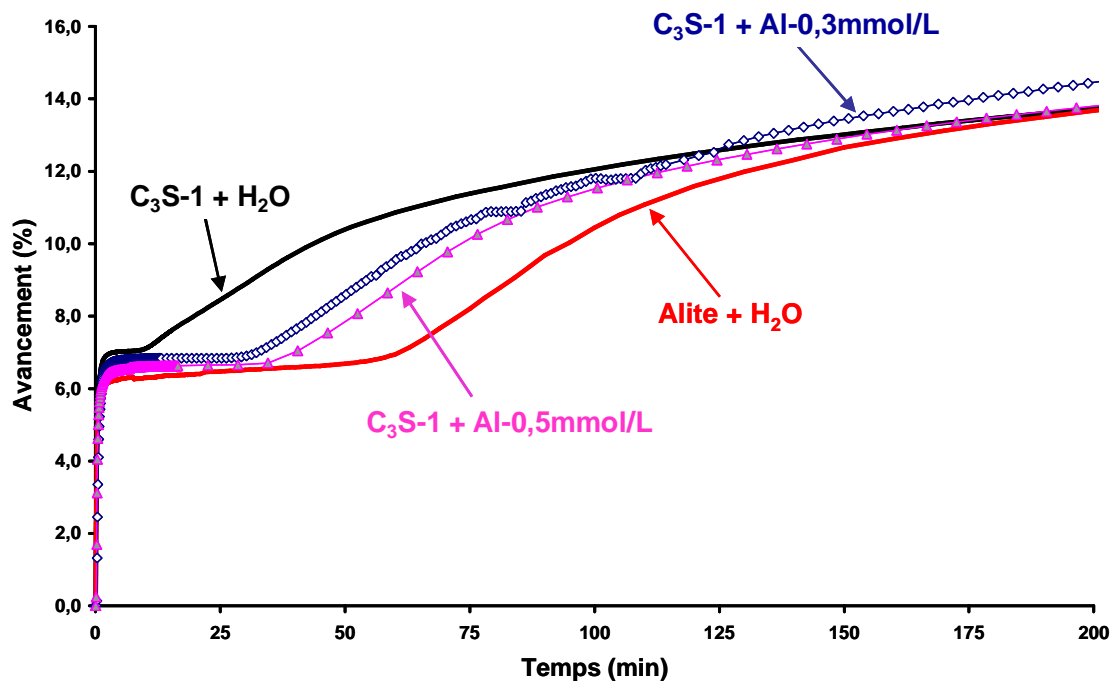


Figure 56 : Evolutions de l'avancement de l'hydratation en suspensions diluées de l'alite dans l'eau, du C_3S-1 dans l'eau et dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant $300 \mu\text{mol/l}$ ou $500 \mu\text{mol/L}$ d'ions aluminates en fonction du temps pour un rapport L/S de 250.

II. B- Evolution des concentrations en ions calcium, silicates et aluminium au cours de l'hydratation de C_3S dans des solutions contenant des ions aluminates

Les concentrations des espèces ioniques présentes en solution ont été suivies par des prélèvements réguliers (pour une concentration en ions aluminates de $20 \mu\text{mol/L}$) ou en continu par ICP-OES au cours de l'hydratation du C_3S dans les solutions références et dans les solutions de différentes concentrations en ions aluminates. Ces évolutions sont présentées sur la Figure 57 pour $20 \mu\text{mol/L}$ en ions aluminates, Figure 58 pour $300 \mu\text{mol/L}$ et Figure 59 pour $500 \mu\text{mol/L}$. Dans tous les cas il y a une augmentation initiale des concentrations en ions calcium et silicates en solution du fait de la dissolution de C_3S puis un plateau de la concentration en ions calcium accompagné simultanément d'une légère diminution de la concentration en ions silicates pour la solution à $20 \mu\text{mol/L}$ en ions aluminates et d'un plateau en ions silicates pour les deux solutions plus concentrées. On note que la concentration en ions aluminates diminue continûment.

Tout comme pour les évolutions de l'avancement des hydratations la durée du plateau de la concentration en calcium est d'autant plus longue que la concentration en ions aluminates est élevée. Les concentrations en calcium sur le plateau et les concentrations maximales en silicates atteintes sont d'autant plus faibles que la concentration en ions aluminates est importante (Tableau 7).

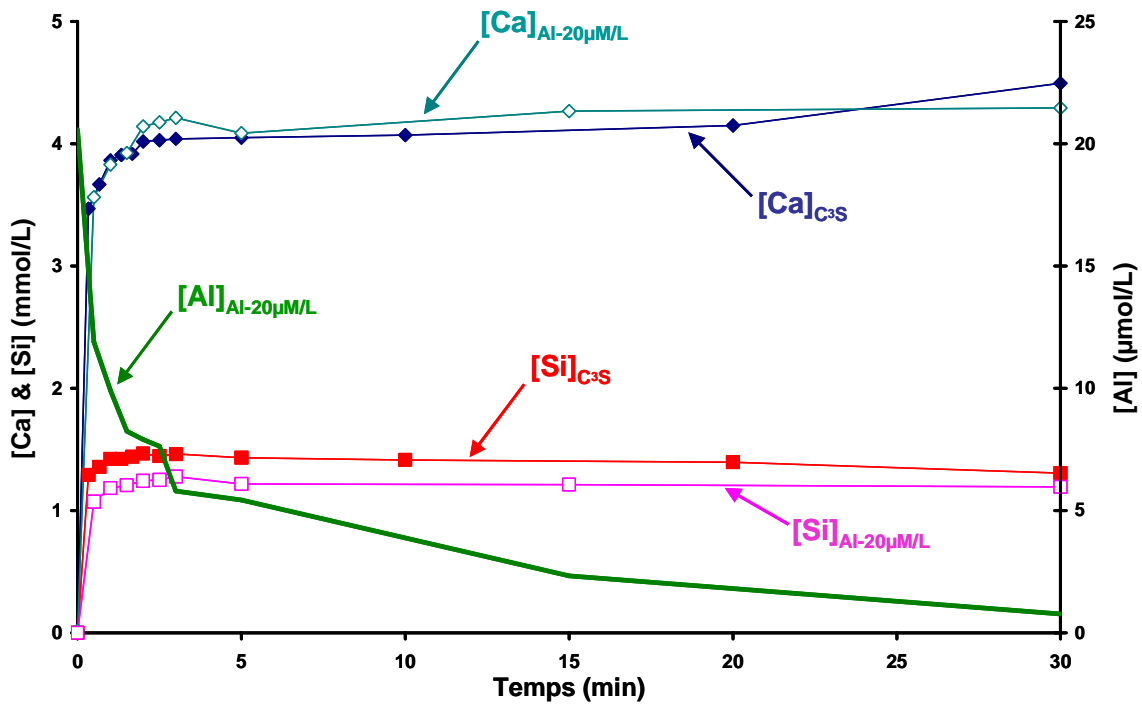


Figure 57 : Evolutions des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates au cours de l'hydratation du C₃S-2 dans l'eau et dans une solution d'hydroxyde de calcium contenant initialement 20 µmol/L d'ions aluminates pour un rapport L/S de 250.

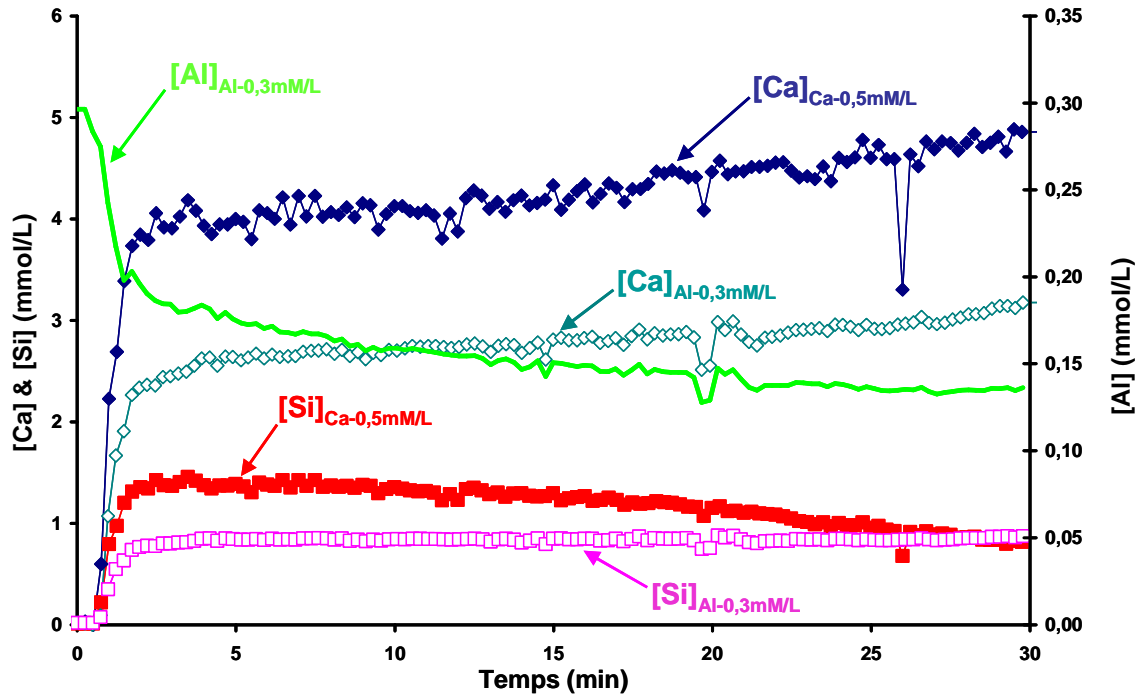


Figure 58 : Evolutions des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans une solution contenant 0,5 mmol/L d'hydroxyde de calcium et dans la solution Al-0,3 pour un rapport L/S de 250.

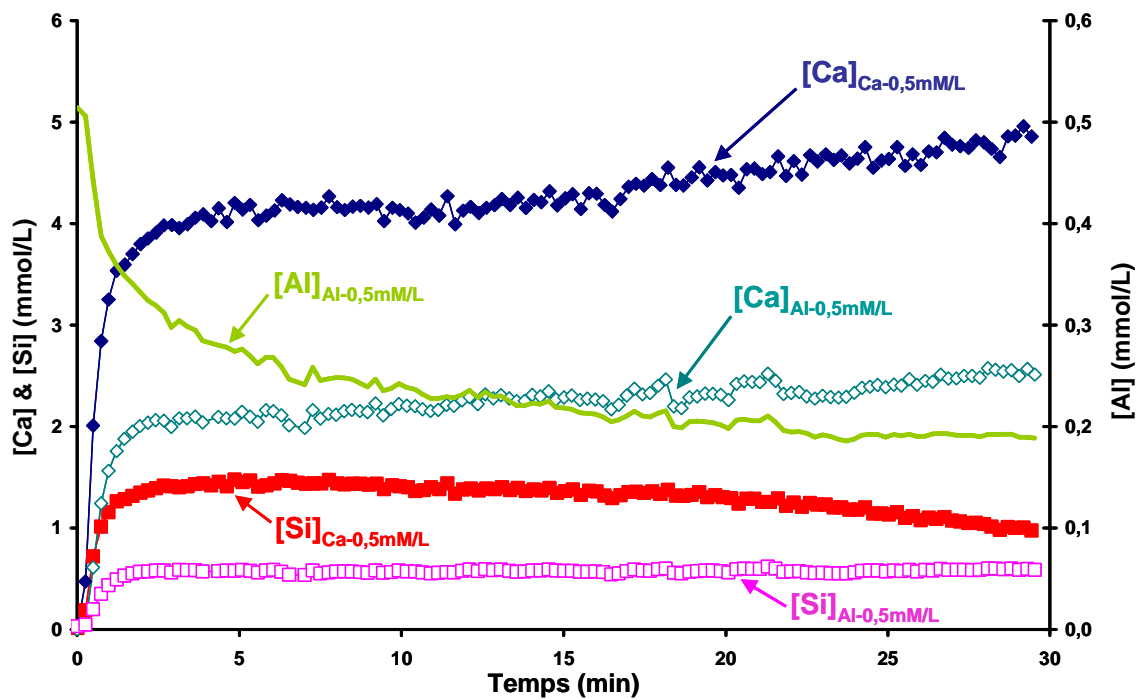


Figure 59 : Evolutions des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans une solution contenant 0,5 mmol/L d'hydroxyde de calcium et dans la solution Al-0,5 pour un rapport L/S de 250.

	Référence	Al-0,3	Al-0,5
[Si] _{max} (mmol/L)	1,457	0,853	0,583
[Ca] _{[Si]_{max}} (mmol/L)	4,665	2,634	2,080
[Al] _{[Si]_{max}} (mmol/L)	-	0,182	0,304
[Al] _{30min} (mmol/L)	-	0,136	0,189
[Ca] _{30min} (mmol/L)	4,856	3,177	2,511
[Si] _{30min} (mmol/L)	0,818	0,874	0,586
[Al] _{[Si]_{max}} - [Al] _{30min}	-	0,046	0,115

Tableau 7 : Valeurs des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates au maximum de concentration en ions silicates et au bout de 30 minutes d'hydratation du C₃S dans une solution référence et dans les solutions Al-0,3 et Al-0,5 pour un rapport L/S de 250.

Les degrés de sursaturation des solutions d'hydratation par rapport à la gibbsite, à la strätlingite, et au C-S-H ont été déterminés au cours de ces trente minutes d'hydratation pour les différents systèmes étudiés. Sur la Figure 60 sont tracées les évolutions des concentrations en ions aluminates ainsi que les degrés de sursaturation déterminés au cours de l'hydratation du C₃S dans l'eau et dans la solution contenant 20 μmol/L d'ions aluminates.

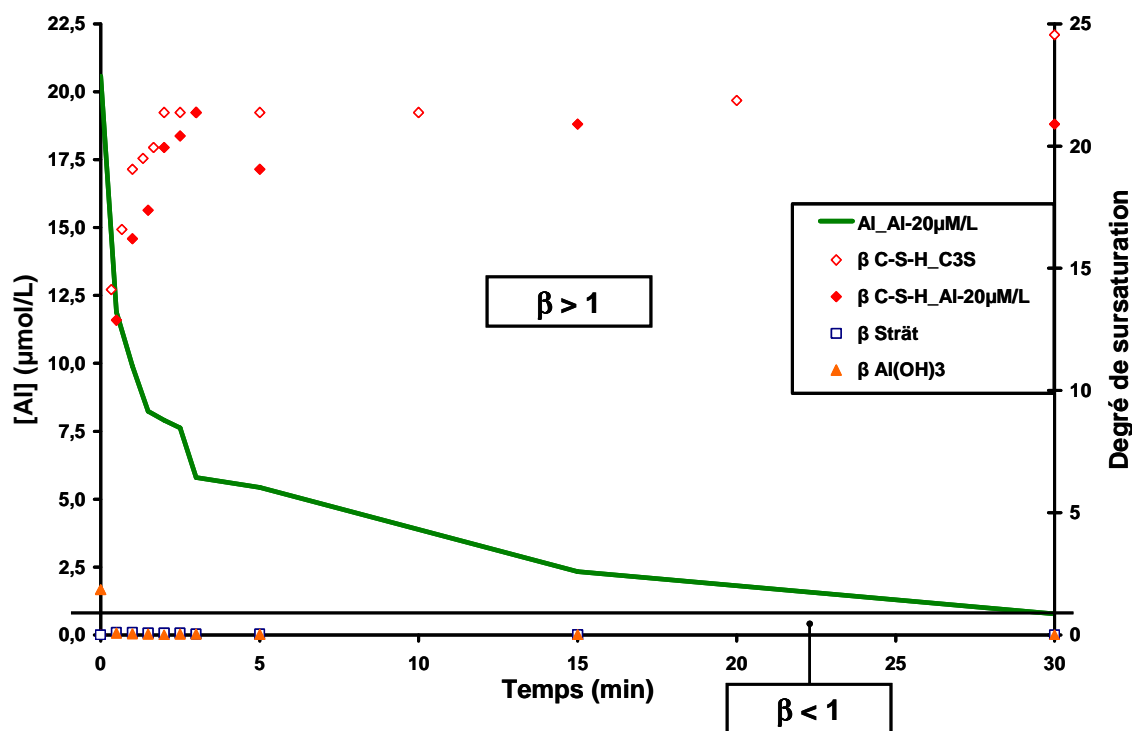


Figure 60 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de l'hydratation du C₃S-2 dans une solution d'hydroxyde de calcium contenant initialement 20 μmol/L d'ions aluminates et du degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H au cours de l'hydratation du C₃S-2 dans l'eau pour un rapport L/S de 250.

Comme dans le cas de l'étude sur les effets de la présence des ions aluminates dans la structure du silicate tricalcique, les solutions d'hydratation ne sont sursaturées que par rapport aux C-S-H durant les trente minutes d'hydratation du C_3S à des concentrations en ions aluminates pour lesquelles il peut y avoir substitution de silicates par des aluminates dans la structure des C-S-H, conduisant au C-A-S-H.

Les évolutions des concentrations en ions silicates et en ions aluminates en fonction de la concentration en ions calcium lors de l'hydratation de C_3S dans l'eau et dans la solution Al-20 pour un rapport L/S de 250 sont tracées sur la Figure 61.

La partie linéaire initiale est relative à la dissolution pure du C_3S en solution. La chute brutale de la concentration en ions silicates est synonyme de la précipitation des premiers germes d'hydrates. Tout comme pour l'hydratation de l'alite, la précipitation au cours de l'hydratation dans la solution d'ions aluminates a lieu pour des concentrations en ions calcium plus faibles que dans le cas de l'hydratation dans l'eau. Cette précipitation se traduit par le plateau en ions calcium, la chute d'ions silicates et la chute simultanée d'ions aluminates observés sur la Figure 57.

Comme vu précédemment, la concentration en ions aluminates diminue jusqu'à 3,5 mmol/L de calcium, du fait de l'adsorption sur les grains anhydres, puis chute durant la période où a lieu la précipitation des C-S-H. Ceci confirme une précipitation de C-A-S-H⁹⁵ et/ou des C-S-H sur lesquels seraient adsorbés des ions aluminates.

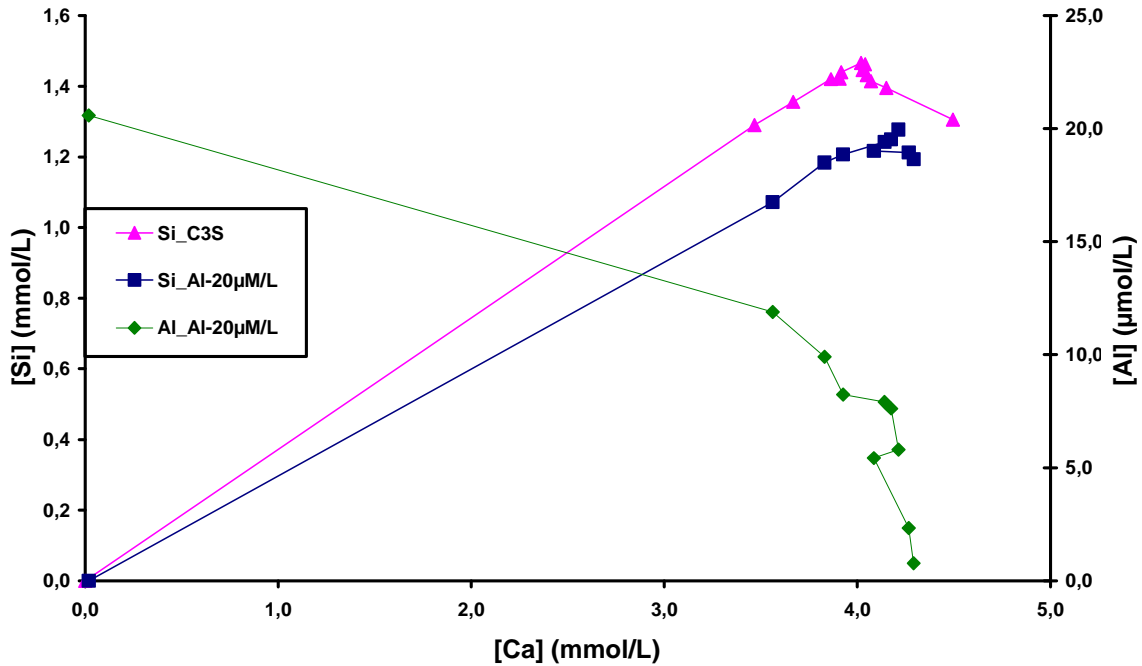


Figure 61 : Evolution de la concentration en ions silicates et aluminates en fonction de la concentration en ions calcium au cours de l'hydratation du C₃S-2 dans l'eau et dans la solution Al-20 pour un rapport L/S = 250.

Sur la Figure 62 et la Figure 63 sont tracées les évolutions des concentrations en ions aluminates ainsi que les degrés de sursaturation des solutions par rapport à la gibbsite, à la strätlingite, et aux C-S-H au cours des hydratations du C₃S dans les solutions références et dans les solutions Al-0,3 et Al-0,5. Les solutions d'hydratation contenant des ions aluminates sont sursaturées, pendant les trente minutes, par rapport à tous ces hydrates susceptibles de précipiter dans ce système. Initialement la solution est très sursaturée par rapport à la gibbsite. Puis les valeurs des degrés de sursaturation par rapport à la strätlingite deviennent les plus élevées. Les valeurs de degré de sursaturation par rapport à la gibbsite diminuent au cours du temps tandis que celles par rapport aux C-S-H et celles par rapport à la strätlingite augmentent. Ces diminutions sont dues au fait qu'il y ait de moins en moins d'ions aluminates en solution au fur et à mesure que l'hydratation se déroule.

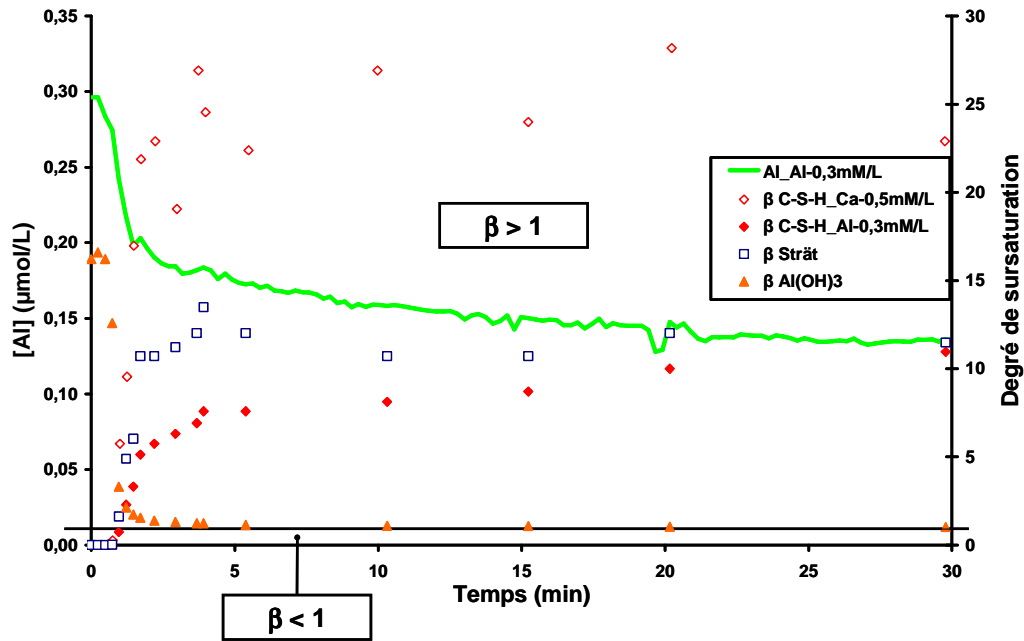


Figure 62 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans la solution Al-0,3 et du degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans une solution référence contenant 0,5 mmol/L d'hydroxyde de calcium pour un rapport L/S de 250.

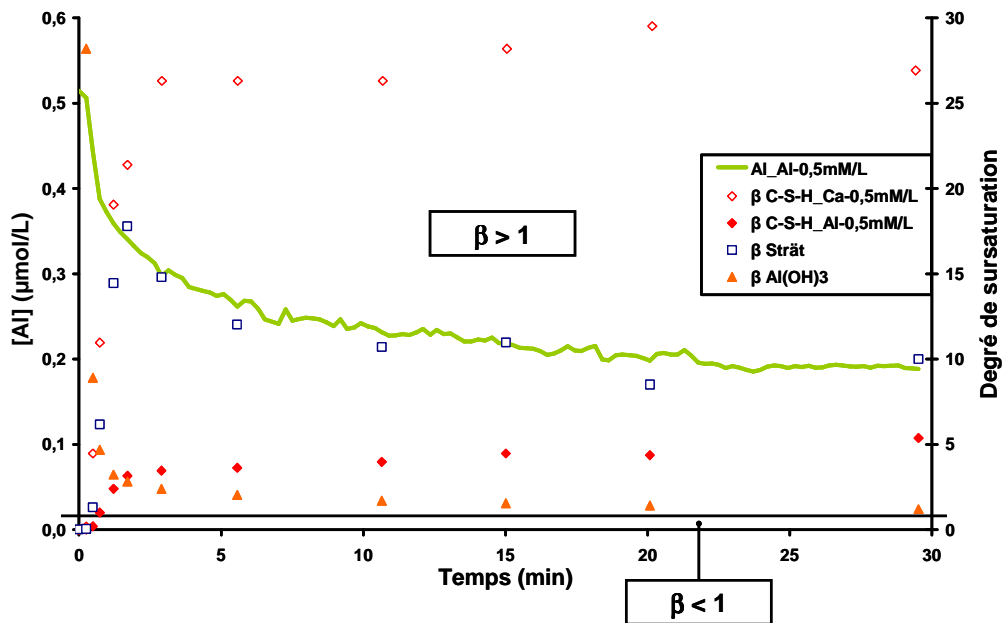


Figure 63 : Evolution de la concentration en ions aluminates, des degrés de sursaturation de la solution par rapport à la gibbsite, la strätlingite et les C-S-H au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans la solution Al-0,3 et du degré de sursaturation de la solution par rapport aux C-S-H au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans une solution référence contenant 0,5 mmol/L d'hydroxyde de calcium pour un rapport L/S de 250.

Sur la Figure 64 et la Figure 65 sont tracées les évolutions des concentrations en ions silicates et en ions aluminates en fonction des concentrations en ions calcium au cours de l'hydratation de C_3S dans les solutions Al-0,3 et Al-0,5 respectivement.

Comme pour les faibles concentrations en ions aluminates on distingue une première partie (jusqu'à 3 mmol/L en ions calcium) dont l'évolution est linéaire, et similaire à ce qu'il se passe sans ions aluminates, correspondant à la dissolution pure du silicate tricalcique. Pendant cette période, la chute de concentration en ions aluminates peut toujours être attribuée à l'adsorption sur les grains anhydres mais aussi à une précipitation d' $Al(OH)_3$ par rapport auquel la solution est sursaturée (Figure 62 et Figure 63).

Pendant la seconde partie, les concentrations en ions silicates augmentent très légèrement, elles sont quasiment en plateau. Au début de ce plateau, il y a une chute de la concentration en ions aluminates puis ensuite également un plateau de la concentration en ions aluminates. Cette seconde partie traduit une ou des précipitations de produits contenant des ions aluminates, silicates et calcium. Cette précipitation a lieu pour des concentrations en calcium plus faibles (entre 2,5 et 3 mmol/L au lieu de 4,5 mmol/L) que dans le cas de l'hydratation de C_3S dans la solution sans ions aluminates. Il n'est pas possible de dire précisément quels hydrates précipitent au vu des faibles quantités concernées mais néanmoins, comme un retard à l'accélération est observé tout comme pour les plus faibles concentrations en ions aluminates, où seuls des C-S-H et/ou C-A-S-H peuvent précipiter, on peut penser que les phénomènes sont identiques.

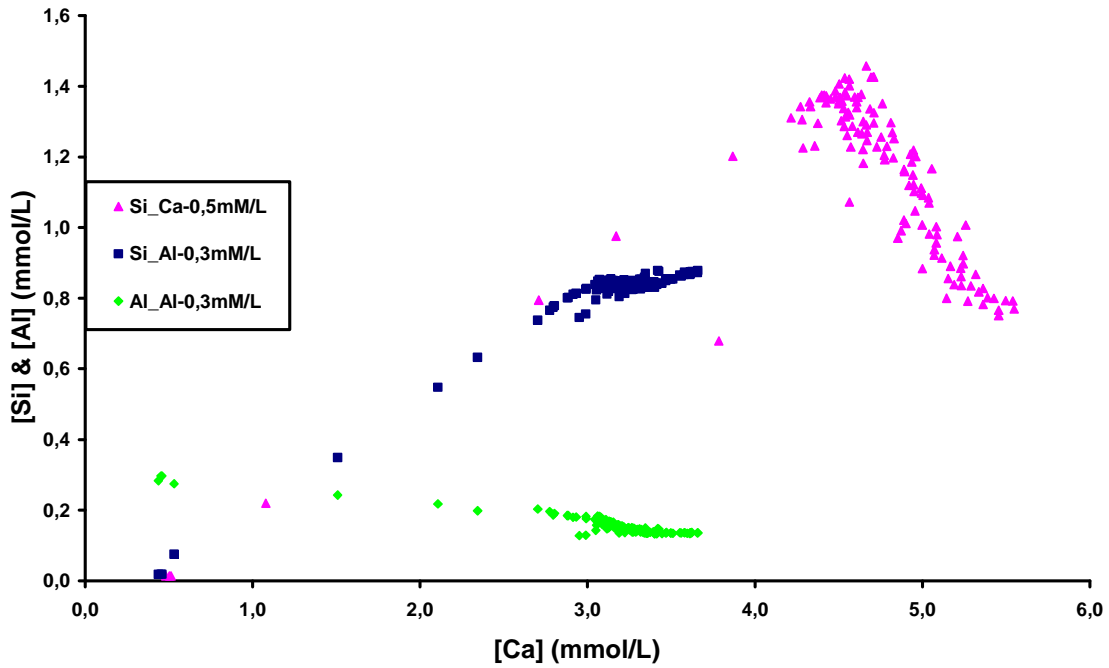


Figure 64 : Evolution de la concentration en ions silicates et aluminate en fonction de la concentration en ions calcium au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans la solution référence contenant 0,5 mmol/L d'hydroxyde de calcium et dans la solution Al-0,3 pour un rapport L/S = 250.

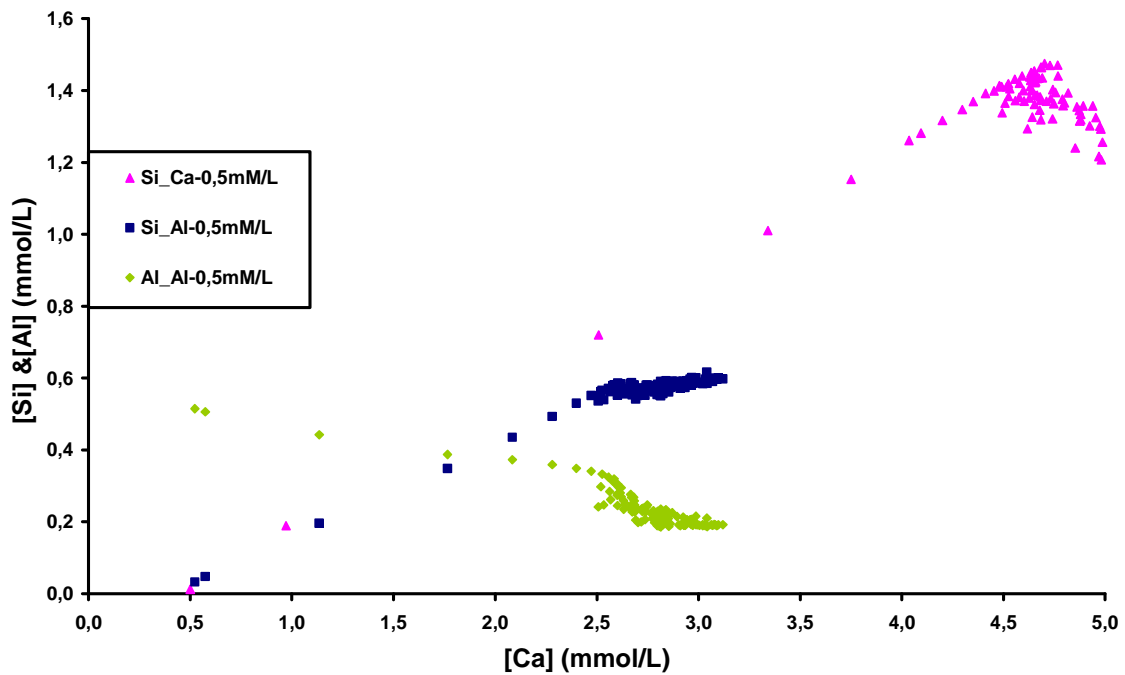


Figure 65 : Evolution de la concentration en ions silicates et aluminates en fonction de la concentration en ions calcium au cours de l'hydratation du C_3S-1 dans la solution référence contenant 0,5 mmol/L d'hydroxyde de calcium et dans la solution Al-0,5 pour un rapport L/S = 250.

III. Participation de l'aluminium à la germination des hydrates et retard à l'accélération de l'hydratation.

La précipitation des C-S-H ou des C-A-S-H a systématiquement lieu pour des concentrations plus faibles que sans ions aluminates. Ainsi, cette précipitation (de C-A-S-H ou de C-S-H avec des ions aluminates adsorbés) en présence d'ions aluminates se fait pour des degrés de sursaturation plus faibles ou bien leur solubilité est plus faible que celle des C-S-H seuls. Référons nous à l'expression suivante de la probabilité de germination⁵⁴ :

$$J = K_0 \exp \frac{-f\Omega^2 \gamma^3}{(kT)^3 \ln^2 \beta}$$

où **f** le facteur de forme, **Ω** le volume molaire, **k** la constante de Boltzmann, **T** la température, **K₀** une constante cinétique, **β** le degré de sursaturation et **γ** l'énergie interfaciale cristal solution.

La germination pour un degré de sursaturation apparent plus faible en présence d'aluminium peut s'expliquer par deux phénomènes :

- L'aluminium précipite avec le C-S-H sous forme de C-A-S-H et le degré de sursaturation est alors du même ordre de grandeur mais leur solubilité est plus faible; une étude réalisée au laboratoire montre effectivement que la solubilité du C-A-S-H est plus faible que celle du C-S-H.
- L'aluminium s'adsorbe à la surface des germes de C-S-H, ce qui peut entraîner une augmentation de l'énergie interfaciale cristal/solution.

La présence initiale d'ions aluminates en solution au cours de l'hydratation de C₃S conduit donc à une modification durant la période où a lieu la germination des hydrates. Les hydrates qui précipitent dans de telles solutions sont des hydroaluminosilicates de calcium ou/et des C-S-H sur lesquels seraient absorbés des aluminates. L'identification exacte de ces composés est impossible par des méthodes classiques de caractérisation

étant donné que les quantités mises en jeu sont très faibles. Cette précipitation d'hydroaluminosilicates de calcium a pour conséquence de retarder l'accélération de l'hydratation du C_3S . En effet, dans le cas de l'hydratation du C_3S pur, les germes formés initialement croissent immédiatement entraînant une augmentation de la surface de précipitation et ainsi l'accélération de l'hydratation. Au contraire, dans le cas de l'alite contenant de l'aluminium ou du C_3S hydraté dans des solutions contenant des ions aluminates, on observe une « période dormante » pendant laquelle les concentrations en aluminium et silicium diminuent lentement et la concentration en calcium reste quasi constante. Il semble qu'aucune accélération de l'hydratation n'intervient tant que la concentration en aluminium n'est pas inférieure à une certaine concentration, puisque les concentrations en aluminium diminuent continûment. Une fois ce seuil atteint, l'hydratation s'accélérerait. Ce comportement peut être interprété en considérant que les germes de C-A-S-H formés n'ont pas la possibilité de croître. C'est d'ailleurs ce qui a été observé dans une étude précédente réalisée au laboratoire relative à la cristallisation de C-S-H en présence d'ions aluminates⁹⁵. Ainsi, chaque germe formé ne pouvant croître, un nouveau précipite, immobilisant à son tour une partie de l'aluminium jusqu'à ce que les derniers germes formés puissent croître. Afin de valider cette hypothèse des expériences d'ensemencement ont été réalisées avec des C-A-S-H (les C-A-S-H ont été synthétisées, selon le protocole de Pardal⁹⁶ (Annexe 4)) et comparées à ce qu'il se passe en ensemençant avec des C-S-H.

Sur la Figure 66 sont représentées les évolutions de la conductivité électrique de la solution en fonction du temps au cours de l'hydratation du C_3S dans l'eau, du C_3S dans l'eauensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-S-H et du C_3S dans l'eauensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-A-S-H pour un rapport L/S de 250. Dans le cas où la solution d'hydratation est ensemençée avec des C-S-H, la réaction s'accélère immédiatement après l'introduction des C-S-H en solution. Comme attendu, les C-S-H introduits servent de support de croissance aux C-S-H qui précipitent.

En revanche, dans le cas où la solution d'hydratation est ensemençée avec des C-A-S-H, il n'y a pas de changement notable dans l'évolution de l'hydratation. La durée de la période initiale n'est quasiment pas modifiée par rapport à celle observée sans ensemençement. Les C-A-S-H ne servent pas de support de croissance aux C-S-H. Des

expériences similaires ont été réalisées en remplaçant le C_3S par l'alite contenant l'aluminium.

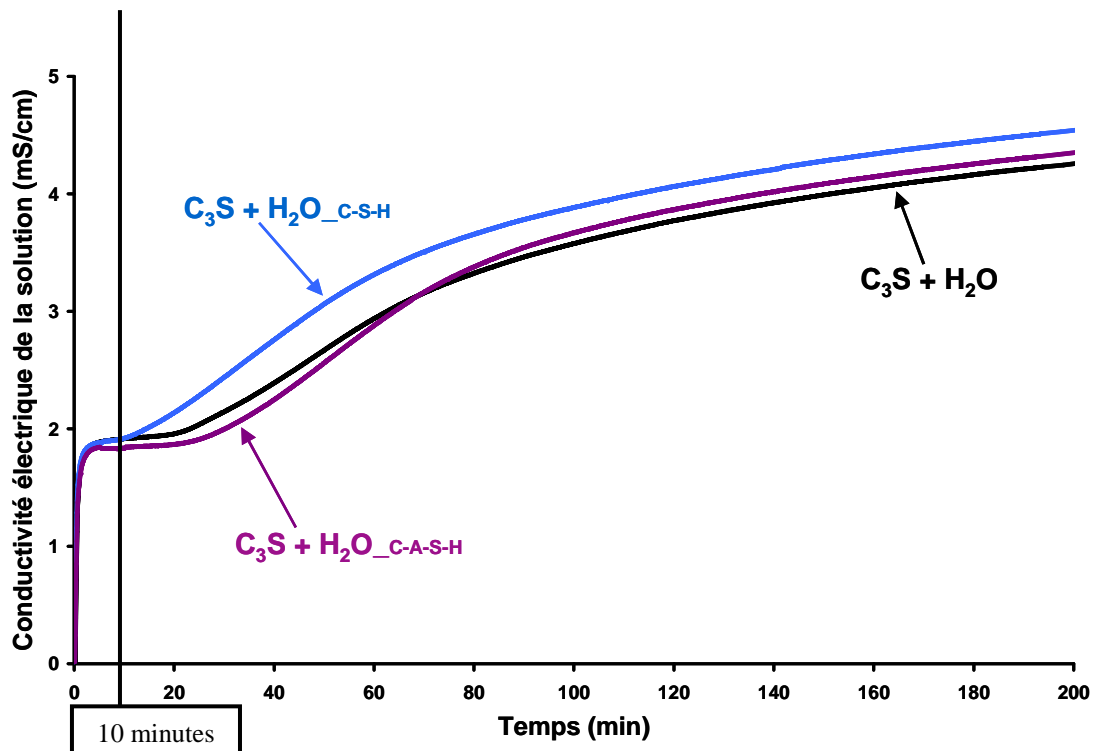


Figure 66 : Evolutions temporelles de la conductivité électrique de la solution au cours de l'hydratation du C_3S dans l'eau, de C_3S dans l'eau ensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-S-H et du C_3S dans l'eau ensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-A-S-H pour un rapport L/S = 250.

Sur la Figure 67 sont présentées les évolutions de la conductivité électrique de la solution en fonction du temps au cours de l'hydratation de l'alite dans l'eau, de l'alite dans l'eau ensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-S-H et de l'alite dans l'eau ensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-A-S-H pour un rapport L/S de 250. Les mêmes constats que dans le cas du C_3S sont faits. Lors de l'ensemencement de la solution d'hydratation par des C-S-H, ces derniers servent de support de croissance permettant ainsi l'accélération. Lors de l'ensemencement de la solution d'hydratation par des C-A-S-H, aucun changement n'a lieu comparativement à celle se déroulant sans ensemencement.

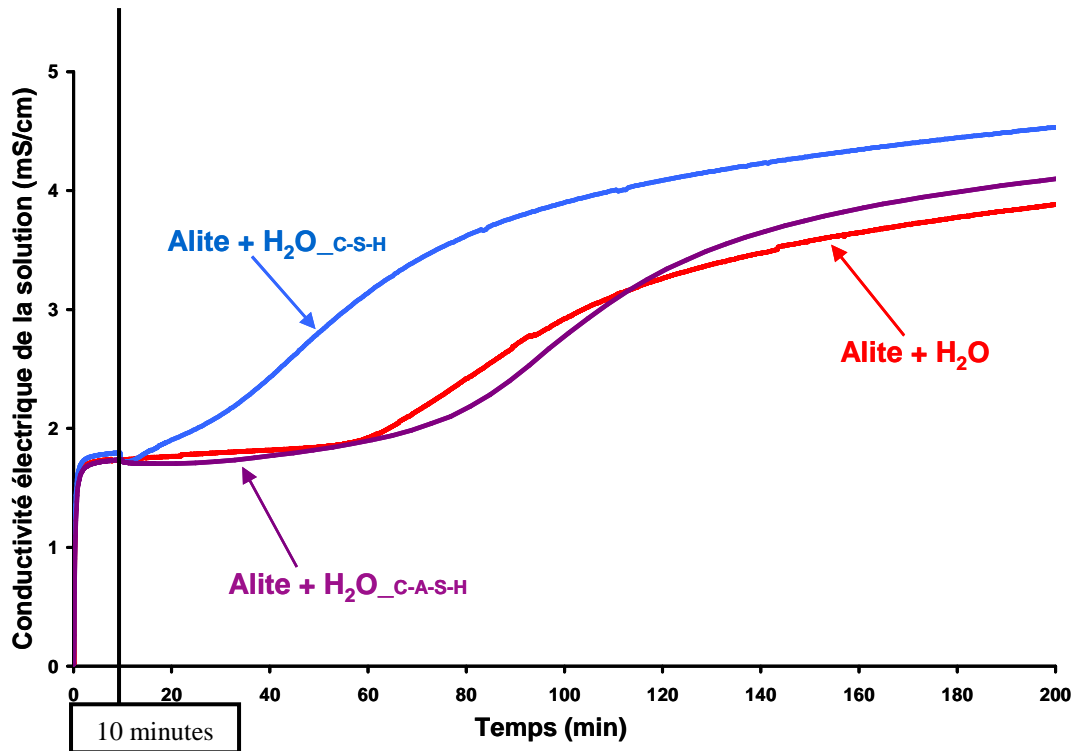


Figure 67 : Evolutions temporelles de la conductivité électrique de la solution au cours de l'hydratation de l'alite dans l'eau, de l'alite dans l'eauensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-S-H et de l'alite dans l'eauensemencée à la dixième minute avec 50 mg de C-A-S-H pour un rapport L/S = 250.

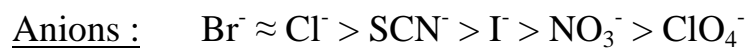
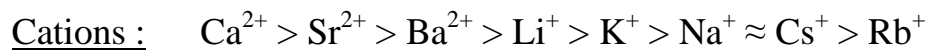
IV. Conclusions sur l'influence de l'aluminium sur la germination des hydrates et le retard à l'accélération de l'hydratation.

Que ce soit dans le cas de l'hydratation de l'alite dans l'eau ou du silicate tricalcique hydraté dans des solutions contenant des ions aluminates, une précipitation de C-A-S-H et/ou C-S-H avec des ions aluminates adsorbés a été mise en évidence. Aux plus fortes concentrations en aluminates (plusieurs centaines de $\mu\text{mol/l}$) la gibbsite peut aussi précipiter dans les instants initiaux de mise en suspension.

Les observations faites et les expériences d'ensemencement montrent que ces hydrates ne servent pas de support de croissance et ne peuvent croître. Ainsi cette précipitation, au cours de l'hydratation du C_3S dans une pâte de ciment, due à la présence d'aluminium au sein de la structure ou aux ions aluminates issus de la dissolution des phases aluminates, peut donc être à l'origine du retard à l'accélération de l'hydratation et par conséquent à l'apparition d'une période dormante. Il serait bien évidemment intéressant par la suite de prendre en compte les autres éléments qui peuvent être présents dans l'alite du ciment ou dans la solution interstitielle d'une pâte de ciment pour étudier leurs effets respectifs.

**Partie IV : - Effets des sels inorganiques sur
l'hydratation du silicate tricalcique -**

Au cours des dernières années l'effet des sels inorganiques sur l'hydratation du ciment et du C_3S a été déjà largement étudié^{3,4,5,71,97,98}. La plupart des électrolytes minéraux sont considérés comme des accélérateurs de l'hydratation du C_3S . Cependant les fluorures, les phosphates et les sels de métaux lourds font partie des exceptions à cette règle. L'effet des sels inorganiques sur l'hydratation dépend considérablement de la concentration en sel et du sel employé⁹⁹. Il a été montré que l'effet accélérateur dépendait à la fois du cation et de l'anion. En compilant les principaux travaux sur le sujet, l'ordre d'efficacité des cations et des anions suivant a pu être obtenu^{97,100,101} :



Néanmoins il n'existe pas d'évaluation quantitative ni d'interprétation claire de l'effet de ces ions sur l'hydratation du C_3S . Thomas^{26,102} a identifié une modification du mode de croissance en simulant des courbes expérimentales obtenues par calorimétrie isotherme à l'aide du modèle « Boundary nucleation and growth ». Cependant comme l'a montré Scherer²⁸, les paramètres de ce modèle n'ont pas de signification physique réelle. Nicoleau a également étudié l'effet d'accélérateurs inorganiques et celui de germes de C-S-H stabilisés par des polymères. Les courbes d'avancement ont été simulées et analysées à l'aide d'un modèle proche de celui utilisé dans ce travail. Il en a conclu que dans le cas du chlorure de calcium une part de l'accélération était due à la germination homogène du C-S-H¹⁰³.

Notre objectif est d'analyser quantitativement l'influence des sels sur la germination et la croissance des C-S-H lors de l'hydratation du C_3S à l'aide du modèle d'agrégation (cf. Partie I ; paragraphe I.B-2 c)) développé au laboratoire. Il présente l'avantage d'être bâti sur des paramètres physiques identifiés et validés expérimentalement. Le paramètre fixé dans ce modèle est la distribution granulométrique du C_3S et les paramètres ajustables sont :

- Le nombre de germes précipités pendant la période initiale, **N(1)**.
- La vitesse de croissance parallèle à la surface, **Vpar**.
- La vitesse de croissance perpendiculaire à la surface, **Vperp**.
- La perméabilité de la couche d'hydrate à la surface qui compense le fait que le modèle construit une couche compacte, **P**.

En l'absence de contraintes expérimentales, tous les paramètres sont déterminés en ajustant la courbe calorimétrique issue de la simulation à la courbe expérimentale. Cependant, de par la construction du modèle d'agrégation de particules identiques, le nombre de germes initiaux et la vitesse de croissance parallèle à la surface sont corrélés. Comme l'illustre la Figure 68, on peut trouver plusieurs combinaisons des deux paramètres qui permettent de décrire la même courbe calorimétrique. Seule la connaissance d'une autre donnée expérimentale que la courbe calorimétrique, par exemple l'évolution de la surface développée par les C-S-H par relaxométrie du proton¹⁰⁴, permet de décorréliser ces deux paramètres.

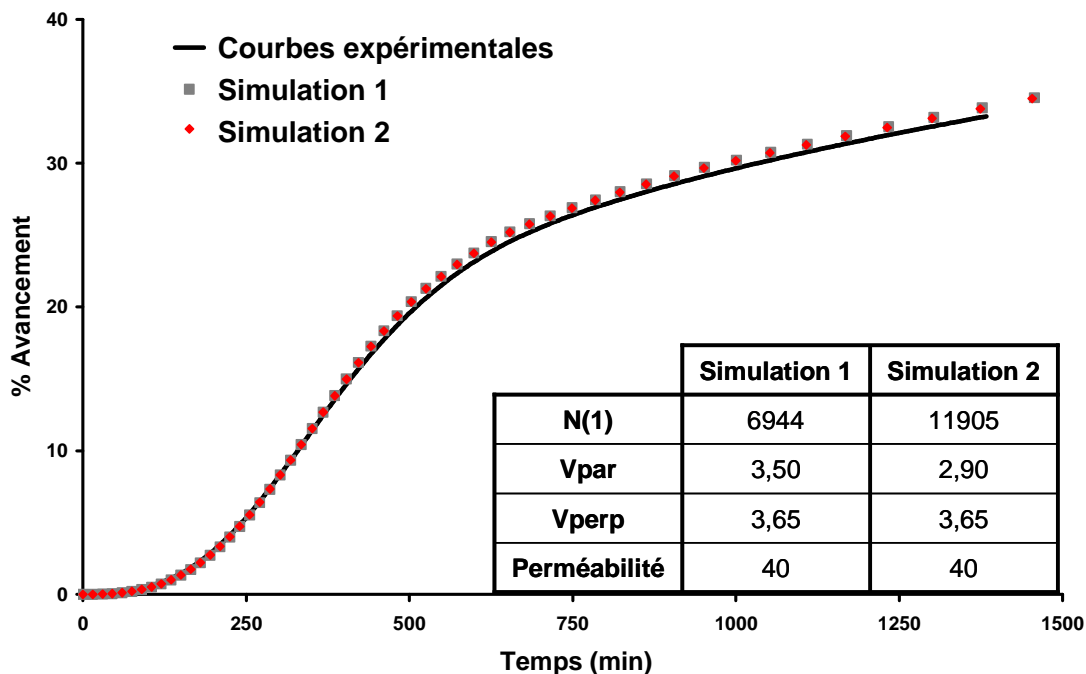


Figure 68 : Illustration de la corrélation entre le nombre de particules initiale, N(1), et la vitesse de croissance parallèle, Vpar.

Dans l'impossibilité de faire cette mesure systématiquement, pour lever cette corrélation nous avons adopté la stratégie suivante qui consiste à fixer expérimentalement les paramètres :

- Le C₃S est préhydraté en l'absence de sel pour fixer le nombre de germes initiaux. Puis différentes parties de cette même souche sont hydratées dans les différentes solutions salines pour évaluer le rôle des sels et de leurs concentrations sur la croissance seule. Le nombre de particules initiales N(1) est fixé identique à celui

utilisé pour simuler le témoin et les paramètres de croissance peuvent être ainsi déterminés dans chaque cas.

- Différentes portions du C_3S sont préhydratées dans les différentes solutions salines puis toutes hydratées dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium. Dans ce cas, les paramètres de croissance sont fixés identiques à ceux du témoin et on détermine l'influence des sels et de leurs concentrations sur le nombre de particules initiales dans la simulation. Parallèlement la quantité de C-S-H précipitée lors de la préhydratation est déterminée expérimentalement à partir de l'évolution des concentrations ioniques en solution au cours de la germination ayant lieu tout au long de la préhydratation.
- A partir de ces deux séries d'expérience, il devrait être possible de simuler l'évolution de l'ensemble de l'hydratation en présence de sels.

-

Toutes les expériences sont faites à 25°C.

I. Hydratation dans des solutions salines de C_3S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium : Influence des sels sur la croissance.

I.A Protocole

I.A-1) La préhydratation

Afin de faire germer des C-S-H à la surface de C_3S , des hydratations de ce dernier d'une durée de trente minutes ont été réalisées. Ces hydratations ont été faites en suspensions diluées pour un rapport L/S = 100. Les solutions initiales d'hydratation contenaient 11 mmol/L d'ions calcium. Au cours de ces hydratations des prélèvements ont été effectués à 0s, 30s, 1min, 1min 30s, 2min, 2min 30s, 3min, 5min, 15min et 30min. Ces prélèvements ont permis de connaître les concentrations en ions silicates, calcium et alcalins au cours des trente minutes d'hydratation puis de calculer la quantité de C-S-H

formés dans les germes initiaux. Pour chaque concentration étudiée, trois séries d'hydratation ont été réalisées. Sur la Figure 69 sont tracées les évolutions des concentrations en ions calcium et silicates dans le cas d'une hydratation dans une eau de chaux à 11 mmol/L. On note une très bonne reproductibilité de l'expérience.

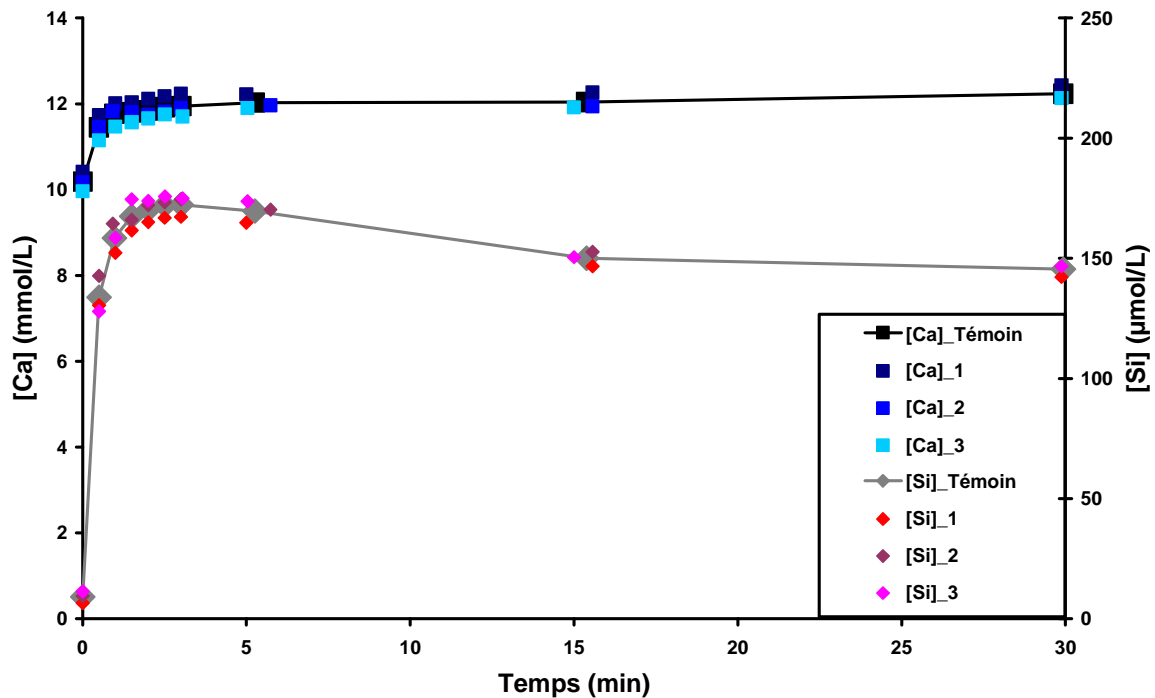


Figure 69 : Evolution des concentrations en ions calcium et silicates au cours de l'hydratation de C_3S dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L et pour un rapport L/S de 100.

Pour calculer la quantité de C-S-H formés dans les germes initiaux il est nécessaire de considérer deux étapes :

- La première durant la précipitation des premiers germes.
- La seconde durant l'amorçage de la croissance de ces derniers.

Durant la précipitation des premiers germes de C-S-H en suspensions diluées, la variation de la concentration en ions calcium est négligeable^{14,105}. A partir des réactions de dissolution du C_3S , (1), et de précipitation des C-S-H, (2), il est possible d'écrire :

$$n_{Si} = 3 \cdot x = y \cdot (C/S)$$

$$[Si] = (x-y)/V$$

D'où :

$$V \cdot [\text{Si}] = \{(y \cdot C)/(3 \cdot S)\} - y$$

Par conséquent :

$$y = V \cdot [\text{Si}] (1/3 \cdot (C/S) - 1)^{-1}$$

Avec :

- y , le nombre de moles de C-S-H formés.
- x , le nombre de moles d'ions calcium.
- $[\text{Si}]$, la concentration en ions silicates.
- C/S , le rapport calcium/silicium des C-S-H formés.
- V , le volume de la solution.

Durant la croissance des C-S-H la variation de la concentration en ions silicates devient négligeable par rapport à celle de la concentration en ions calcium. Il est possible d'écrire :

$$y = x \cdot (3 - (C/S))^{-1}$$

Avec

- y , le nombre de moles de C-S-H formés.
- x , le nombre de moles d'ions calcium.
- C/S , le rapport calcium/silicium des C-S-H formés.

La quantité de C-S-H formés dans les germes initiaux de C-S-H s'écrit comme suit :

$$n_{\text{C-S-H}} = V \cdot \{ \Delta[\text{Si}] \cdot (1/3 \cdot (C/S) - 1)^{-1} + \Delta[\text{Ca}] \cdot (3 - (C/S))^{-1} \}$$

A l'aide de cette expression et des concentrations ioniques en solution, les quantités de C-S-H formés au cours des préhydratations de C_3S sont calculées. Dans le cas de cette expérience, la quantité de C-S-H formée est de 55 μmoles pour 0,5g de C_3S .

Après la préhydratation, le C_3S préhydraté est séché. L'opération de séchage est réalisée à l'aide d'un filtre fritté sous vide de porosité P3. Le C_3S préhydraté ainsi récupéré est ensuite rincé deux fois à l'aide d'un mélange $\text{H}_2\text{O}/\text{Alcool}$ (50/50) et une fois avec Ethanol. La phase liquide est ensuite éliminée et le C_3S préhydraté est séché sous dépression pendant 24 heures.

I.A-2) L'hydratation en pâte

La deuxième étape consiste à faire croître dans des suspensions d'eau de chaux saturée contenant différentes quantités de sels inorganiques, les C-S-H formés durant la préhydratation. Les sels utilisés ici sont le chlorure de sodium (NaCl), le nitrate de sodium (NaNO_3), le chlorure de potassium (KCl), le nitrate de potassium (KNO_3), le chlorure de calcium (CaCl_2), le bromure de calcium (CaBr_2), l'iodure de calcium (CaI_2) et le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Pour cette étude quatre concentrations en anions provenant des sels ont été considérées. Ces concentrations sont 0, 100, 250 et 500 mmol/L. Les hydratations ont été dupliquées en pâte au rapport L/S de 0,5 avec un malaxage ayant duré 2 minutes.

La courbe d'avancement de l'hydratation du C_3S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté dans une suspension d'eau de chaux saturée en pâte (Témoin) a été simulée et est présentée sur la Figure 70. Les valeurs des données d'entrée pour l'obtention de cette simulation sont :

- $N(1) = 6944$;
- $V_{\text{par}} = 3,5$;
- $V_{\text{perp}} = 3,65$;
- $P = 40$

Les paramètres de croissances ont été fixé identiques à ceux obtenus dans une précédente étude pour laquelle le nombre de particules initiales et la vitesse de croissance parallèle ont été décorrélés¹⁰⁴. Seul le nombre de particules initiales et la perméabilité ont été ajustés.

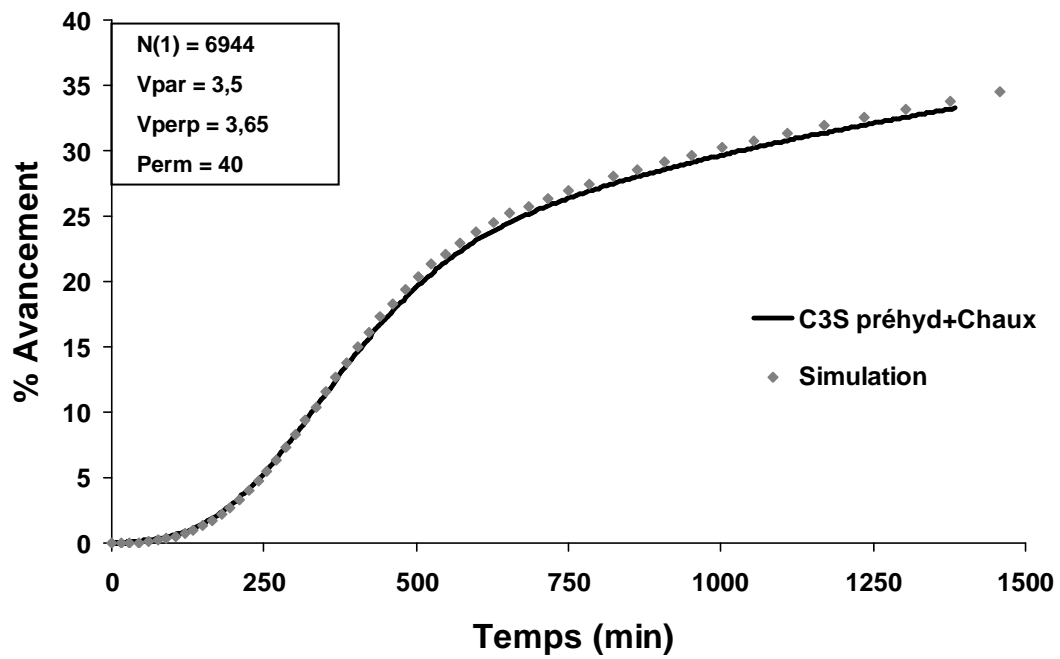


Figure 70 : Courbe expérimentale d'avancement et courbe simulée d'avancement de l'hydratation de C_3S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté dans une suspension d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L en pâte ($L/S = 0,5$).

I.B Résultats expérimentaux et simulations

I.B-1) Résultats expérimentaux : Courbes calorimétriques et courbes expérimentales d'avancement

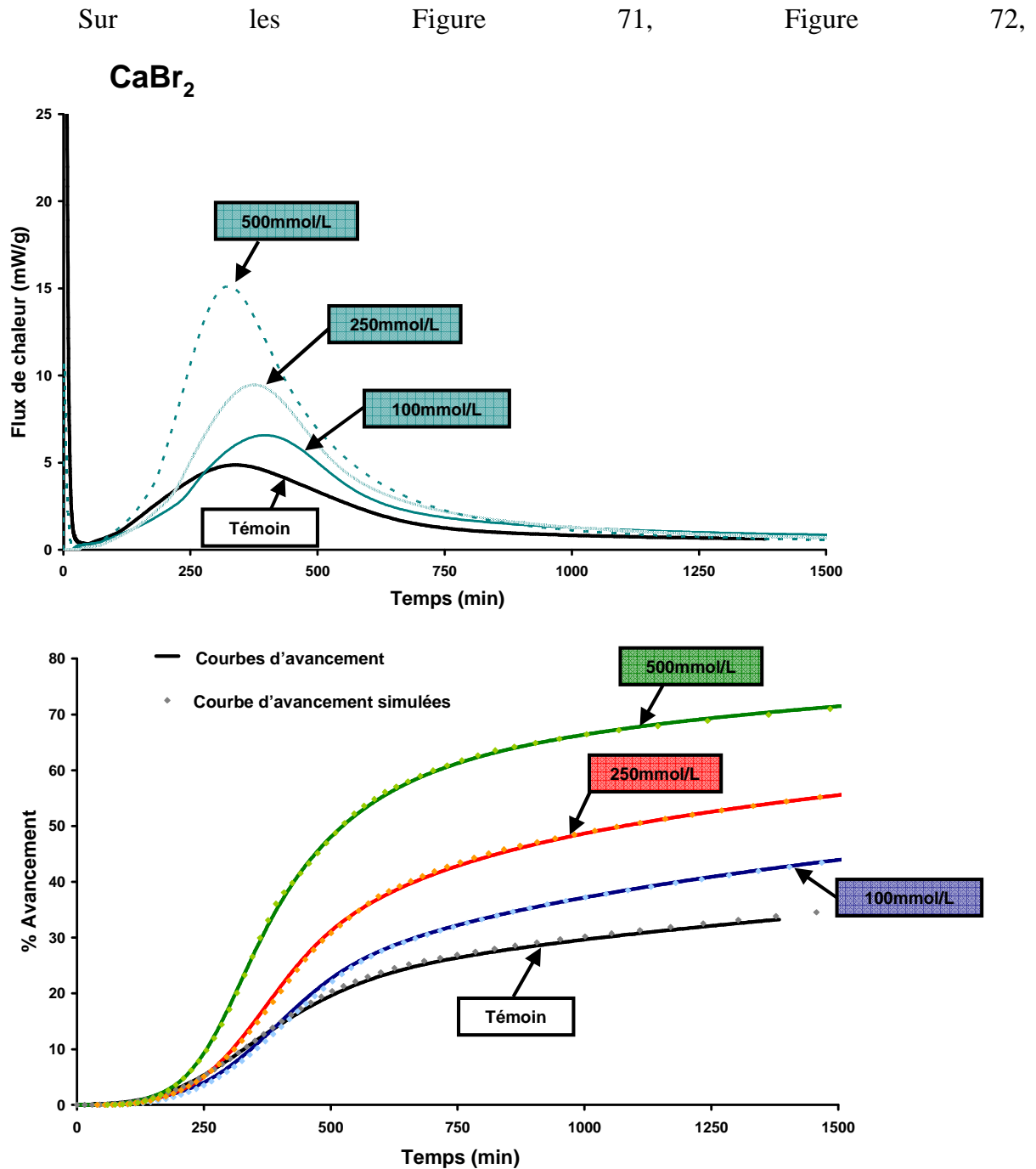


Figure 73, Figure 74, Figure 75, Figure 76, Figure 77 et Figure 78 sont tracées les évolutions respectives des flux de chaleur obtenues au cours de l'hydratation en pâte de

C₃S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté dans des suspensions d'eau de chaux saturée contenant du Ca(NO₃)₂, du CaCl₂, du CaBr₂, du CaI₂, du NaNO₃, du NaCl, du KNO₃ et du KCl en quantité adéquate afin que la concentration en anions dans les solutions d'hydratation soient 0, 100, 250 et 500 mmol/L en fonction du temps. Comme attendu, la vitesse maximum augmente avec la concentration en sel et plus ou moins selon la nature du sel. Les courbes d'avancement expérimentales correspondant à ces hydratations et les courbes d'avancement simulées sont également rapportées sur ces figures. Les simulations ont été faites en conservant le nombre de particules initiales identique à celui déterminé pour le témoin.

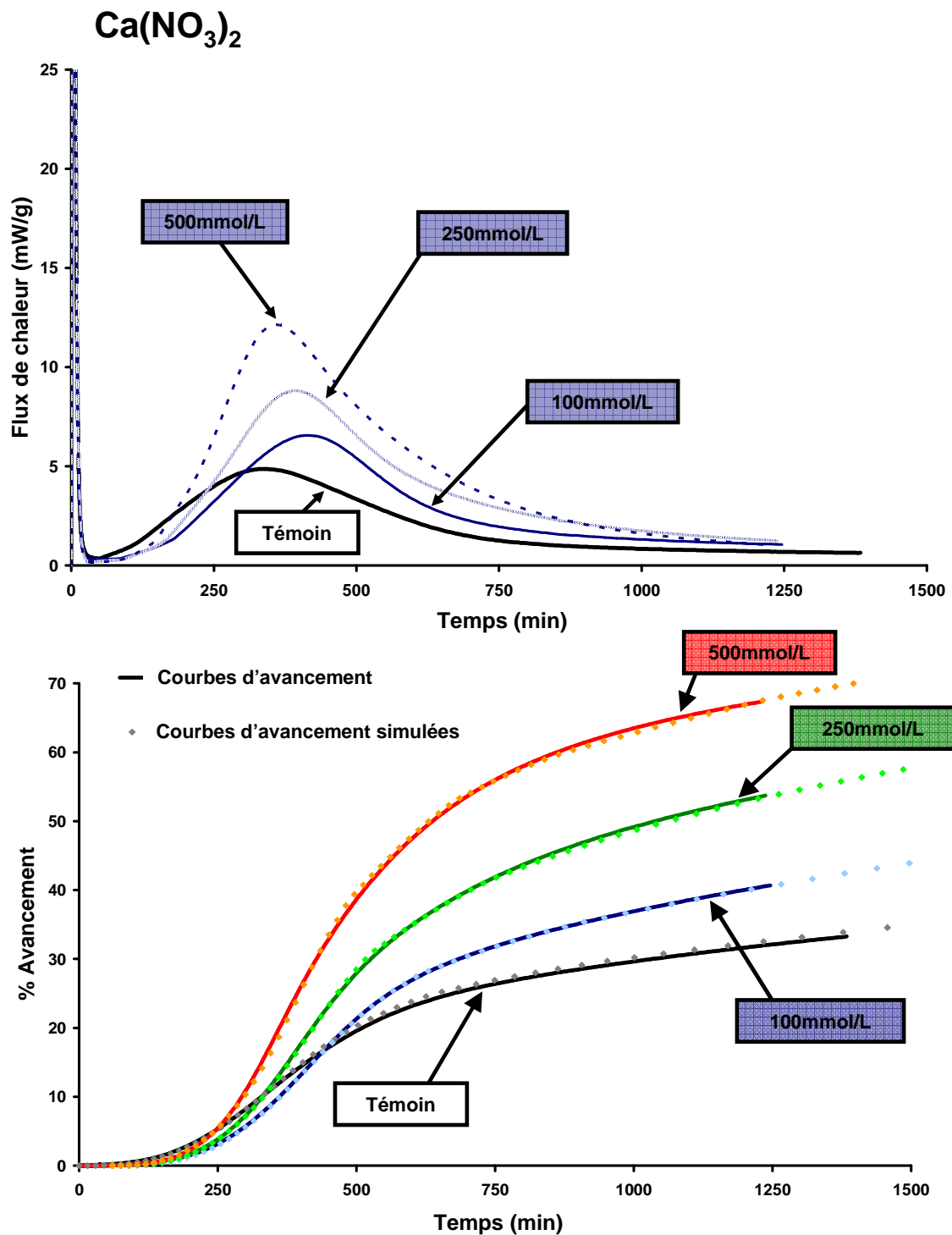


Figure 71 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du Ca(NO₃)₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5).

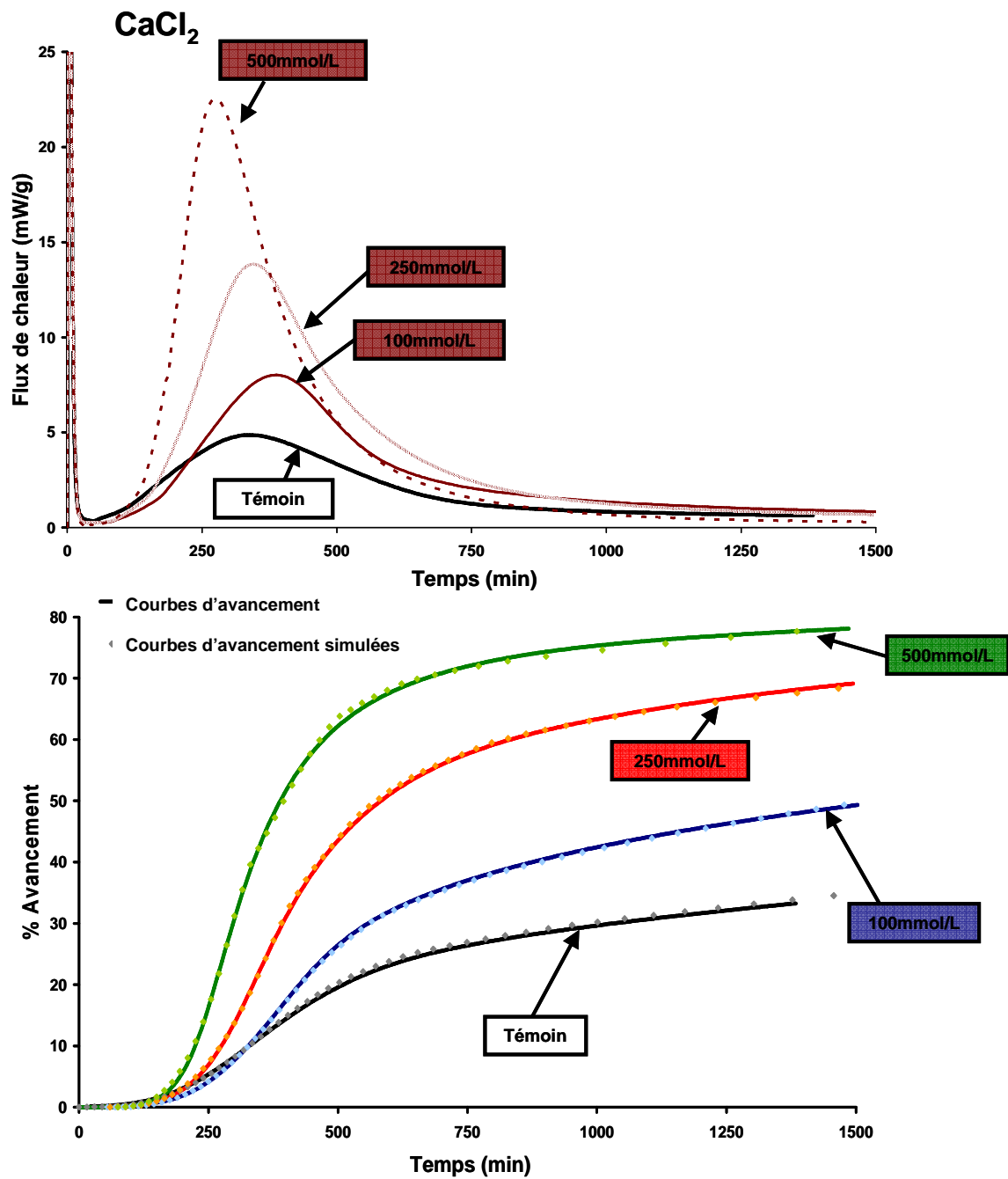


Figure 72 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du CaCl_2 à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure ($L/S = 0,5$).

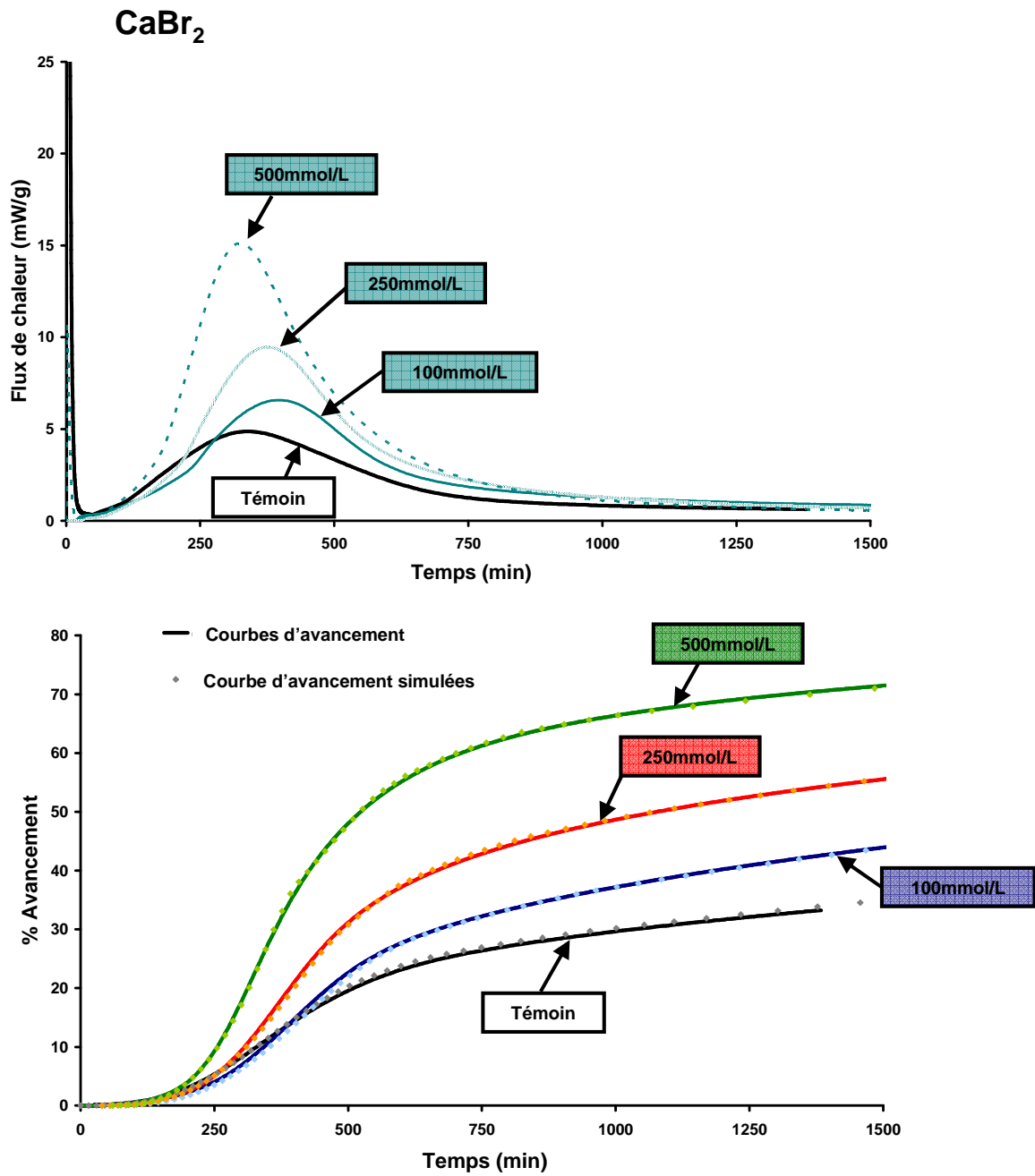


Figure 73 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du CaBr₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions bromure (L/S = 0,5).

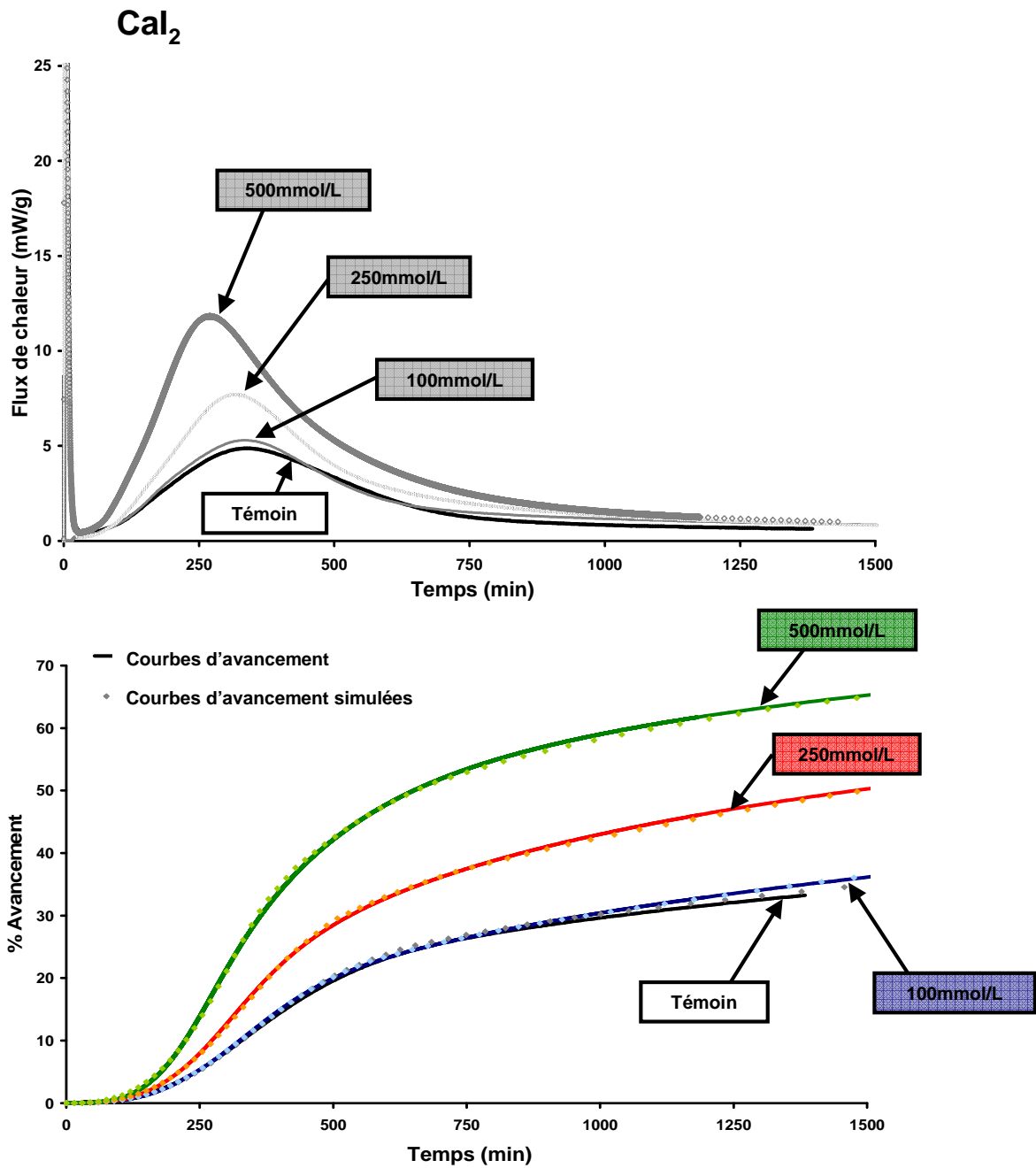


Figure 74 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du CaI₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions iodure (L/S = 0,5).

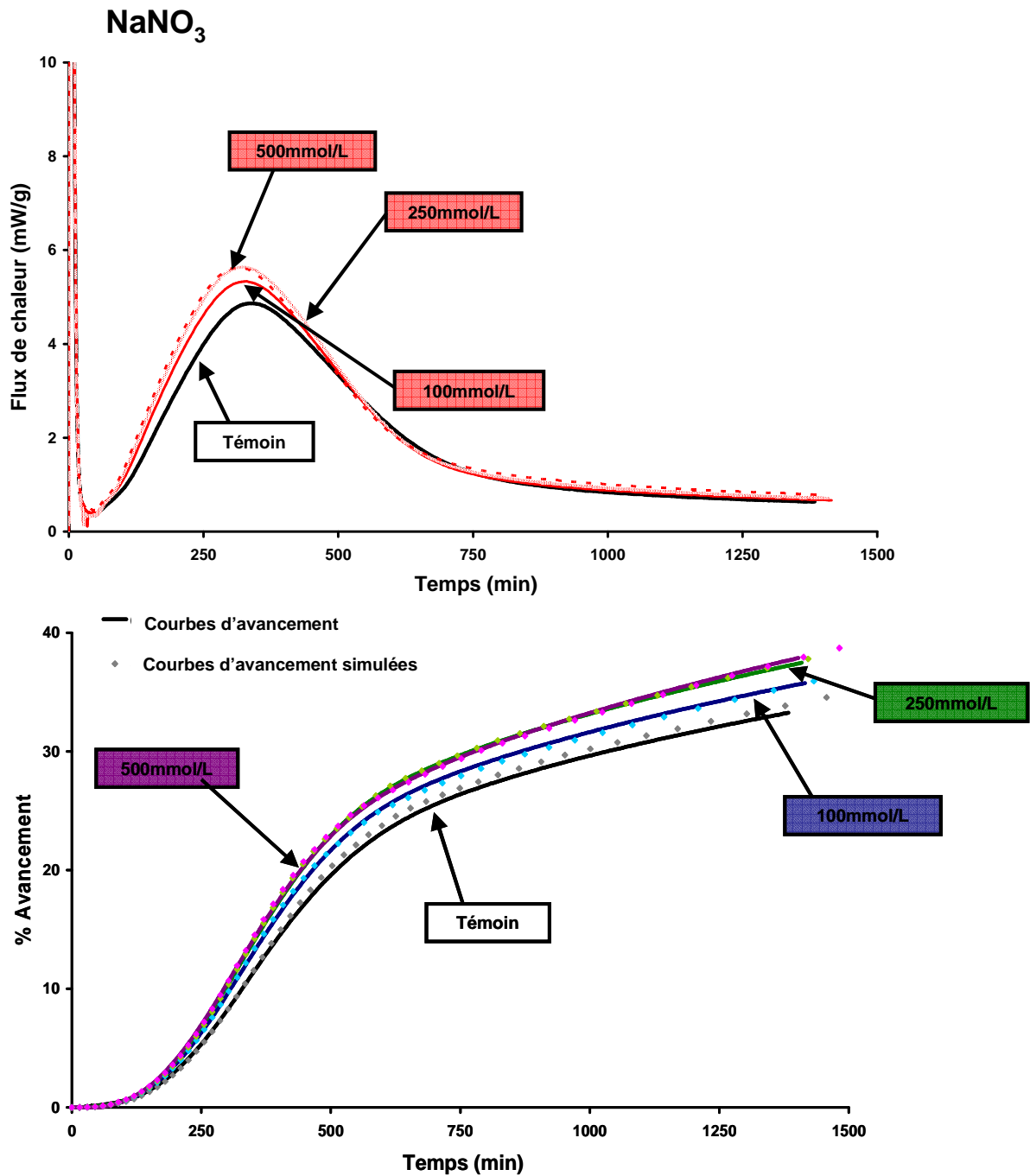


Figure 75 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du NaNO₃ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5).

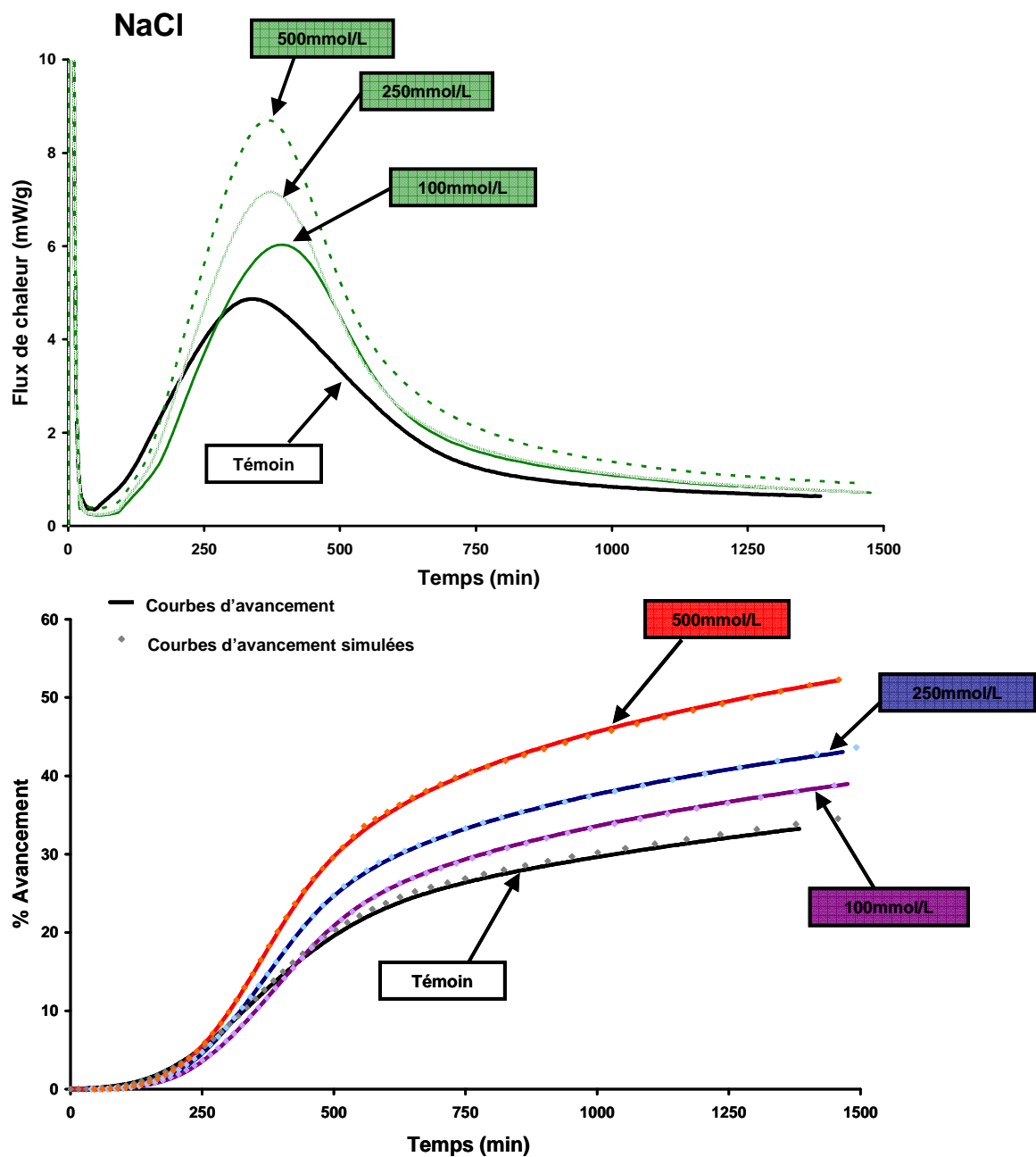


Figure 76 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du NaCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure ($L/S = 0,5$).

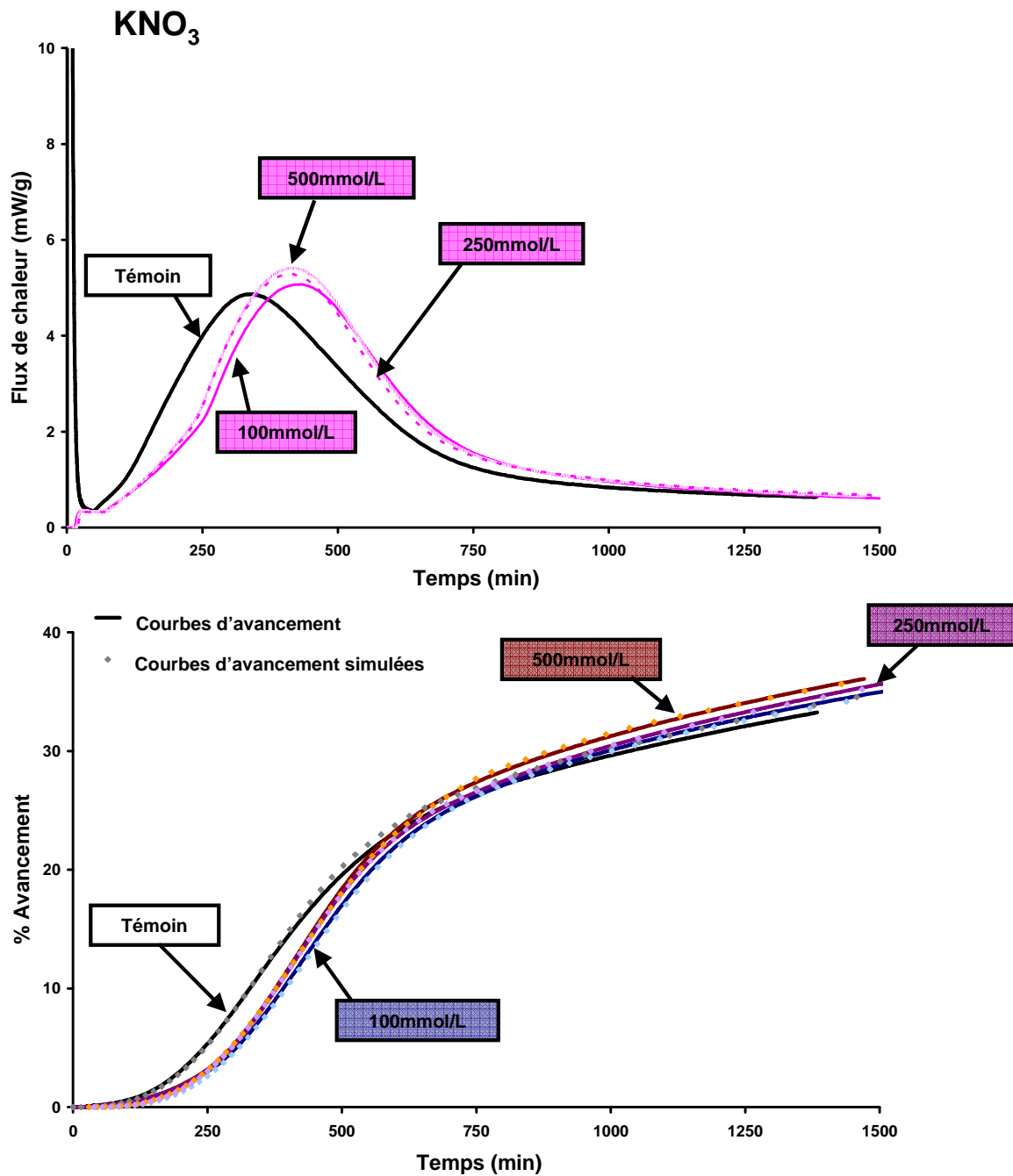


Figure 77 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du KNO₃ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5).

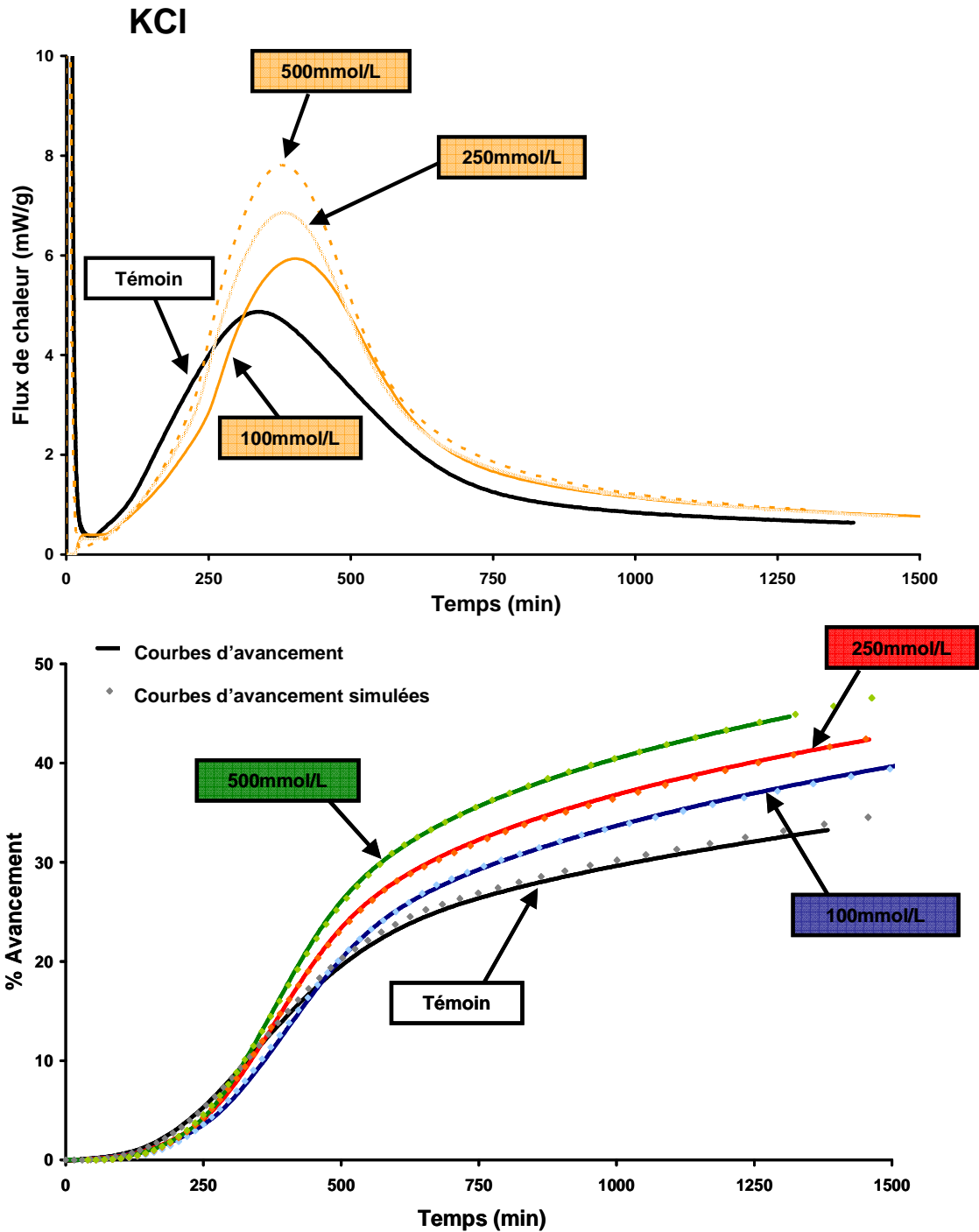


Figure 78 : Courbes calorimétriques, courbes d'avancement expérimentales et courbes d'avancement simulées obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans de l'eau de chaux à 11 mmol/L et hydraté en pâte dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du KCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure ($L/S = 0,5$).

On obtient un très bon accord entre les courbes simulées et les courbes expérimentales en conservant le nombre de particules initiales identique à celui du témoin. Cependant, contrairement au témoin, il a été nécessaire dans la plupart des cas,

d'introduire un « temps d'induction ». Les paramètres de croissance ajustés pour simuler les courbes sont donnés dans le Tableau 8

C₃S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium et hydraté dans des solutions salines à base d'eau de chaux saturée					
NaNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,70	3,85	45	0 min
250		3,65	4,20	48	0 min
500		3,75	4,10	53	0 min
NaCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,45	4,20	57	40 min
250		3,50	5,20	65	40 min
500		3,50	6,50	115	45 min
KNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,20	3,60	40	40 min
250		3,20	3,80	43	30 min
500		3,35	3,70	45	40 min
KCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,45	4,10	65	0 min
250		3,50	4,70	70	40 min
500		3,35	5,60	80	40 min
Ca(NO₃)₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,40	4,60	83	60 min
250		3,30	6,40	215	60 min
500		3,10	10,80	470	60 min
CaCl₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,50	5,60	105	55 min
250		3,05	14,90	190	60 min
500		3,35	32,80	215	75 min
CaBr₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,24	4,70	80	40 min
250		3,10	7,60	125	40 min
500		3,00	19,50	155	60 min
CaI₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100		3,65	3,40	55	0 min
250		3,50	5,40	110	0 min
500		3,50	10,70	197	0 min

Tableau 8 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes expérimentales obtenues lors de l'hydratation dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant des sels de calcium ou des sels alcalins de C₃S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium à 11 mmol/L.

I.B-1) Simulations : Evolutions des paramètres ajustables

a) Vitesse parallèle

Les Figure 79 et la Figure 80 présentent les valeurs des vitesses de croissance parallèle des C-S-H en fonction de la concentration de la solution d'hydratation en anions. Ce paramètre varie peu et montre dans tous les cas une tendance à la diminution avec la concentration en sel. Les variations sont inférieures à 15 % dans le cas des hydratations dans les solutions contenant les sels de calcium et sont inférieures à 9 % dans le cas des hydratations dans les solutions contenant les sels alcalins.

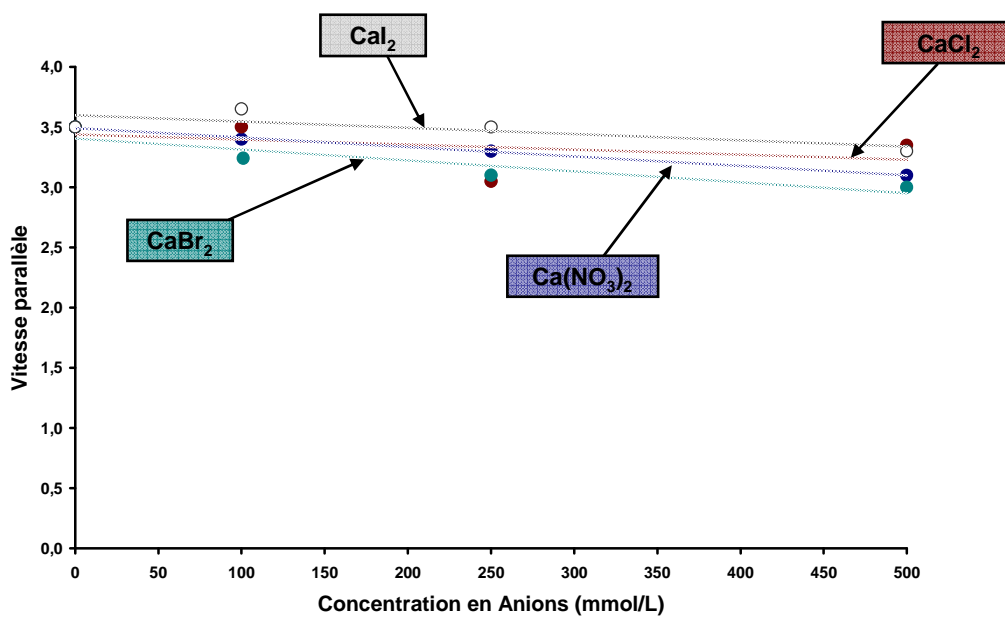


Figure 79 : Evolution de la vitesse de croissance des C-S-H parallèlement à la surface de croissance en fonction de la concentration en anions les suspensions d'hydratation contenant du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, du CaCl_2 , du CaBr_2 ou du CaI_2 .

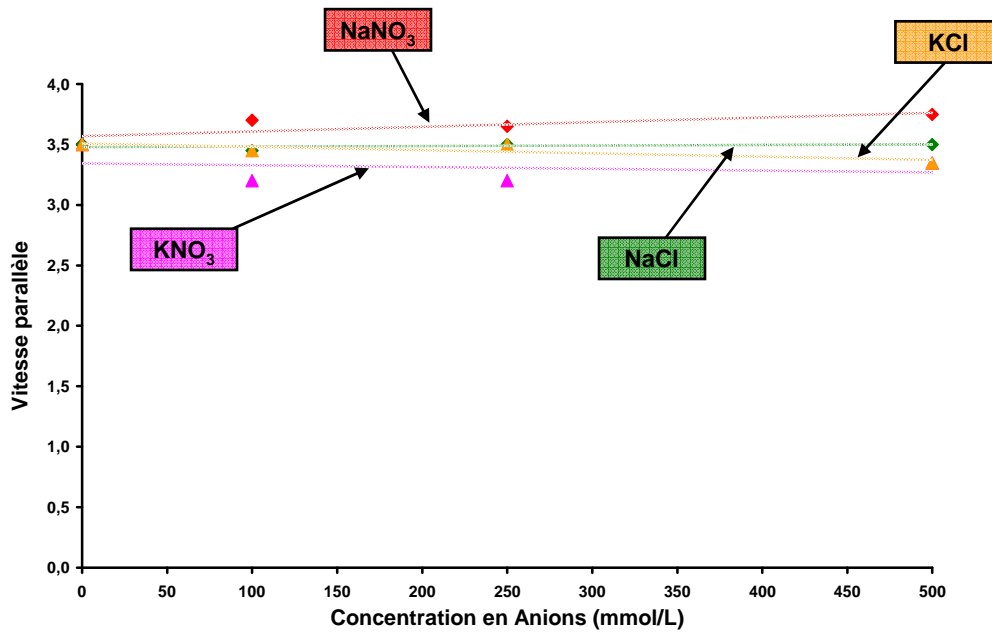


Figure 80 : Evolution de la vitesse de croissance des C-S-H parallèlement à la surface de croissance en fonction de la concentration en anions les suspensions d'hydratation contenant du NaNO₃, du NaCl, du KNO₃ ou du KCl.

b) Vitesse perpendiculaire

Sur la Figure 81 et la Figure 82 sont présentées les valeurs des vitesses de croissance perpendiculaire des C-S-H en fonction de la concentration de la solution d'hydratation en anions. Ce paramètre augmente très significativement avec la concentration en sel. Les variations de la vitesse de croissance perpendiculaire sont supérieures à 800 % dans le cas des hydratations dans les solutions de sels de calcium et supérieures à 80 % dans celui des hydratations dans les solutions de sels de alcalins.

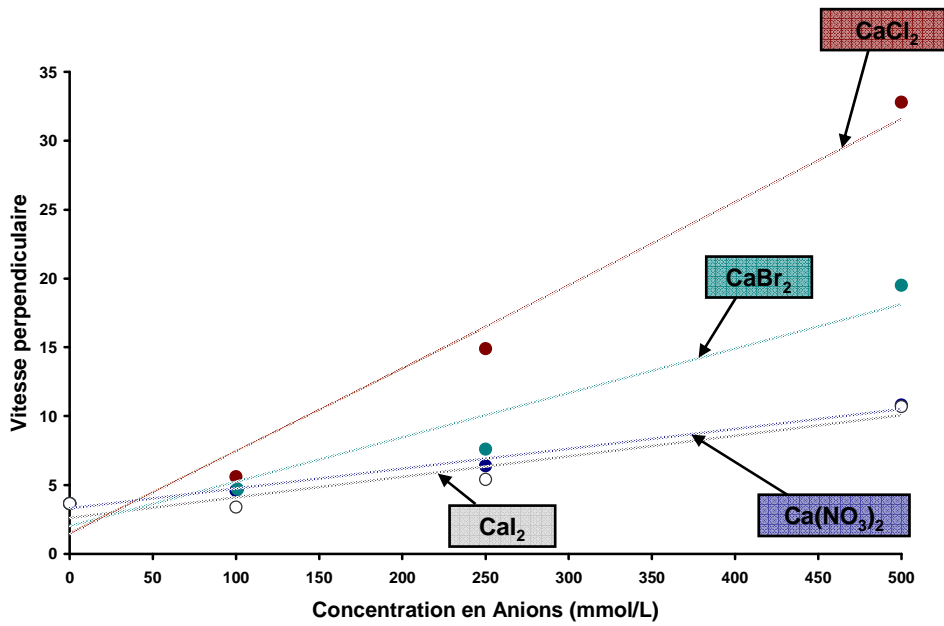


Figure 81 : Evolution de la vitesse de croissance des C-S-H perpendiculairement à la surface de croissance en fonction de la concentration en anions les suspensions d'hydratation contenant du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, du CaCl_2 , du CaBr_2 ou du CaI_2 .

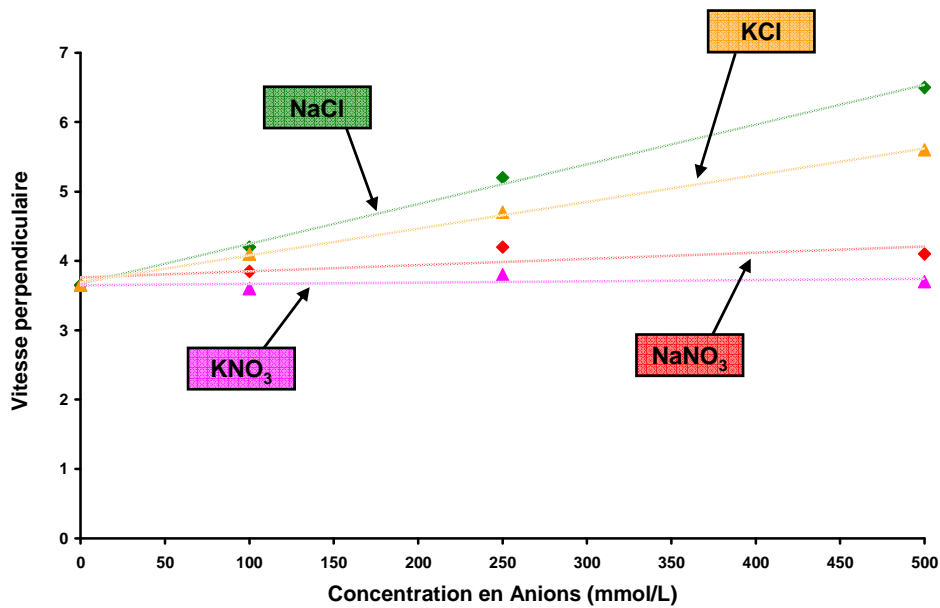


Figure 82 : Evolution de la vitesse de croissance des C-S-H perpendiculairement à la surface de croissance en fonction de la concentration en anions les suspensions d'hydratation contenant du NaNO_3 , du NaCl , du KNO_3 ou du KCl .

c) Perméabilité

Sur les Figure 83 et Figure 84 sont tracées les valeurs de perméabilité en fonction de la concentration en anions. La perméabilité augmente avec la concentration en anions

et comme dans le cas de la vitesse de croissance perpendiculaire, cette augmentation est bien plus marquée dans le cas des sels de calcium que dans celui des sels alcalins.

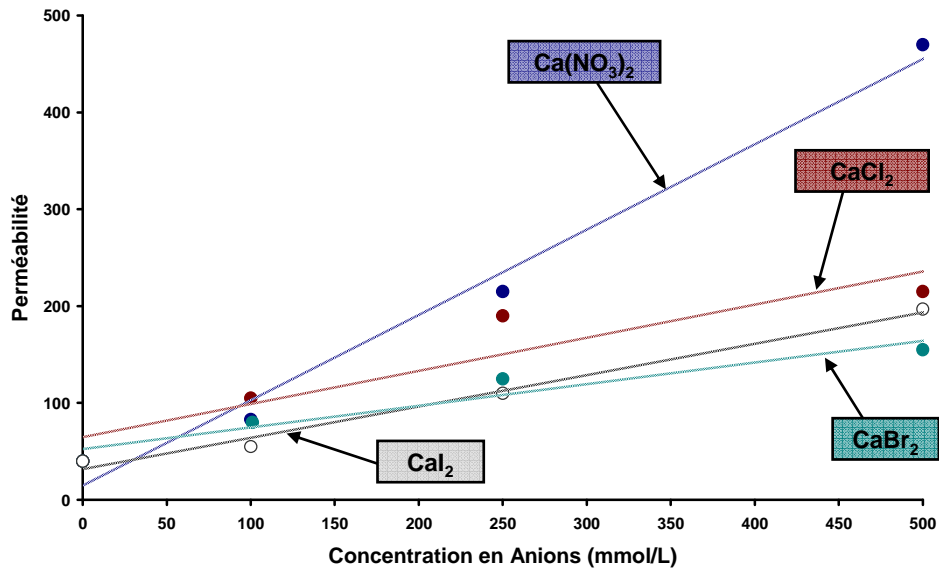


Figure 83 : Evolution de la perméabilité de la couche d'hydrate en fonction de la concentration en anions les suspensions d'hydratation contenant du Ca(NO₃)₂, du CaCl₂, du CaBr₂ ou du CaI₂.

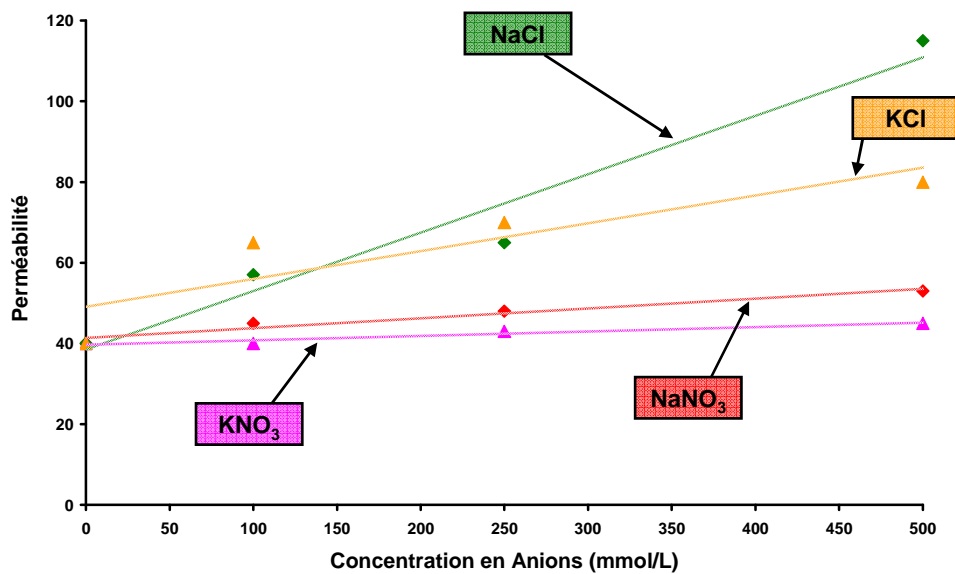
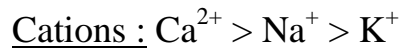


Figure 84 : Evolution de la perméabilité de la couche d'hydrate en fonction de la concentration en anions les suspensions d'hydratation contenant du NaNO₃, du NaCl, du KNO₃ ou du KCl.

I.C Bilan

La vitesse de croissance parallèle à la surface a tendance à diminuer légèrement avec la concentration en sel dans le cas des sels de calcium alors qu'elle reste pratiquement constante et égale à la valeur trouvée sans sel pour les sels alcalins.

En présence de sel, il y a une augmentation significative de la vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H. Cette vitesse gouverne donc la vitesse de l'hydratation de C_3S . L'augmentation est globalement plus marquée dans les sels d'halogénures et d'autant plus si ce sont des sels de calcium. Il est possible de classer les ions en fonction de leur impact sur la vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H.



Par rapport à l'ordre généralement observé sur l'effet global sur d'hydratation rappelé en introduction de ce chapitre, on note une inversion du sodium et du potassium en ce qui concerne la vitesse de croissance perpendiculaire. La raison en est peut-être que le potassium diminue la vitesse parallèle ce qui conduit à des degrés d'hydratation plus élevés au jeune âge.

En ce qui concerne la perméabilité de la couche d'hydrate formée, elle augmente avec la vitesse perpendiculaire. On trouve une bonne corrélation linéaire entre les deux paramètres pour les sels alcalins, et d'une manière plus générale, tant que la vitesse n'est pas trop élevée (Figure 85).

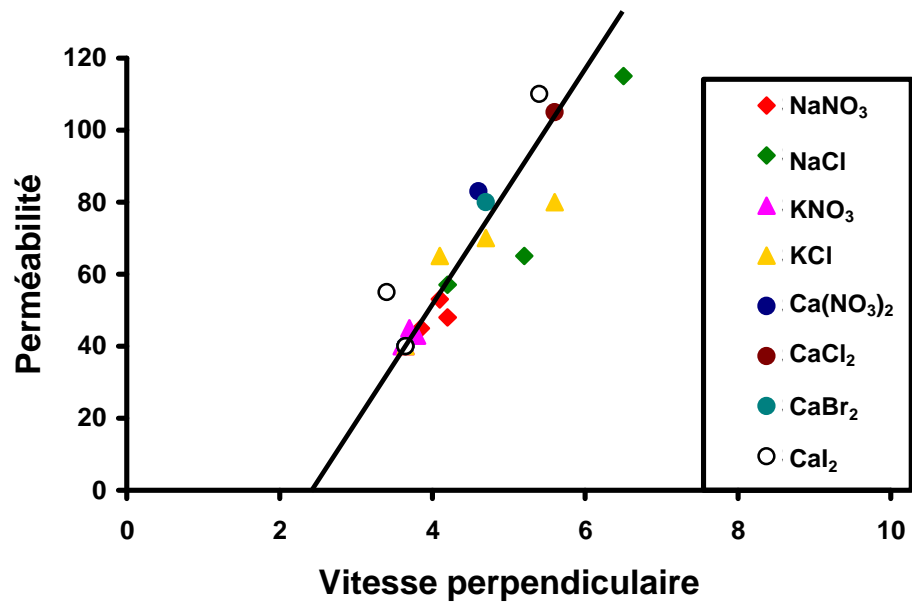


Figure 85 : Evolution de la perméabilité en fonction de la vitesse de croissance perpendiculaire.

II. Hydratation de C_3S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium contenant différentes quantités de sels : Influence de la présence des sels lors de la germination des C-S-H sur leur croissance.

II.A Effet de la nature et de la concentration en sel sur la quantité de C-S-H formés lors des trente premières minutes d'hydratation

II.A-1) Protocole

Afin de faire germer des C-S-H à la surface de C_3S , des hydratations de ce dernier d'une durée de trente minutes ont été réalisées. Ces hydratations ont été faites en suspensions diluées pour un rapport L/S = 100. Les solutions initiales d'hydratation contenaient 11 mmol/L d'hydroxyde de calcium et une quantité de sel inorganique déterminée. Au cours de ces hydratations des prélèvements ont été effectués à 0s, 30s, 1min, 1min 30s, 2min, 2min 30s, 3min, 5min, 15min et 30min. Ces prélèvements ont été dosés par ICP-OES ce qui a permis de connaître les concentrations en ions silicates, calcium et alcalins au cours des trente minutes d'hydratation. Les sels utilisés ici sont le chlorure de sodium (NaCl), le nitrate de sodium ($NaNO_3$), le chlorure de potassium (KCl), le nitrate de potassium (KNO_3), le chlorure de calcium ($CaCl_2$) et le nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2$). Pour cette étude quatre concentrations en anions provenant des sels inorganiques ont été considérées. Ces concentrations sont 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate ou d'ions chlorure. Pour chaque concentration étudiée, les expériences ont été répétées trois fois.

II.A-2) Résultats expérimentaux

Sur la Figure 86 sont répertoriées les quantités de C-S-H dans les germes formés au bout de trente minutes d'hydratation de C_3S dans des solutions de chlorures et nitrates de sodium, de potassium et de calcium en fonction de la concentration en ions nitrate et en ions chlorure en solution. La quantité de C-S-H formés au cours de la germination initiale augmente avec la concentration en sel quelque soit le sel. L'augmentation est cependant beaucoup plus importante pour les sels de calcium que pour les sels alcalins. Il n'est cependant pas possible de différencier les sels alcalins entre eux d'une part et les sels de calcium entre eux d'autre part.

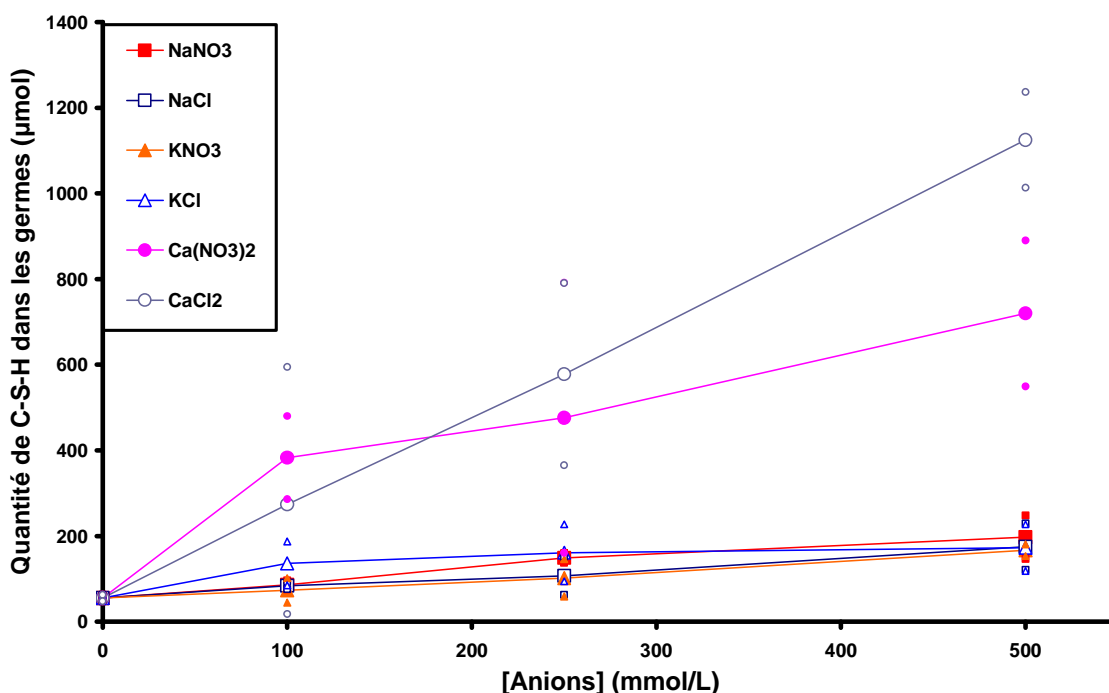


Figure 86 : Quantité de C-S-H formés dans les germes initiaux au cours des trente premières minutes de l'hydratation de C_3S en suspension diluées dans des solutions de NaCl, $NaNO_3$, KCl, KNO_3 , $CaCl_2$, et $Ca(NO_3)_2$ contenant 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorures ou d'ions nitrates en fonction de la concentrations en anion en solution (L/S = 100, 0,5g de C_3S).

II.B Hydratation dans une solution d'eaux de chaux saturée de C₃S préhydraté dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant différentes quantités de sels : Effet du milieu de germination sur la vitesse d'hydratation

II.B-1) Protocole

L'expérience consiste à faire croître dans de l'eau de chaux saturée, les C-S-H formés durant la préhydratation dans les différentes solutions salines. Les hydratations ont été dupliquées en pâte au rapport L/S de 0,5 avec un malaxage de 2 minutes. Les conditions de l'hydratation étant identiques il devrait être possible, *a priori*, de simuler les courbes expérimentales en fixant les paramètres de croissance identiques au témoin, seul le nombre de particules initiales et éventuellement la perméabilité devraient être ajustés.

II.B-2) Résultats expérimentaux : Courbes calorimétriques

Les Figure 87, Figure 88 Figure 89, Figure 90, Figure 91 et Figure 92 présentent respectivement les courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations dans des suspensions de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L, de C₃S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant différentes quantités de Ca(NO₃)₂, de CaCl₂, de NaNO₃, de NaCl, de KNO₃ et de KCl. De manière générale, la vitesse d'hydratation est beaucoup moins modifiée que dans le cas de l'hydratation dans des solutions salines. Les vitesses globales ont plutôt tendance à diminuer quand la concentration en sel dans la solution de préhydratation augmente.

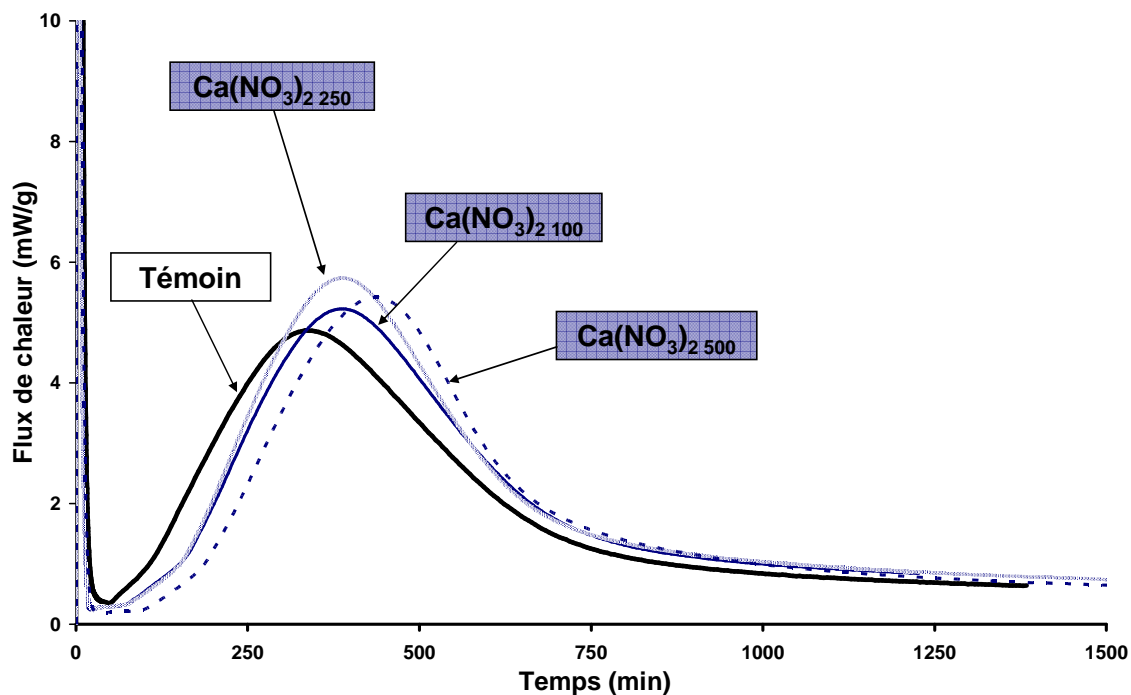


Figure 87 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L (L/S = 0,5).

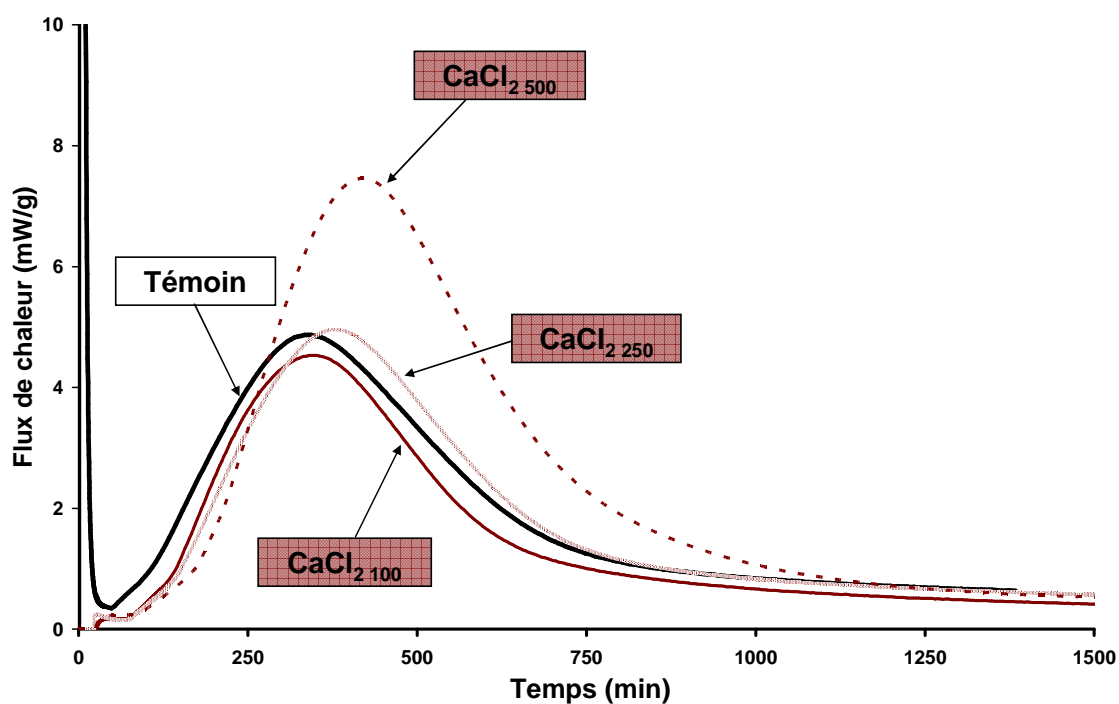


Figure 88 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du CaCl_2 à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L (L/S = 0,5).

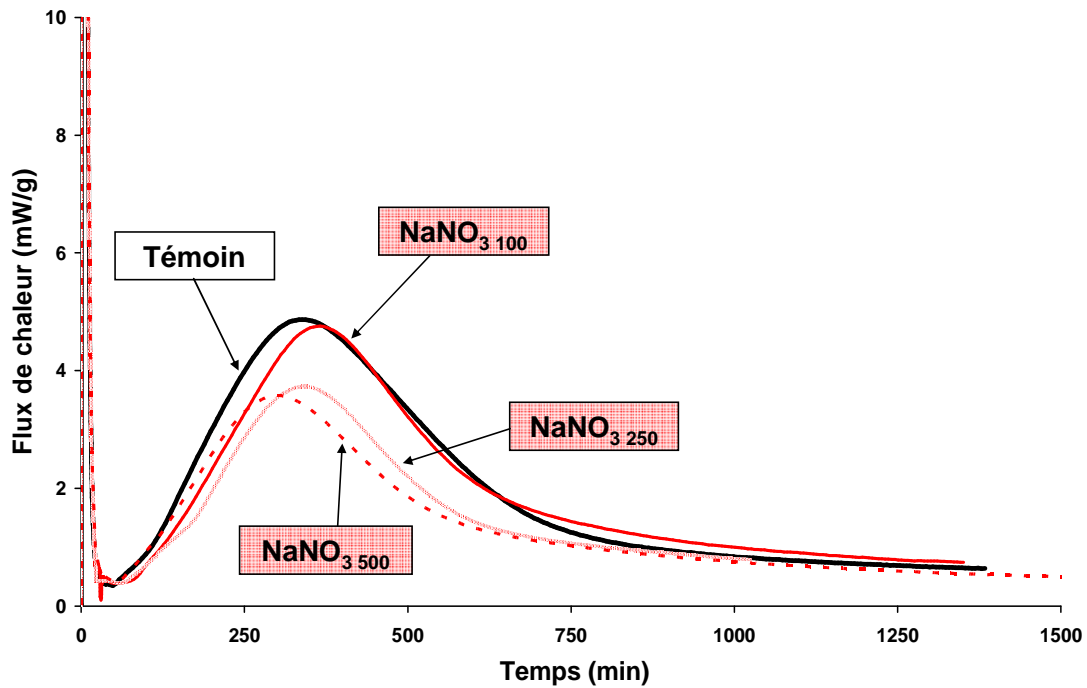


Figure 89 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du NaNO₃ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L (L/S = 0,5).

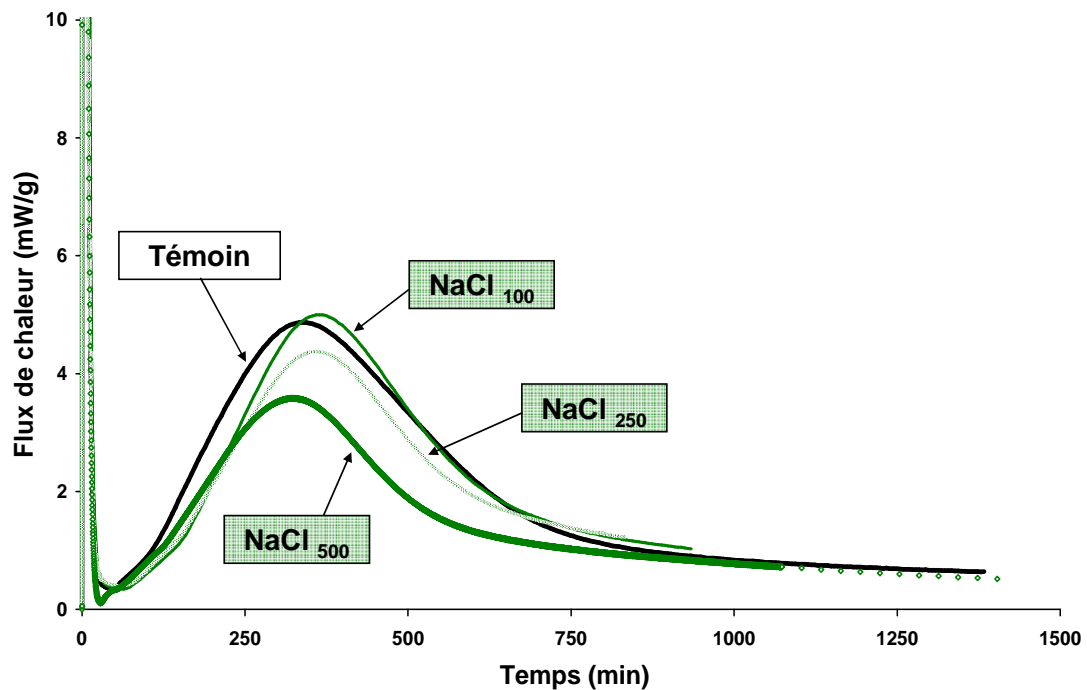


Figure 90 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C₃S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du NaCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L (L/S = 0,5).

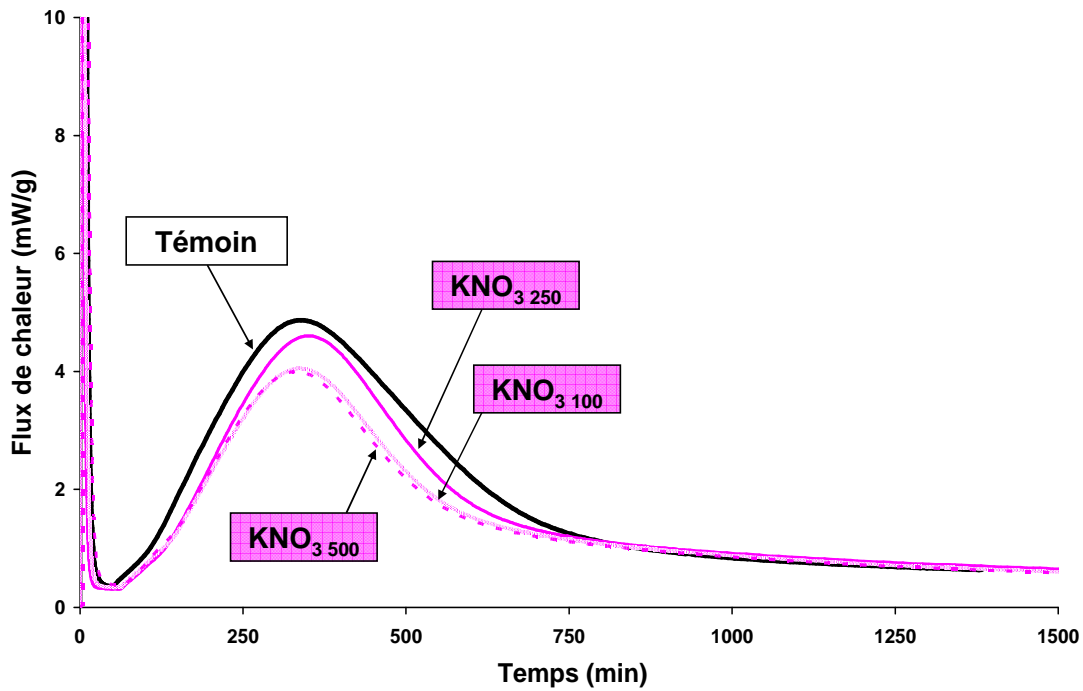


Figure 91 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du KNO_3 à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L ($L/S = 0,5$).

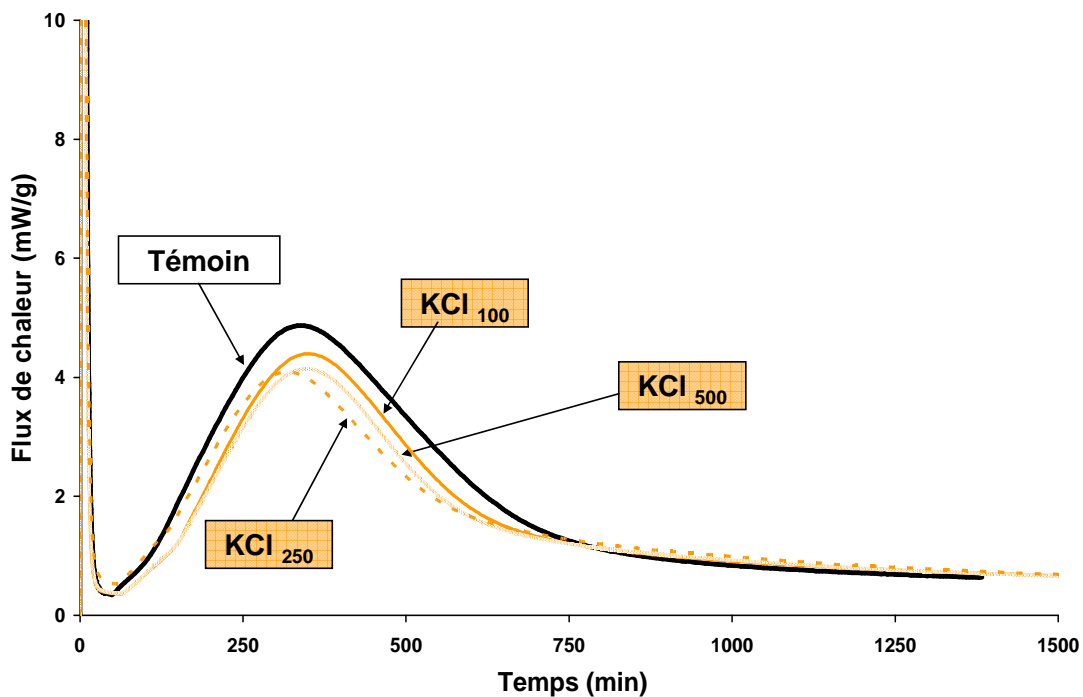


Figure 92 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du KCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L ($L/S = 0,5$).

II.B-3) Simulations

a) Nombre de particules initiales

Dans l'hypothèse où la quantité de C-S-H dans un germe est toujours la même, il est possible de prévoir le nombre de germes qui devraient être formés au cours des préhydratations à partir de la quantité déterminée expérimentalement (Figure 86). En effet dans le cas du témoin, $55\mu\text{mol}$ de C-S-H correspondent à 6944 particules.

b) Les paramètres de croissance

Le milieu de croissance des C-S-H étant le même lors des hydratations en pâte, afin de simuler les courbes d'avancement les paramètres de croissance devraient rester identiques à ceux obtenus pour la simulation du témoin.

Il est impossible de simuler correctement les courbes d'avancement dans cette hypothèse. A titre d'exemple, les courbes d'avancement expérimentales et simulées avec cette hypothèse dans le cas du KNO_3 sont présentées sur la Figure 93.

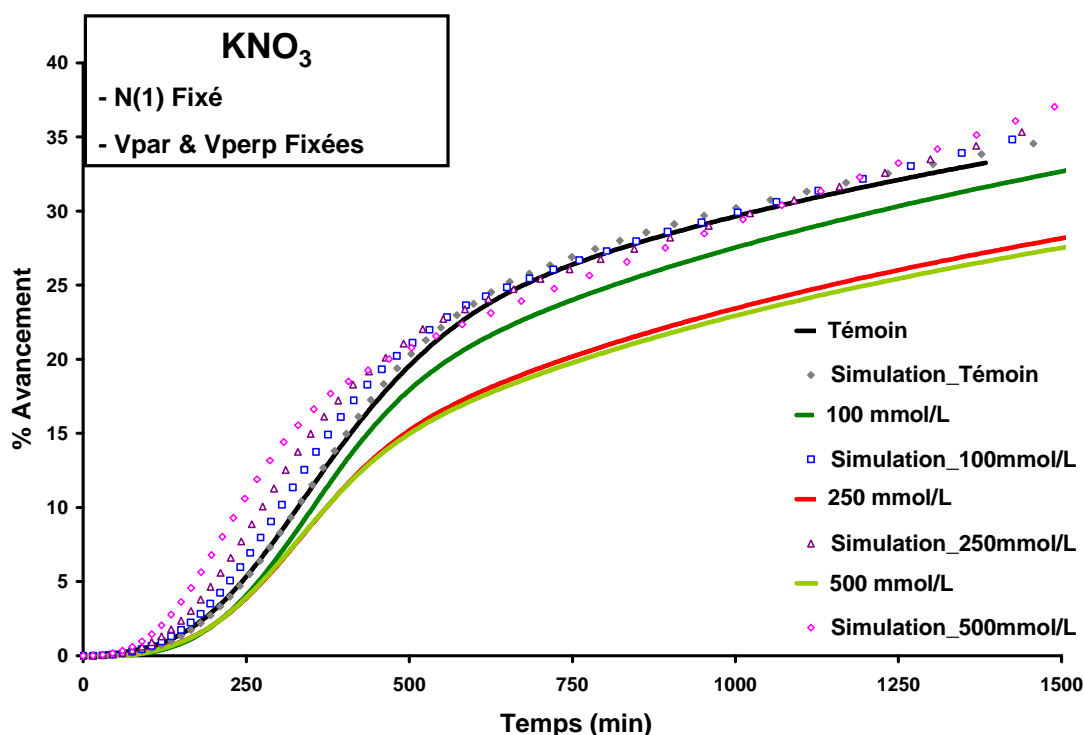


Figure 93 : Courbes d'avancement obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du KNO_3 à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L et courbes d'avancement simulées pour $\text{N}(1)$ fixé et sans modification du mode de croissance par rapport au témoin ($L/S = 0,5$).

La différence entre courbes simulées et expérimentales montre que le nombre de germe est surestimé. Aussi, dans un deuxième essai, le nombre de particules initiales et la perméabilité ont été ajustés. Il est impossible de déterminer un nombre $N(1)$ qui permette de simuler les courbes d'avancement. Le meilleur accord entre les courbes d'avancement expérimentales et simulées avec cette hypothèse dans le cas du KNO_3 sont présentées sur la Figure 94. Il est donc nécessaire de modifier le mode de croissance des C-S-H. En effet, on surestime largement la valeur d'avancement au maximum de la vitesse globale de la réaction. La vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H est donc affectée par la préhydratation dans des solutions salines. Les valeurs des paramètres ajustés dans les deux premières hypothèses dans le cas du KNO_3 sont répertoriées dans le Tableau 9. Les valeurs de la vitesse parallèle et de la vitesse perpendiculaire sont respectivement 3,50 et 3,65, égales au cas du témoin.

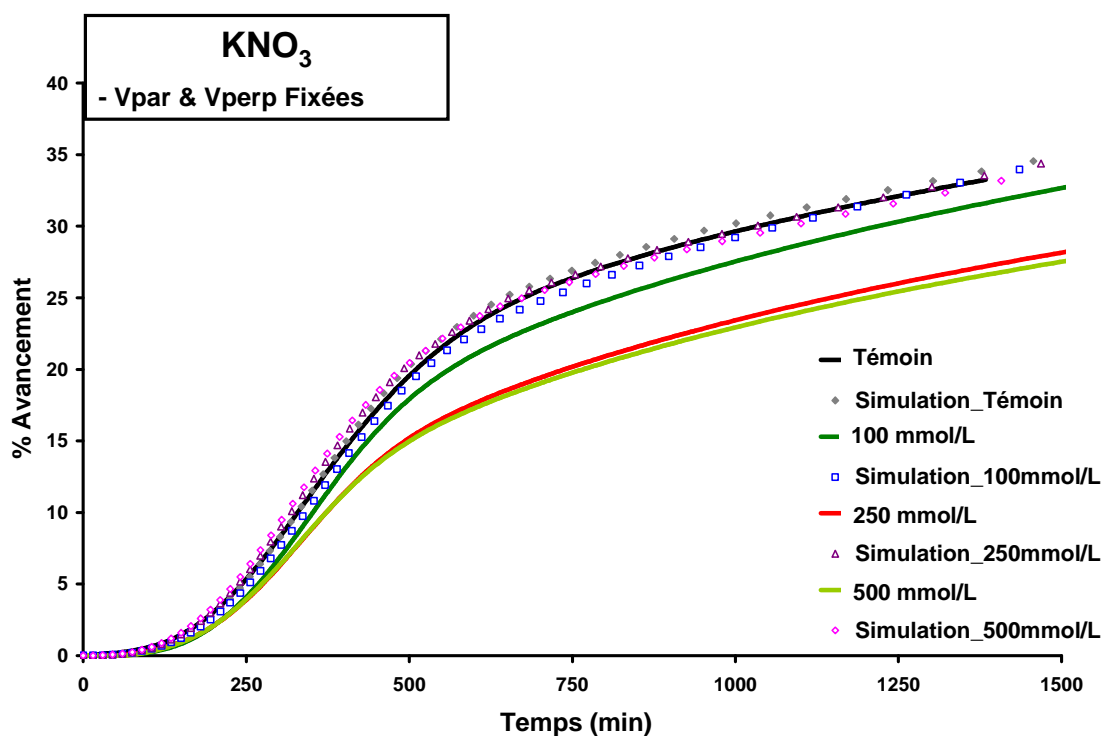


Figure 94 : Courbes d'avancement obtenues au cours des hydratations de C_3S préhydraté dans des solutions d'eau de chaux à 11 mmol/L contenant du KNO_3 à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L et courbes d'avancement simulées sans modification du mode de croissance par rapport au témoin ($L/S = 0,5$).

[Anions] (mmol/L)	N(1), Vpar et Vperp fixés				Vpar et Vperp fixés		
	0	100	250	500	100	250	500
N(1)	6944	9217	12878	21085	6349	7936	8333
P	40	36	36	34	36	35	34

Tableau 9 : Valeurs du nombre de particules initiales et de la perméabilité dans le cas des simulations des courbes d'avancement obtenues lors de la croissance dans de l'eau de chaux saturée de C-S-H ayant germés dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant différentes quantité de KNO₃.

Au vu des constats précédents, nous avons simulé les courbes d'avancement en considérant deux autres hypothèses :

- La première est que la vitesse de croissance parallèle des C-S-H ne varie pas et est égale à celle déterminée lors de la simulation de la courbe d'avancement du témoin. En effet, il a été vu précédemment que même à concentration élevée en sel cette dernière ne varie pratiquement pas. Par conséquent, les paramètres ajustables sont le nombre de particules initiales, la vitesse de croissance perpendiculaire et la perméabilité.
- La seconde est que la taille des germes de C-S-H ne varie pas. On aurait la même quantité de C-S-H dans chaque germe. Le nombre de particules initiales varie donc comme la quantité de C-S-H précipités au cours de la préhydratation.

Les courbes d'avancement simulées dans les deux hypothèses sont comparées aux courbes expérimentales sur la Figure 95 dans le cas des sels de calciums et sur la Figure 96 dans le cas des sels alcalins. Il est possible de simuler correctement les courbes expérimentales dans les deux hypothèses. Dans aucun des deux cas il n'est nécessaire d'introduire un temps d'induction.

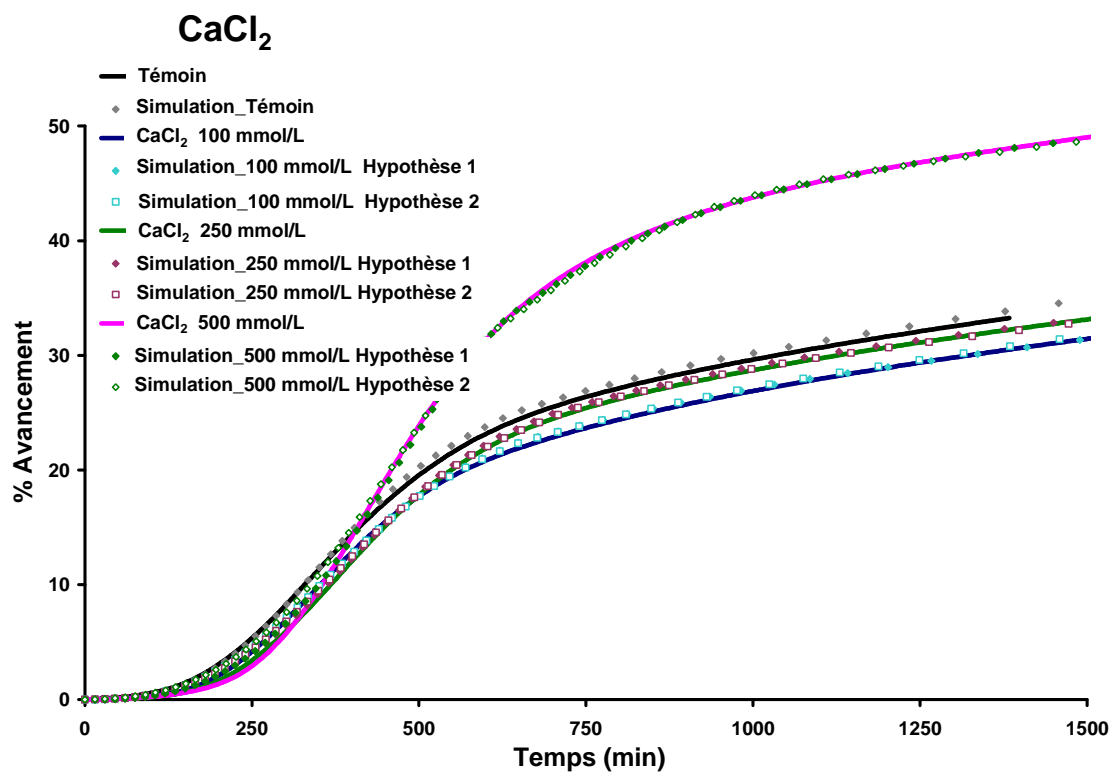
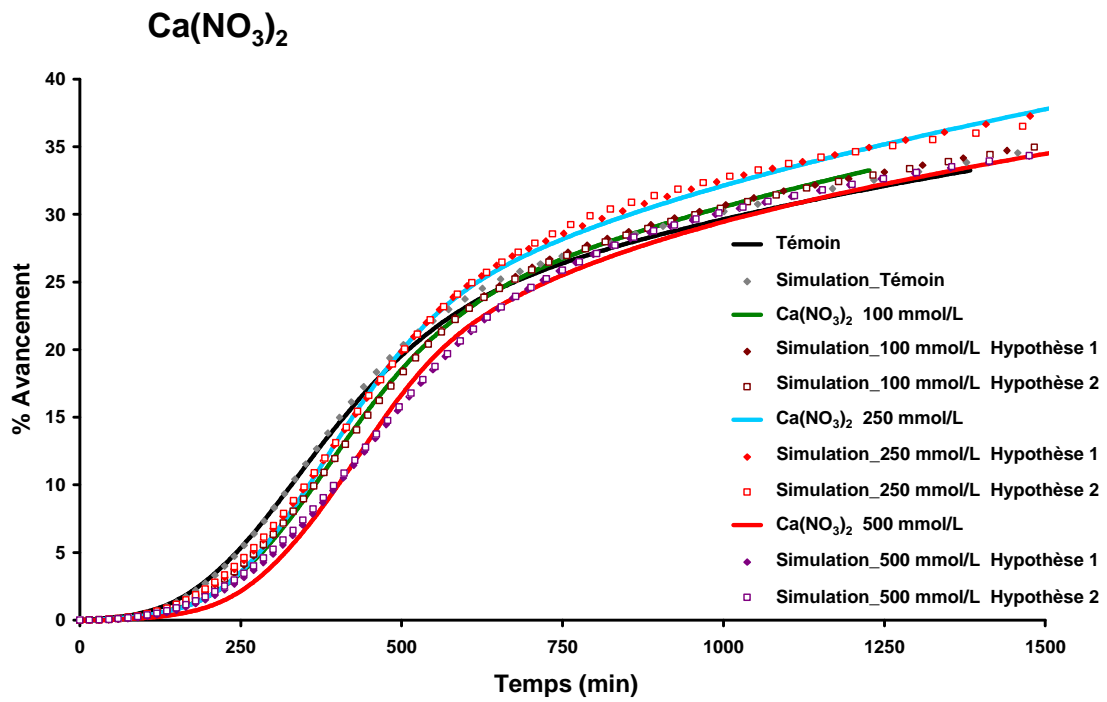
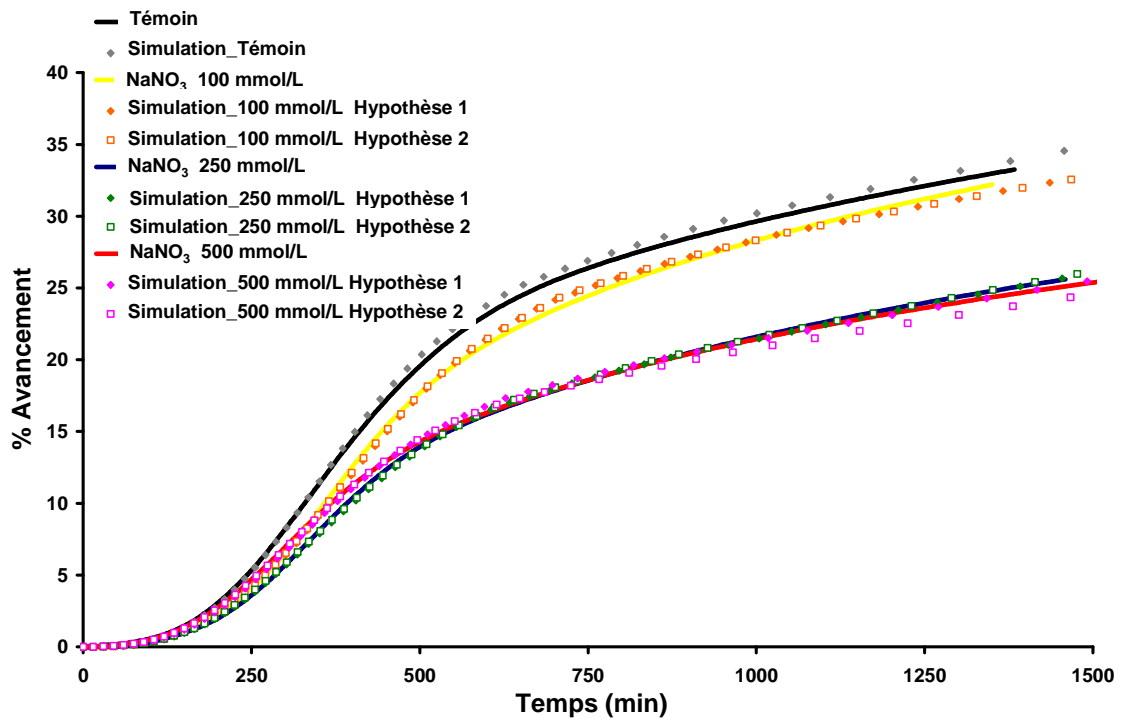
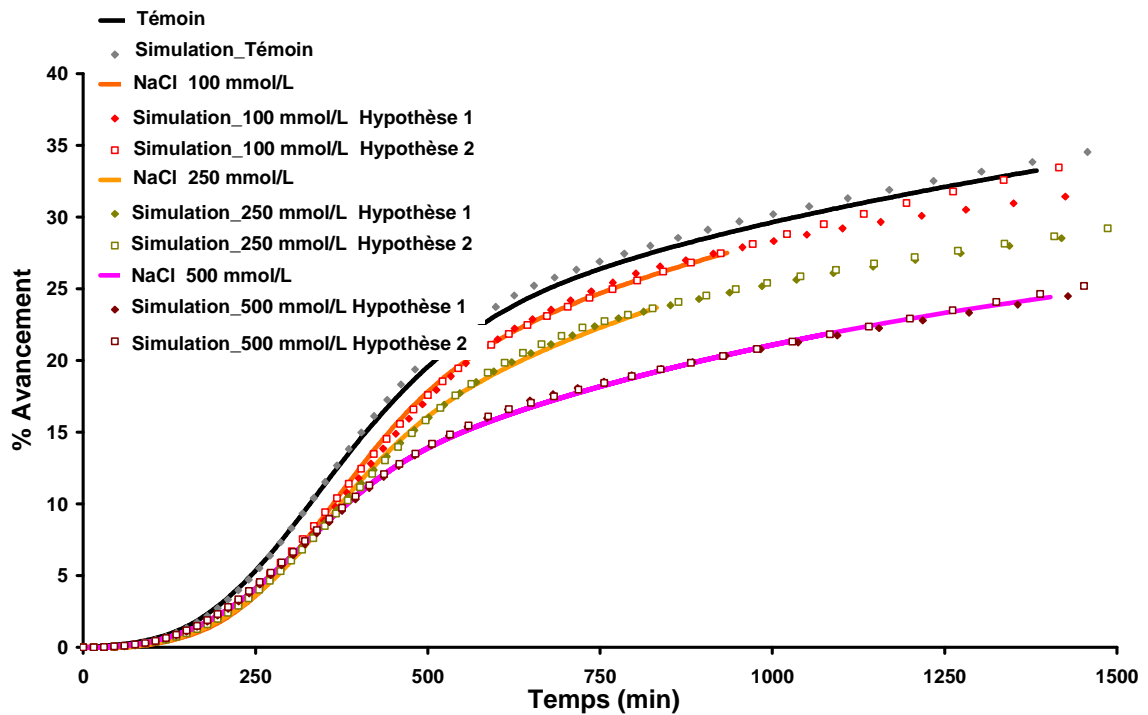


Figure 95 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées dans le cadre des hypothèses 1 et 2 pour les sels de calcium.

NaNO₃



NaCl



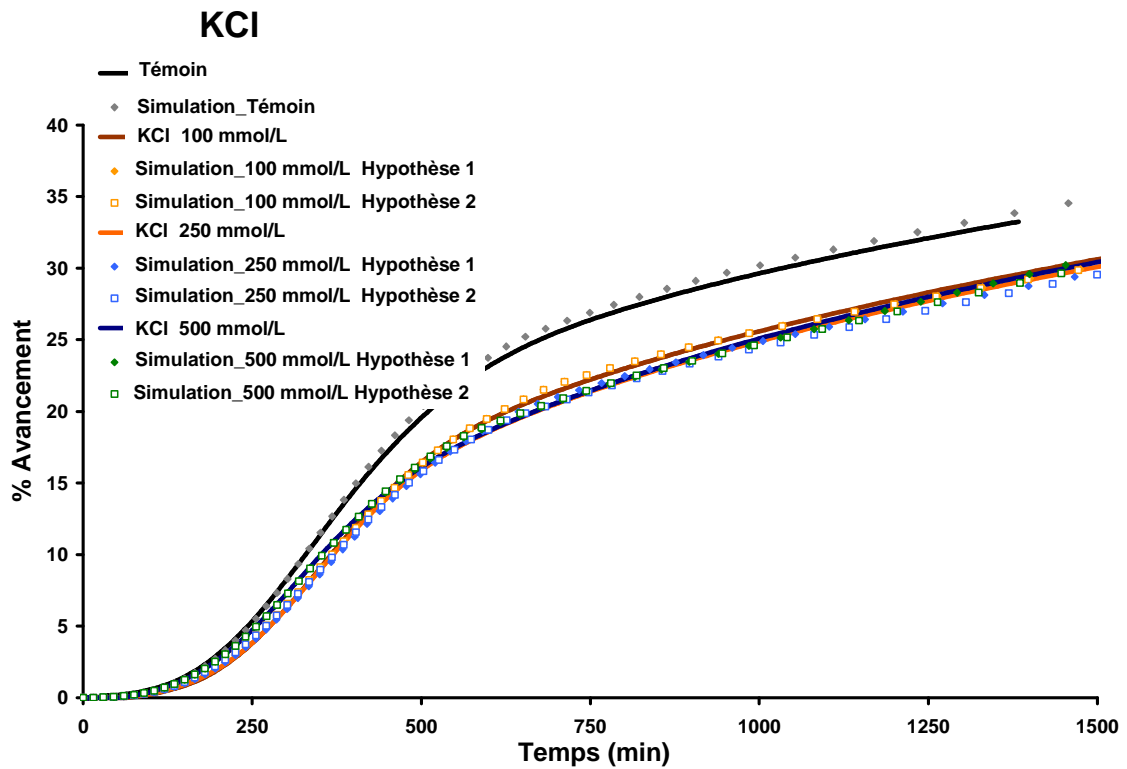
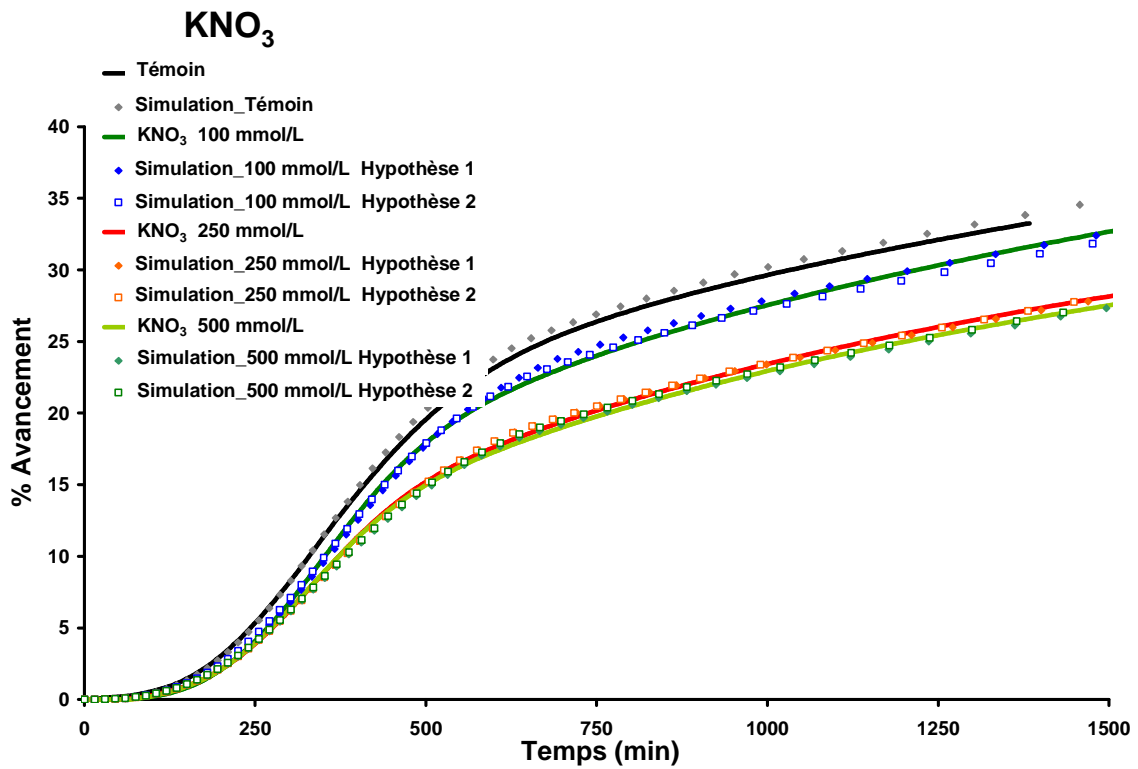


Figure 96 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées dans le cadre des hypothèses 1 et 2 pour les sels alcalins.

c) L'évolution des paramètres ajustés

L'évolution des paramètres ajustés dans les deux hypothèses en fonction de la concentration en sel exprimée par mmol d'anions par Litre de solution est présentée sur la Figure 97 dans le cas des sels de calcium et sur la Figure 98 dans le cas des sels alcalins (Annexe 6 et Annexe 7). Dans tous les cas, la vitesse perpendiculaire est pratiquement la même dans les deux hypothèses. En ce qui concerne la vitesse parallèle et le nombre de germes, on retrouve l'interdépendance des deux paramètres. Dans le cas des sels de calcium, si la vitesse parallèle est fixée (Hypothèse 1), on observe une diminution du nombre de germes en présence de sel, alors que dans l'hypothèse 2 selon laquelle le nombre de germe est fixé proportionnellement à la quantité précipitée, on observe une diminution similaire et importante de la vitesse parallèle. Dans le cas des sels alcalins, l'effet est moins tranché puisqu'on observe dans l'hypothèse 1 une légère augmentation du nombre germes (bien moindre que celle selon l'hypothèse 2) alors que dans l'hypothèse 2 la vitesse parallèle diminue légèrement.

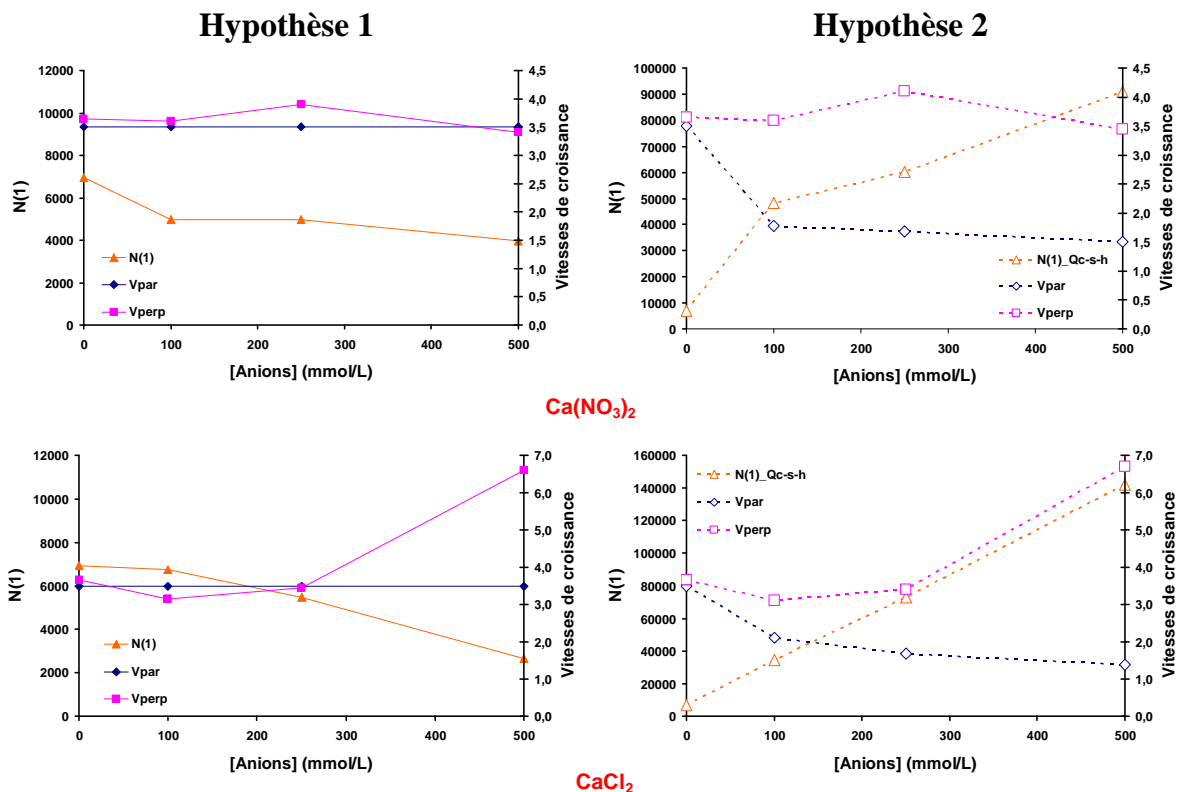


Figure 97 : Evolutions des valeurs des vitesses de croissance et du nombre de particules initiales lors des simulations des courbes d'avancement obtenues au cours de l'hydratation de C₃S préhydraté dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant différentes quantités de sels de calcium et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L (L/S = 0,5).

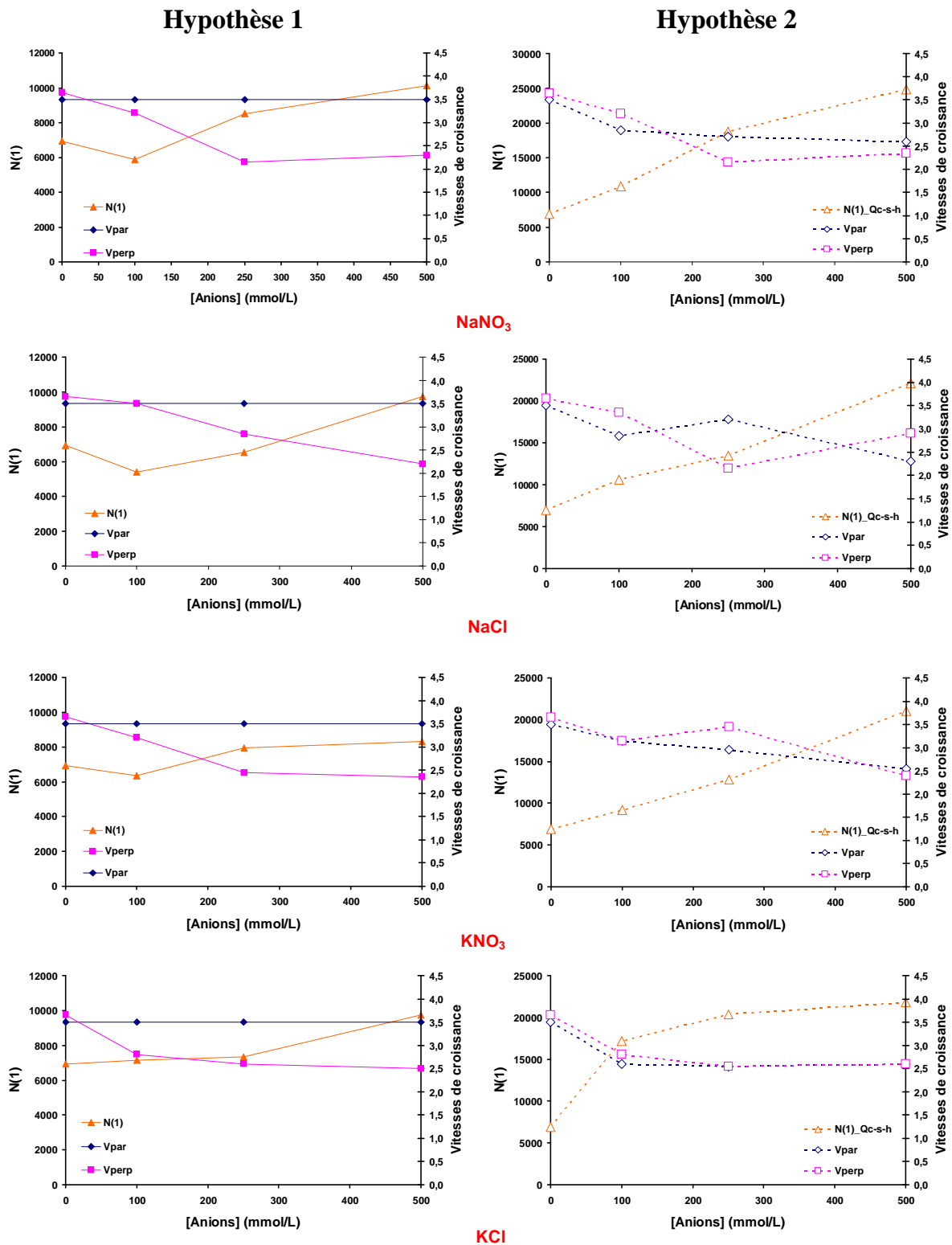


Figure 98 : Evolutions des valeurs des vitesses de croissance et du nombre de particules initiales lors des simulations des courbes d'avancement obtenues au cours de l'hydratation de C_3S préhydraté dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant différentes quantités de sels alcalins et hydraté en pâte dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L ($L/S = 0,5$).

II.C Bilan

Contrairement à l'objectif initial, il n'a pas été possible de séparer complètement l'effet des solutions salines sur la formation des premiers germes et sur leur croissance en l'absence de sel. Du fait de la quantité importante de C-S-H précipitée en présence de sel lors des préhydratations, il est fort probable que les ions adsorbés lors de cette étape modifient la composition de la solution d'hydratation. Ce point sera discuté dans un paragraphe suivant. Pour confirmer cette hypothèse, il aurait été nécessaire de faire varier systématiquement le nombre de germe en diminuant le rapport liquide sur solide ou en augmentant la concentration en hydroxyde de calcium des solutions de préhydratation. Toutefois les simulations semblent indiquer que la taille des germes augmente avec la concentration en sel et d'autant plus que ce sont des sels de calcium. En effet, d'après les résultats du précédent chapitre, la vitesse parallèle est peu modifiée par la présence de sel même à forte concentration.

Dans le prochain paragraphe nous allons rapporter les résultats obtenus dans le cas où le C_3S est hydraté dans des solutions salines sans préhydratation. Dans ce cas le nombre de germe initial est bien plus faible puisque le volume de solution est 400 fois plus petit (hydratation en pâte au rapport $L/S = 0,5$).

III. Hydratation de C_3S dans des solutions d'eau de chaux saturées contenant différentes quantités de sels : Influence des sels lors de l'hydratation du C_3S

III.A Protocole et courbes calorimétriques

Des hydratations de 1 g de C_3S en pâte ($L/S = 0,5$) ont été réalisées et suivies par calorimétrie isotherme. Nous avons utilisé comme solutions d'hydratation des suspensions d'eau de chaux saturées contenant les quantités adéquates de $Ca(NO_3)_2$, de $CaCl_2$, de $CaBr_2$, de $NaNO_3$, de $NaCl$, de KNO_3 et de KCl . Quatre concentrations en anions ont été étudiées 0, 100, 250 et 500 mmol/L. Les pâtes de C_3S ont été malaxées durant 2 minutes. Sur les Figure 99, Figure 100, Figure 101, Figure 102, Figure 103, Figure 104 et Figure 105 sont tracées les courbes calorimétriques obtenues lors de ces hydratations. Comme attendu plus la concentration en anions dans les solutions d'hydratation est élevée, plus le flux de chaleur maximal dégagé donc la vitesse d'hydratation du C_3S est élevée.

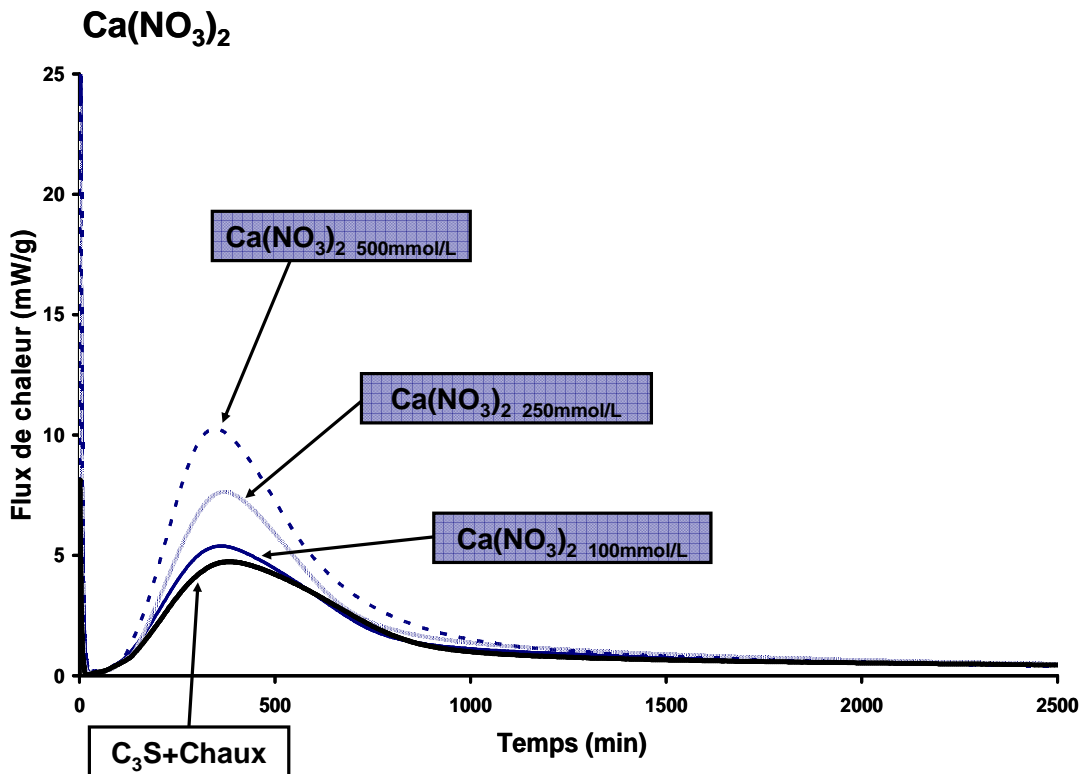


Figure 99 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C₃S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du Ca(NO₃)₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5).

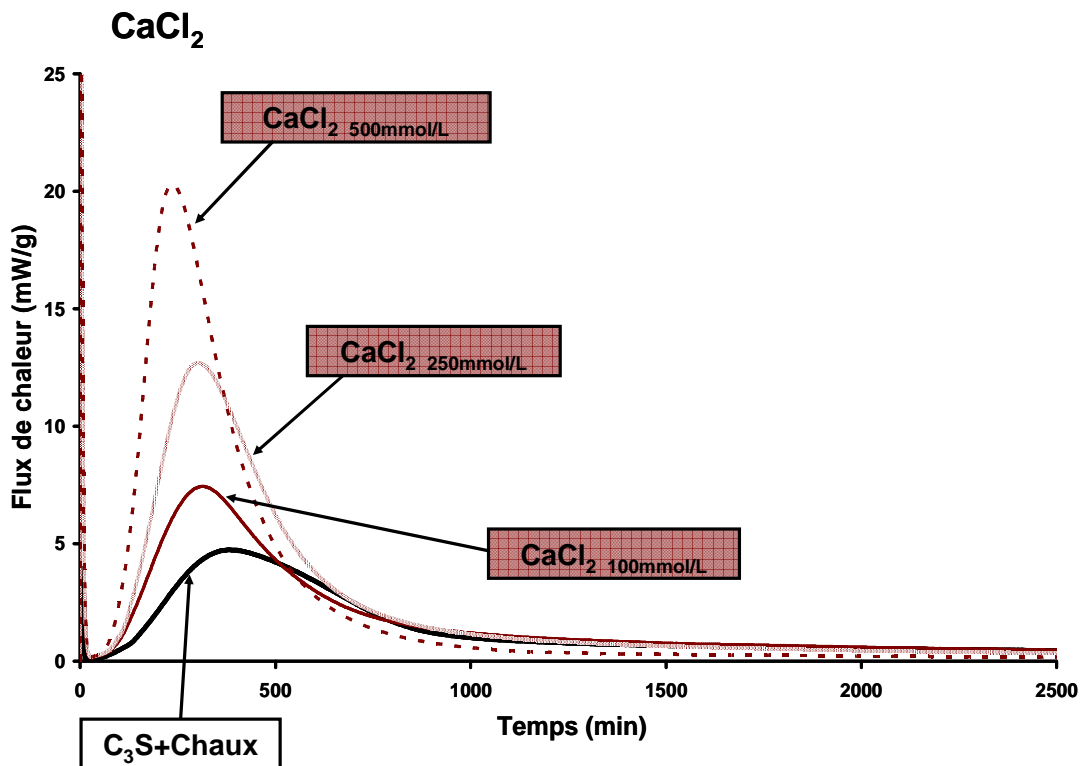


Figure 100 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C₃S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du CaCl₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure (L/S = 0,5).

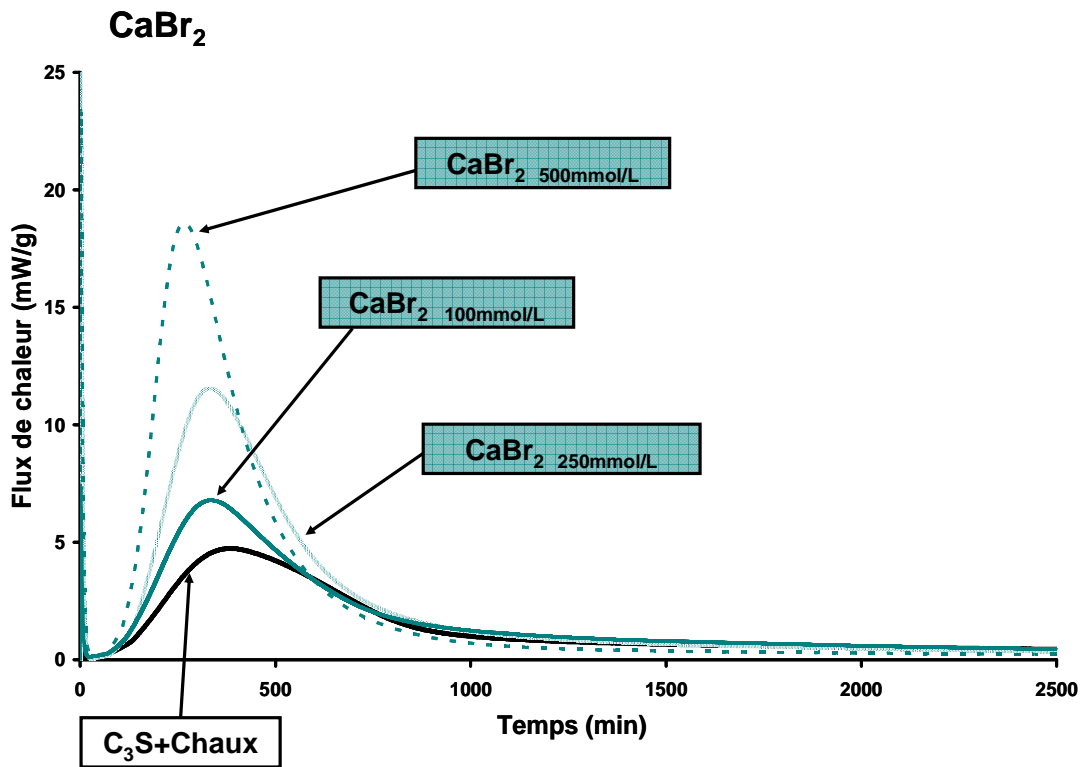


Figure 101 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C₃S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du CaBr₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions bromure (L/S = 0,5).

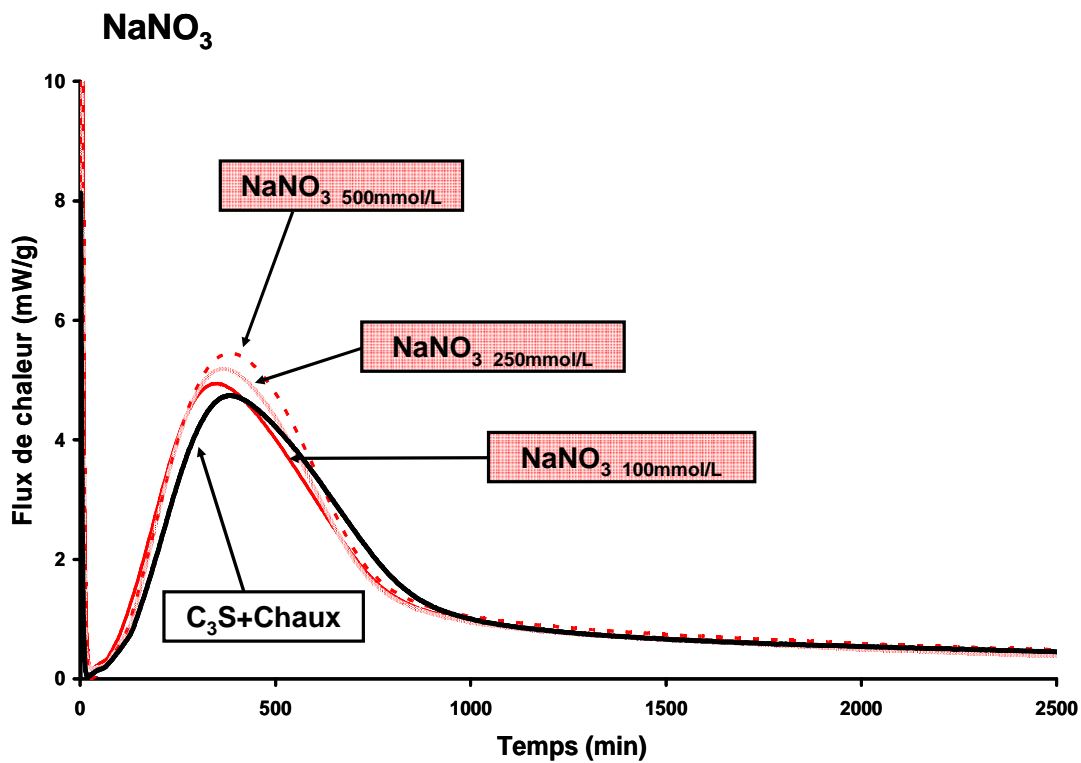


Figure 102 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C₃S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du NaNO₃ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5).

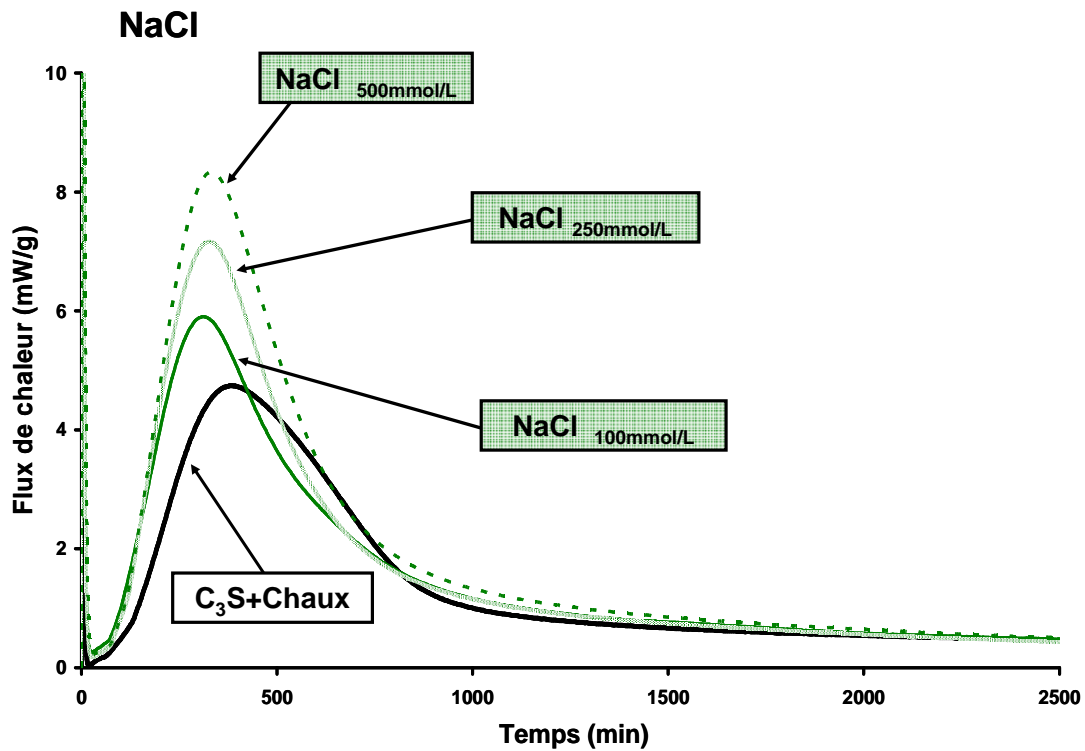


Figure 103 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du NaCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure ($L/S = 0,5$).

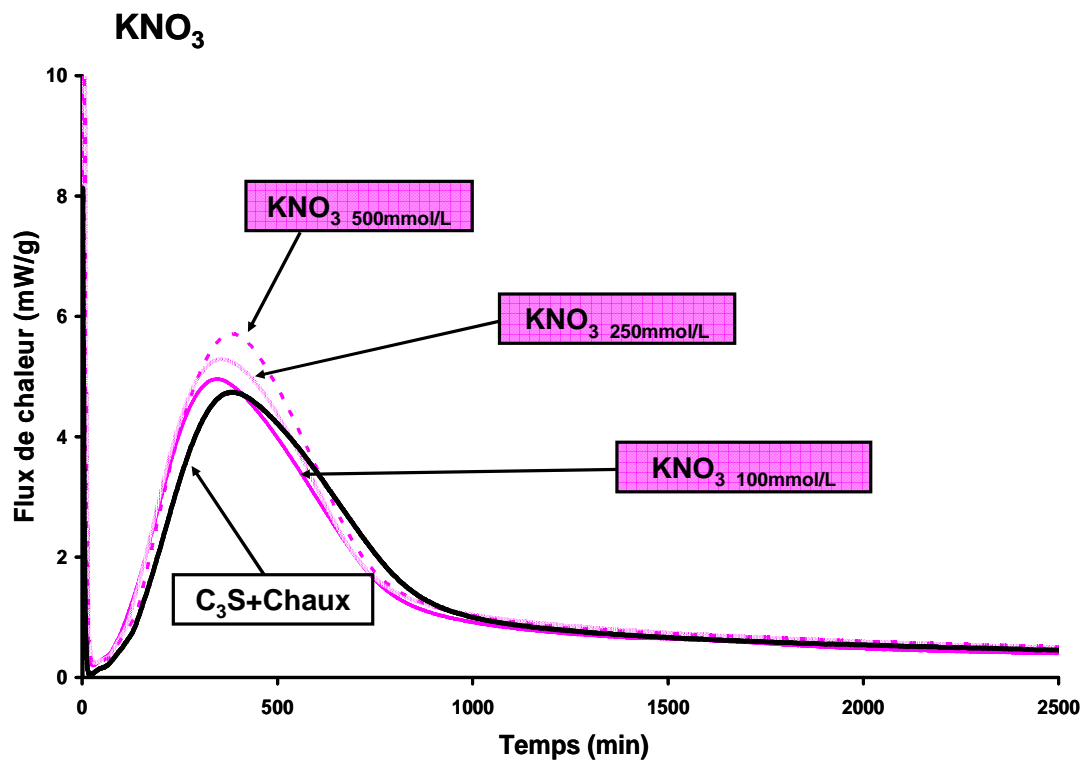


Figure 104 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du KNO_3 à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate ($L/S = 0,5$).

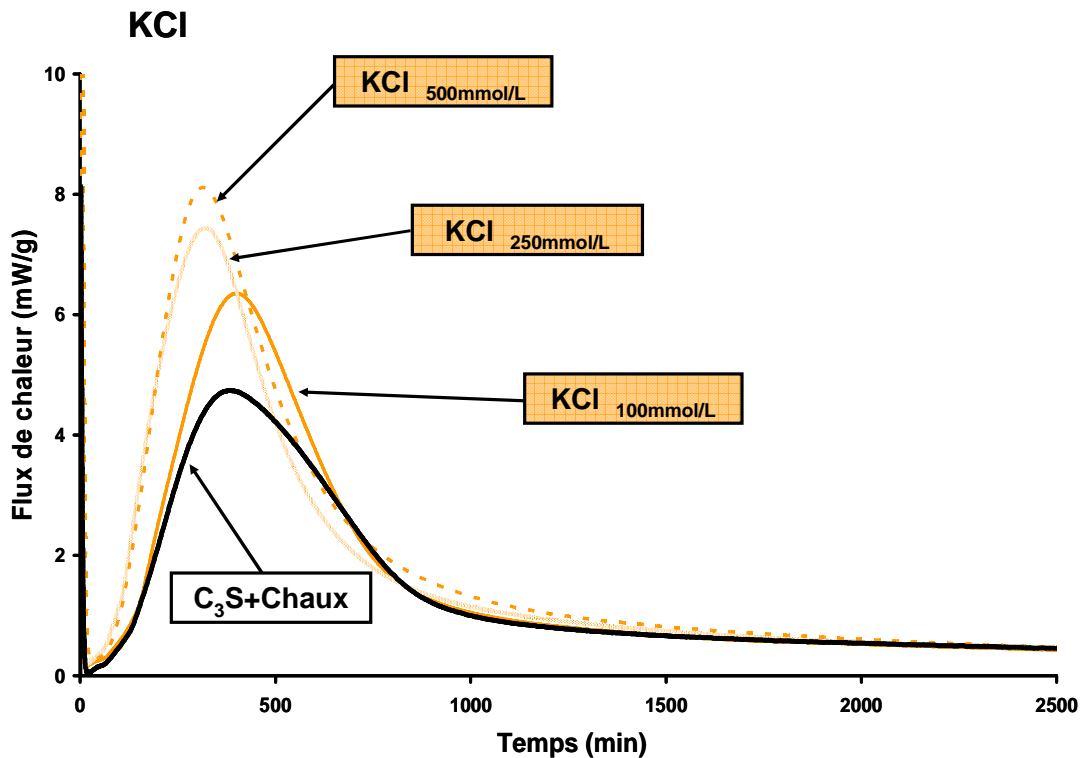


Figure 105 : Courbes calorimétriques obtenues au cours des hydratations de C_3S dans des suspensions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du KCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure ($L/S = 0,5$).

III.B Simulations des courbes d'avancement

La courbe d'avancement de l'hydratation en pâte du C_3S dans une suspension d'eau de chaux saturée ($C_3S+Chaux$) a été simulée et est présenté sur la Figure 106. Le mode de croissance des C-S-H est considéré identique à celui déterminé pour le Témoin (cf. Partie IV ; paragraphe I-A.2-)). Les valeurs du nombre de particules initiales et de la perméabilité sont ajustées. Les données d'entrée pour l'obtention de cette simulation sont donc :

- $N(1) = 4762$;
- $V_{par} = 3,50$;
- $V_{perp} = 3,65$;
- $P = 51$;

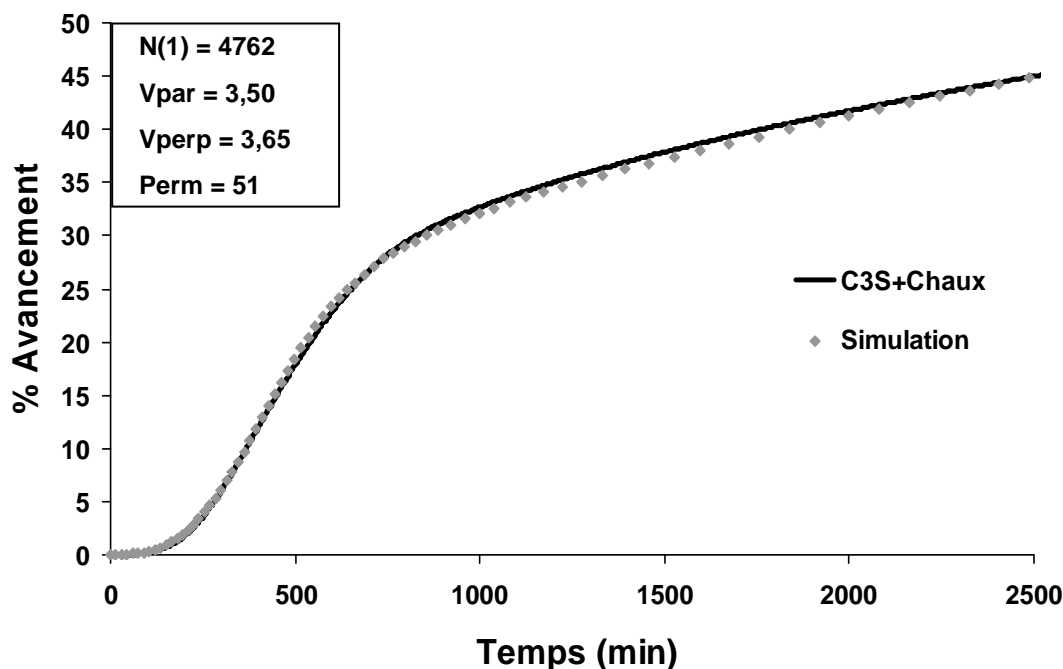


Figure 106 : Courbe d'avancement expérimentale et simulée de l'hydratation en pâte de C_3S dans une solution d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L ($L/S = 0,5$).

Les milieux de croissance étant les mêmes que ceux présentés dans le paragraphe I-A.2, la logique serait de considérer que les modes de croissance ne varient pas. Par conséquent, les paramètres V_{par} et V_{perp} ont d'abord été fixés identiques à ceux déterminés lors de l'étude sur la croissance des C-S-H en présence de sels. Seuls le nombre de particules initiales et la perméabilité ont été ajustés. Sur les Figure 107, Figure 108, Figure 109, Figure 110, Figure 111, Figure 112 et Figure 113 sont tracées les courbes d'avancement expérimentales et simulées dans ces conditions. Comme on peut le constater sur ces figures il n'est pas possible de simuler parfaitement les courbes d'avancement dans cette configuration en particulier dans le cas des sels alcalins. En effet, on ne reproduit pas au mieux la valeur d'avancement au maximum de la vitesse globale de la réaction. La vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H est donc modifiée dans ce cas. Afin de s'affranchir de la corrélation entre le nombre de particules initiales et la vitesse de croissance parallèle et vu que la vitesse de croissance parallèle ne varie pas, les valeurs des vitesses de croissance parallèle sont fixées et sont considérées identiques à celles déterminées au paragraphe I.B. Dans cette configuration, les paramètres ajustables sont le nombre de particules initiales $N(1)$, la vitesse de croissance perpendiculaire et la

perméabilité de la couche d'hydrates. Il n'est pas nécessaire d'introduire un temps d'induction pour pouvoir simuler les courbes d'avancement. Sous ces nouvelles conditions, les simulations reproduisent les courbes expérimentales (Annexe 8). (Figure 107 à Figure 113)

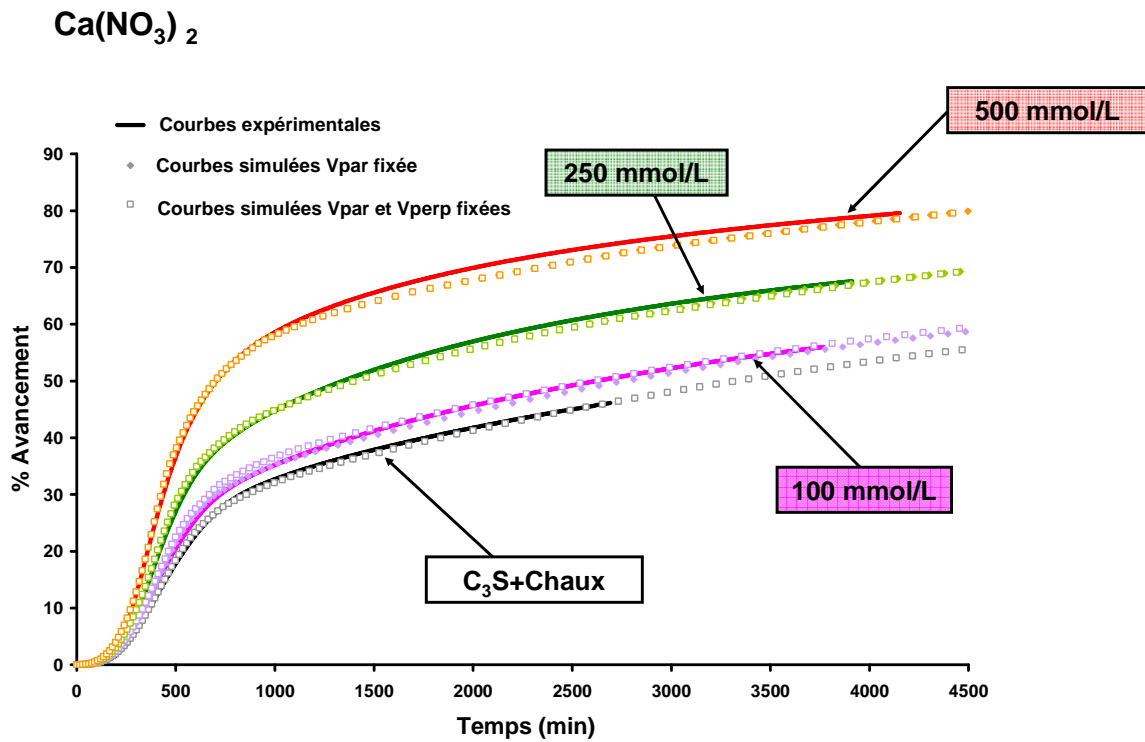


Figure 107 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C₃S dans des solutions d'eau de chaux saturées à 22 mmol/L contenant du Ca(NO₃)₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5). (□) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (◆) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

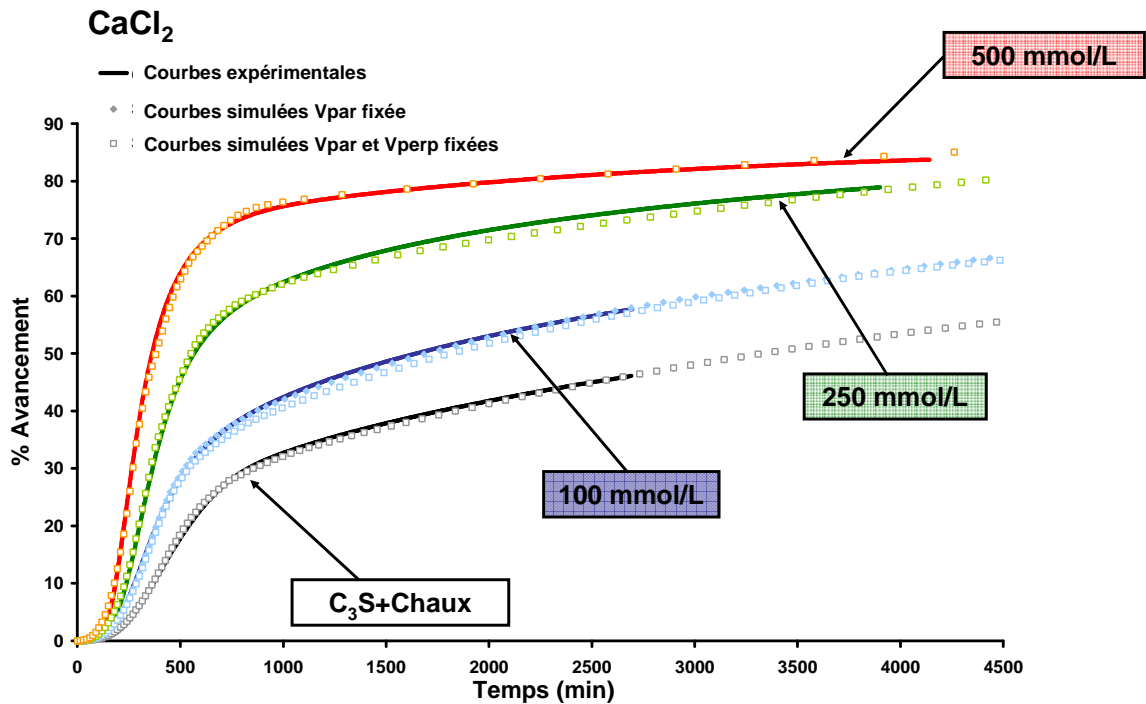


Figure 108 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C₃S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du CaCl₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure (L/S = 0,5). (□) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (♦) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

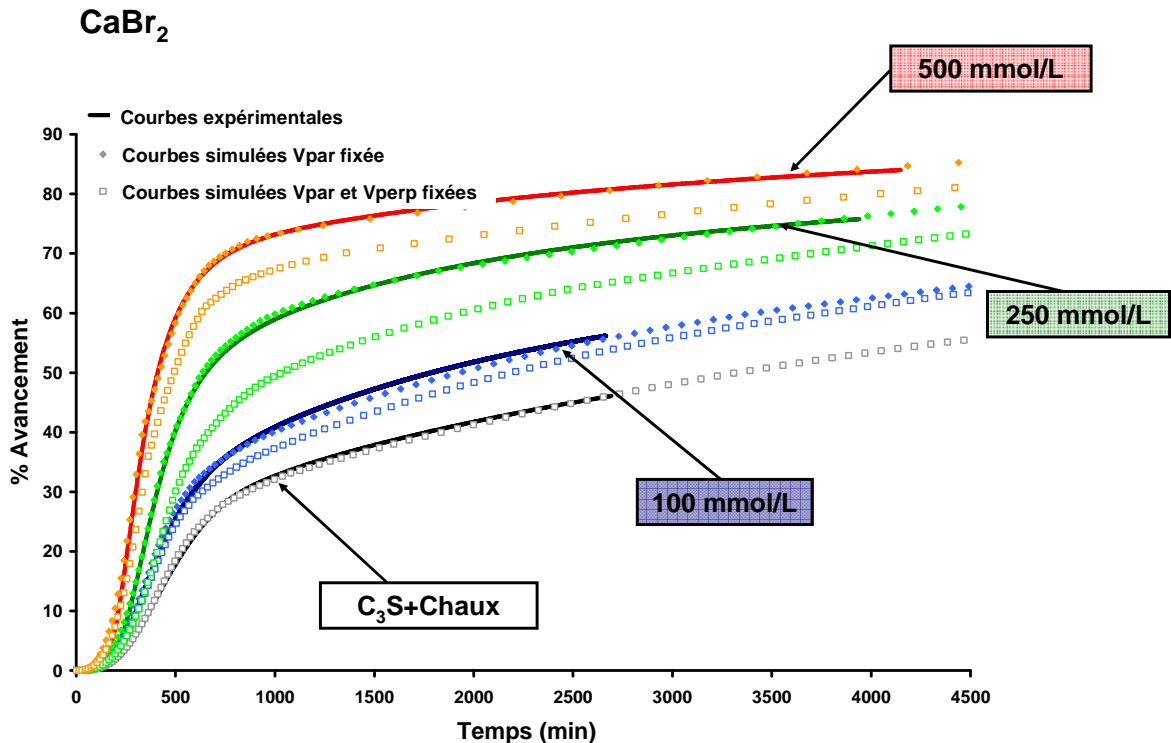


Figure 109 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C₃S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du CaBr₂ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions bromure (L/S = 0,5). (□) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (♦) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

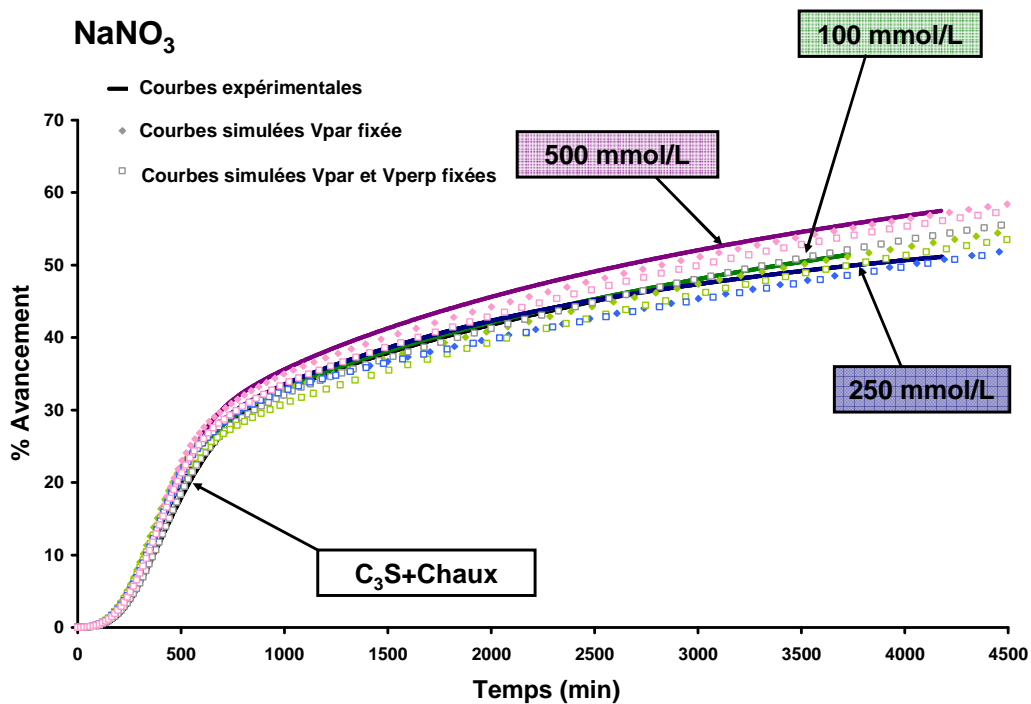


Figure 110 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C_3S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $NaNO_3$ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate ($L/S = 0,5$). (\square) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (\blacklozenge) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

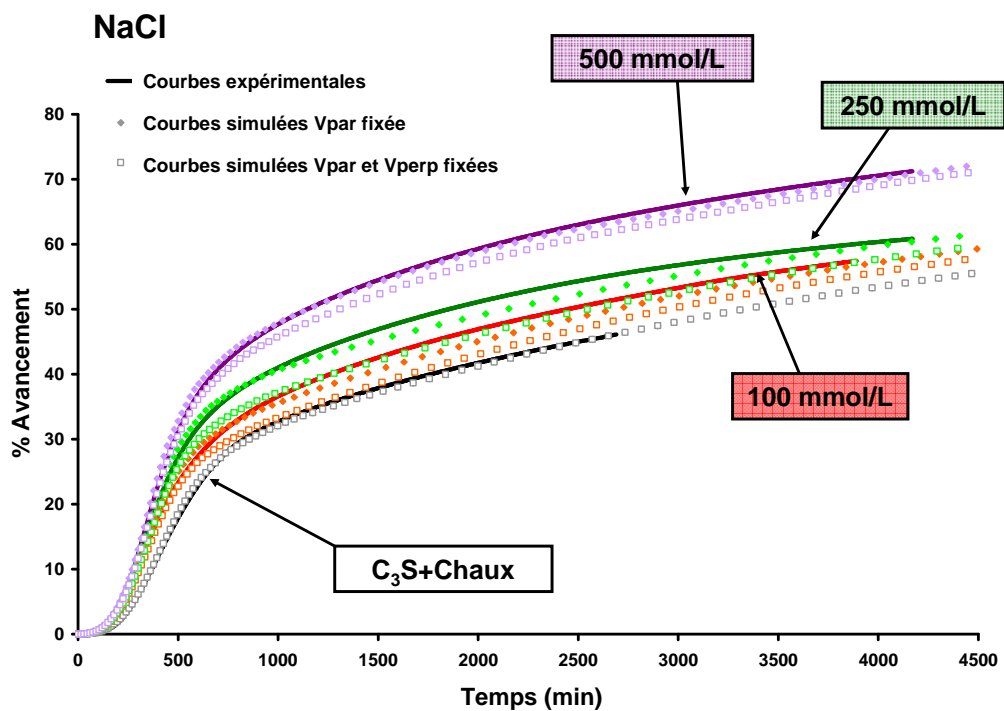


Figure 111 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C_3S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $NaCl$ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure ($L/S = 0,5$). (\square) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (\blacklozenge) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

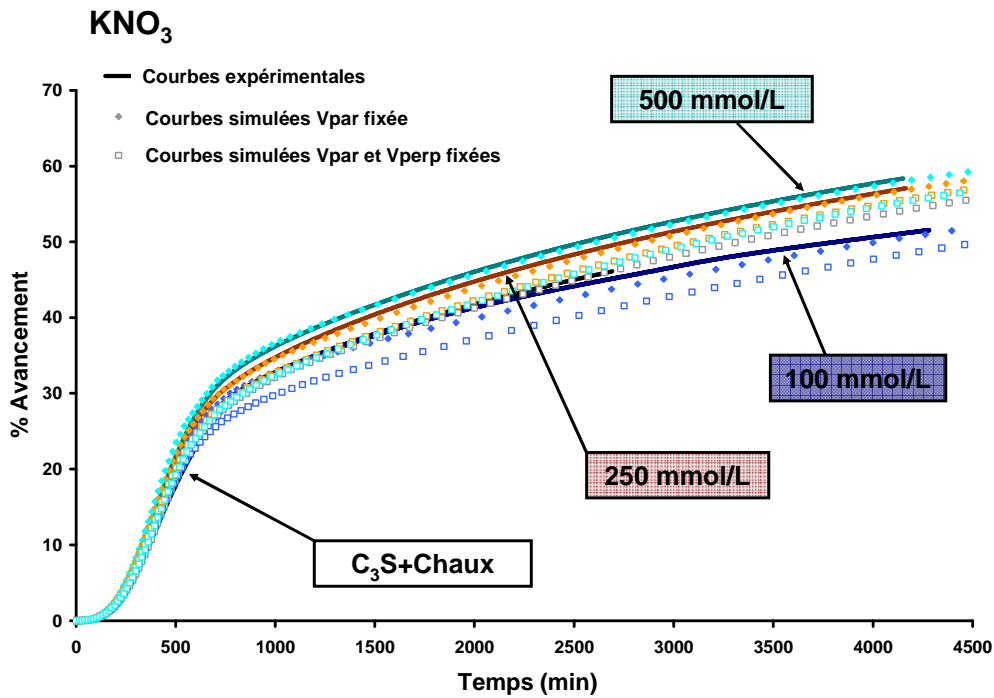


Figure 112 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C₃S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du KNO₃ à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions nitrate (L/S = 0,5). (□) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (◆) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

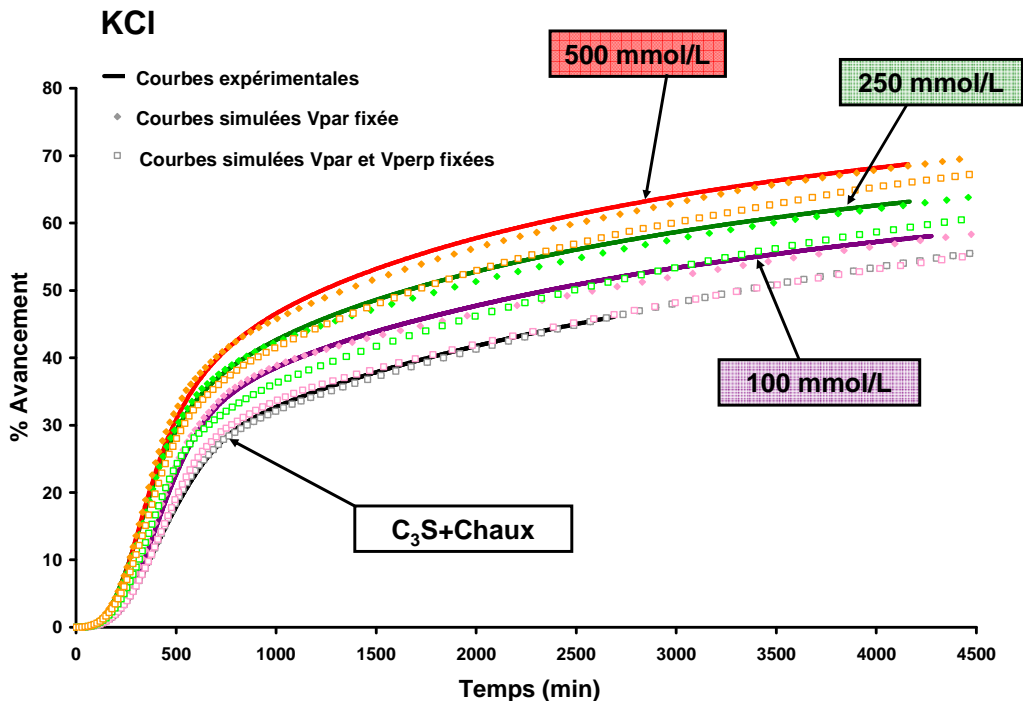


Figure 113 : Courbes d'avancement expérimentales et simulées obtenues au cours des hydratations en pâte de C₃S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du KCl à 0, 100, 250 et 500 mmol/L d'ions chlorure (L/S = 0,5). (□) vitesses de croissance identiques à celles déterminées dans le paragraphe I.B. (◆) paramètres ajustés en considérant V_{par} fixée et identique à celle déterminé dans le paragraphe I.B.

a) Nombre de particules initiales

La Figure 114 et la Figure 115 présentent les évolutions du nombre de particules initiales $N(1)$ en fonction de la concentration en anions dans les solutions d'hydratation. Le nombre de particules initiales varie peu. Dans le cas des sels de calcium ce dernier a même tendance à diminuer légèrement. Or on a vu que la présence de sels au cours de la germination des C-S-H augmente la quantité de C-S-H formés. Par conséquent, en présence de sels les germes initiaux de C-S-H semblent être effectivement plus gros.

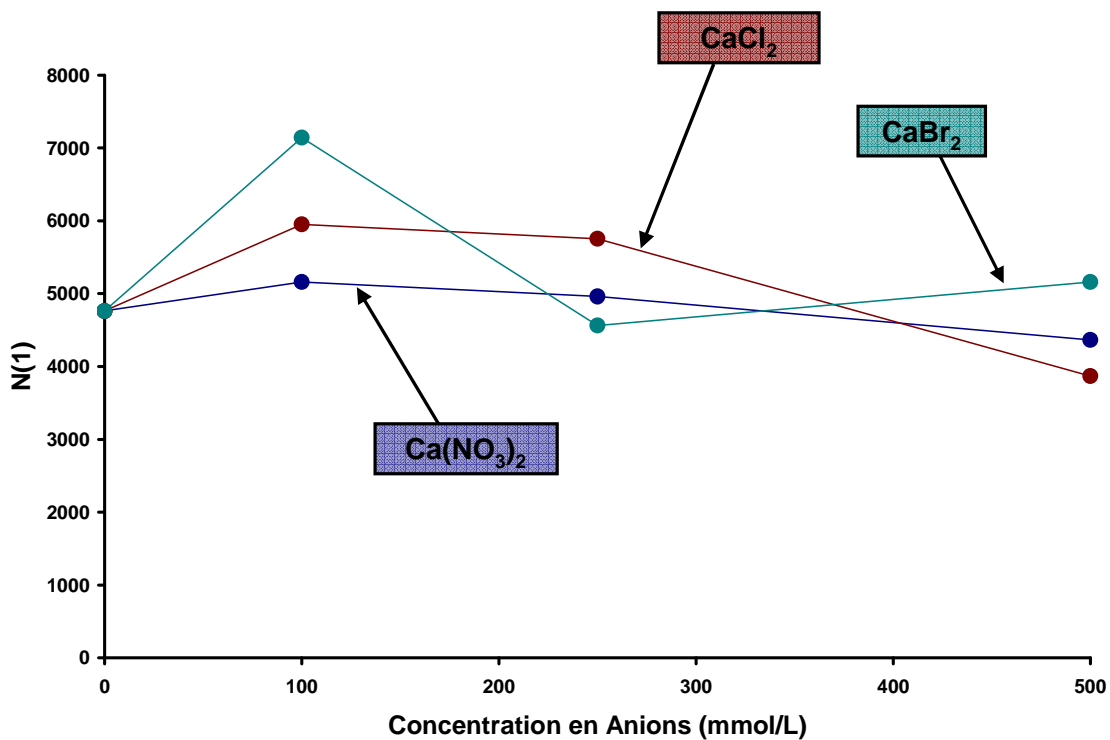


Figure 114 : Evolution des valeurs du nombre de particules initiales obtenues lors des simulations des courbes d'avancement des hydratations en pâte de C_3S dans des suspensions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, du CaCl_2 ou du CaBr_2 ($L/S = 0,5$).

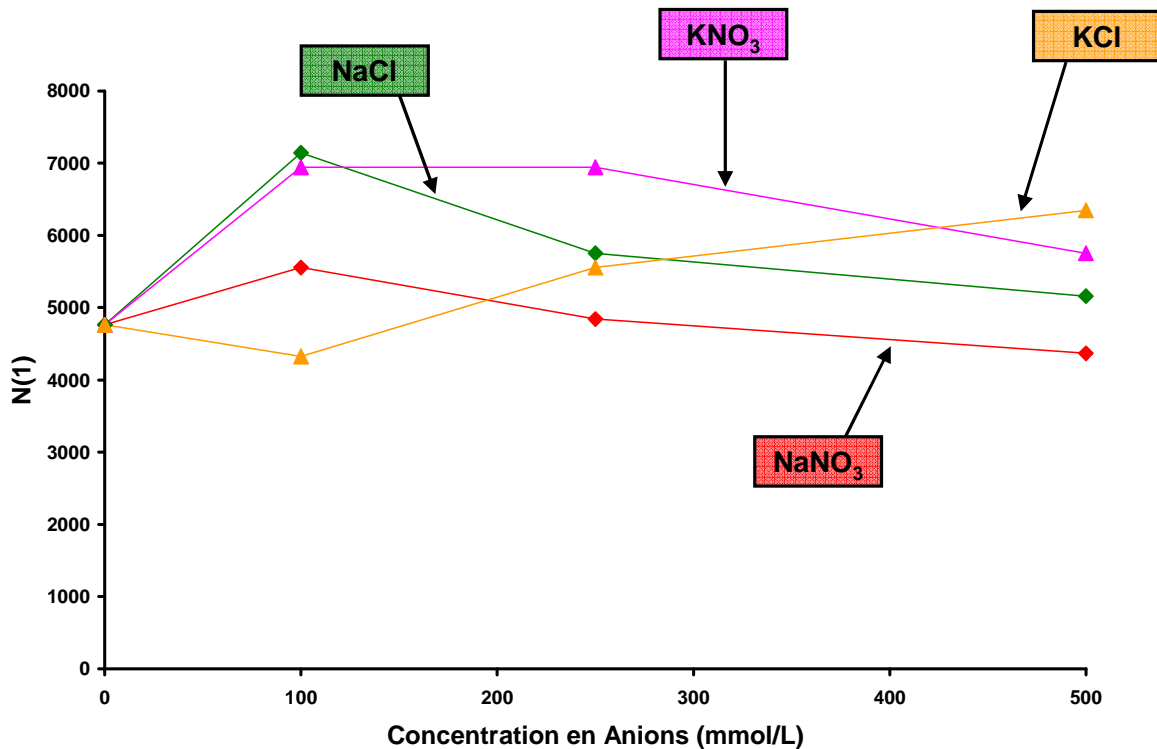


Figure 115 : Evolution des valeurs du nombre de particules initiales obtenues lors des simulations des courbes d'avancement des hydratations en pâte de C_3S dans des suspensions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $NaNO_3$, du $NaCl$, du KNO_3 ou du KCl ($L/S = 0,5$).

b) Vitesse perpendiculaire

Sur les Figure 116 et Figure 117 sont tracées les évolutions des valeurs de vitesse de croissance perpendiculaire obtenues pour effectuer ces simulations en fonction de la concentration en anions dans les solutions d'hydratation. Nous avons reporté également pour comparaison, les valeurs des vitesses de croissance perpendiculaire obtenues dans le cas d'une préhydratation préalable en l'absence de sel. Ces dernières sont pratiquement identiques dans le cas des sels de calcium et toujours plus faibles dans le cas de la préhydratation dans le cas des sels alcalins. Le fait que, dans le cas des sels de calcium, la vitesse de croissance perpendiculaire soit la même après préhydratation en l'absence de sel, et sans préhydratation, indique qu'il s'agit bien de la croissance sur les grains de C_3S et non la conséquence d'une nucléation homogène possible dans le cas des concentrations les plus élevées contrairement à ce qui a été suggéré auparavant¹⁰³.

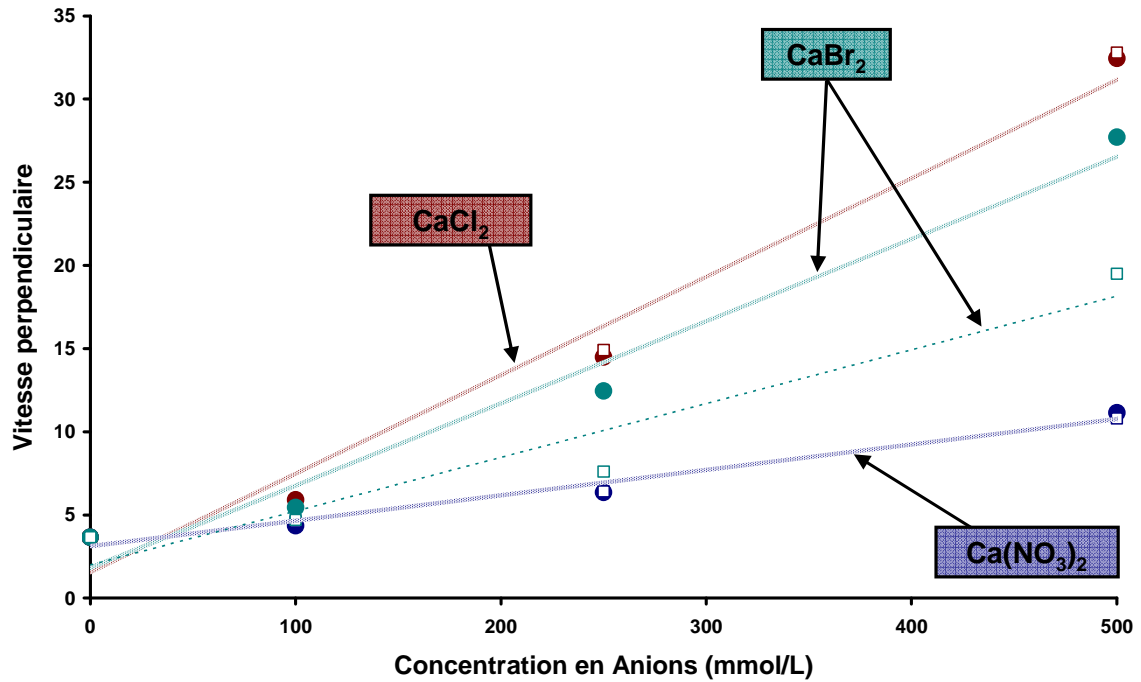


Figure 116 : Evolution des valeurs de vitesse de croissance perpendiculaire obtenues lors des simulations des courbes d'avancement des hydratations de C_3S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium (\square) et de C_3S anhydre (\bullet) hydratés en pâte dans des suspensions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $Ca(NO_3)_2$, du $CaCl_2$ ou du $CaBr_2$ ($L/S = 0,5$).

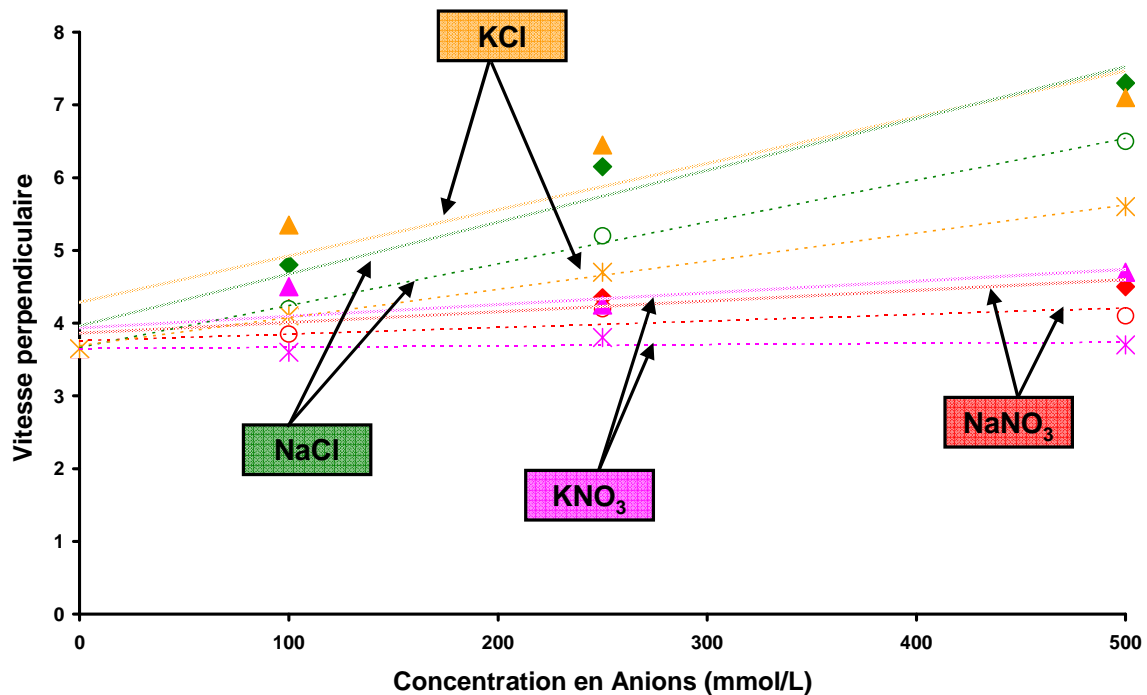


Figure 117 : Evolution des valeurs de vitesse de croissance perpendiculaire obtenues lors des simulations des courbes d'avancement des hydratations de C_3S préhydraté dans une solution d'hydroxyde de calcium (\ast et \circ) et de C_3S anhydre (\blacktriangle et \blacklozenge) hydratés en pâte dans des suspensions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $NaNO_3$, du $NaCl$, du KNO_3 ou du KCl ($L/S = 0,5$). Les sels de sodiums représentés par les symboles \blacklozenge et \circ tandis que les sels de potassium sont représentés par les symboles \blacktriangle et \ast .

c) Perméabilité

L'évolution des valeurs de perméabilité tracée en fonction des concentrations en anions est présentée sur les Figure 118 et Figure 119,. Comme dans le cas de la préhydratation sans sel, L'évolution de la perméabilité suit essentiellement celle de la croissance perpendiculaire.

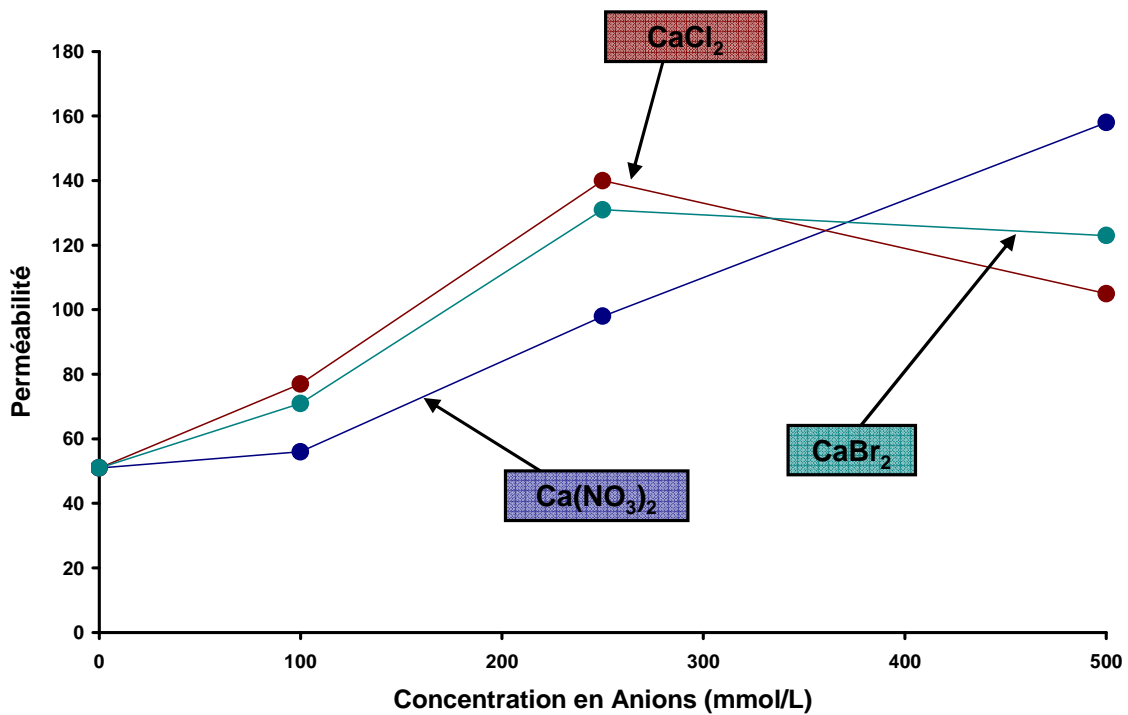


Figure 118 : Evolution des valeurs de la perméabilité obtenues lors des simulations des courbes d'avancement des hydratations en pâte de C₃S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du Ca(NO₃)₂, du CaCl₂ ou du CaBr₂ (L/S = 0,5).

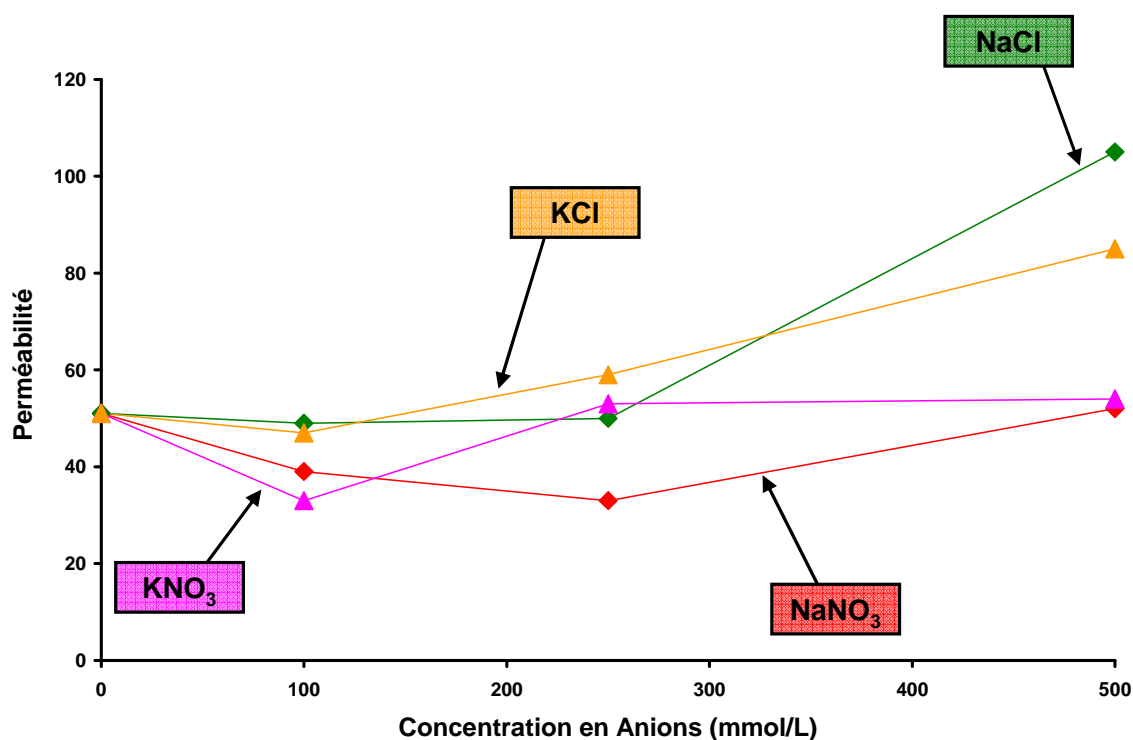


Figure 119 : Evolution des valeurs de la perméabilité obtenues lors des simulations des courbes d'avancement des hydratations en pâte de C_3S dans des solutions d'eau de chaux saturée à 22 mmol/L contenant du $NaNO_3$, du $NaCl$, du KNO_3 ou du KCl ($L/S = 0,5$).

III.C Bilan

Les résultats des simulations de l'avancement de l'hydratation du C_3S , lorsque celle-ci est effectuée dans des solutions salines sans préhydratation sont conformes aux précédentes. Le nombre de germe initiaux dans la simulation diminue lorsque la concentration en sel augmente et plus particulièrement dans le cas des sels de calcium.

En ce qui concerne le mode de croissance, la présence de sel modifie essentiellement la croissance perpendiculaire et également plus particulièrement dans le cas des sels de calcium. La légère variation des paramètres de la simulation entre les cas où le C_3S est préhydraté ou non est là encore sans doute dû au fait que la préhydratation, dans les conditions dans la quelle elle est effectuée, produit une quantité importante de C-S-H qui peut modifier la solution de l'hydratation finale. Le C-S-H formé lors de la préhydratation s'équilibre d'abord avec la solution d'hydratation en adsorbant des ions, c'est sans doute la raison pour laquelle il a été nécessaire d'introduire un temps

d'induction dans la simulation des hydratations dans les solutions salines de C_3S préhydraté en l'absence de sel, puis croit dans une solution moins concentrée ce qui expliquerait la diminution de la vitesse perpendiculaire.

Dans tous les cas, la vitesse globale d'hydratation du C_3S est gouvernée par la vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H. Dans le cas des sels alcalins, l'effet des anions se différencie plus que celui des cations et il est possible d'établir une hiérarchisation des ions en fonction de leur impact sur la vitesse de croissance perpendiculaire. La Figure 120 représente schématiquement les classements des ions compte tenu de l'impact sur la vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H.

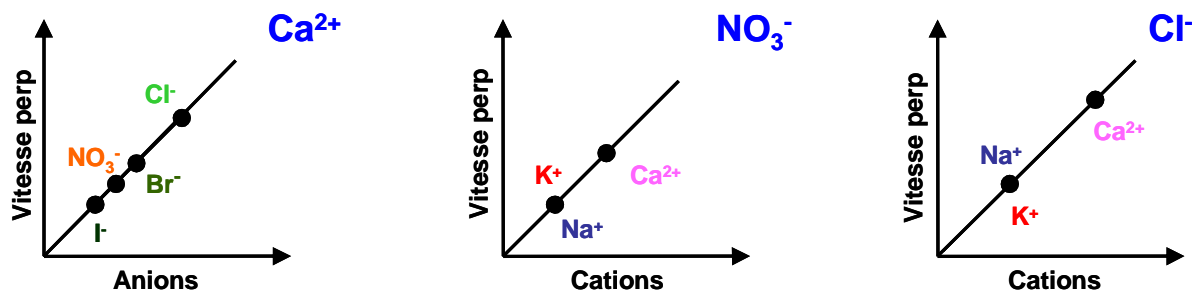


Figure 120 : Représentation schématique de la hiérarchisation des ions compte tenu de leur effet sur la vitesse de croissance des C-S-H perpendiculairement à la surface des grains de C_3S .

IV. Discussion :

L'origine de la hiérarchisation entre les sels qui vient d'être rappelée, n'est pas évidente. En l'absence de sel les vitesses de croissance parallèle et perpendiculaire sont déterminées par la concentration en hydroxyde de calcium¹⁴ (Figure 121). Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium varie, différents paramètres varient simultanément de manière liée, la concentration et l'activité en calcium, le pH, la force ionique. Il n'a pas été, jusqu'à maintenant déterminé, comment chacun de ces paramètres influent sur la croissance. Lors de l'hydratation du C₃S en pâte, la solution devient rapidement sursaturée par rapport à la portlandite qui précipite dès le début de l'hydratation fixant ainsi le produit d'activité $(Ca)(OH)^2$ à une valeur proche du produit de solubilité. L'ajout de sel à la solution d'hydratation va faire varier différemment, selon la nature du sel, les concentrations et activités en calcium et le pH tout en maintenant constant ce produit d'activité. L'étude de la solubilité de la portlandite dans les solutions d'hydratation utilisées dans ce travail va permettre dans le paragraphe suivant d'évaluer comment varient les concentrations et activités en calcium et le pH en fonction de la nature et la concentration en sel.

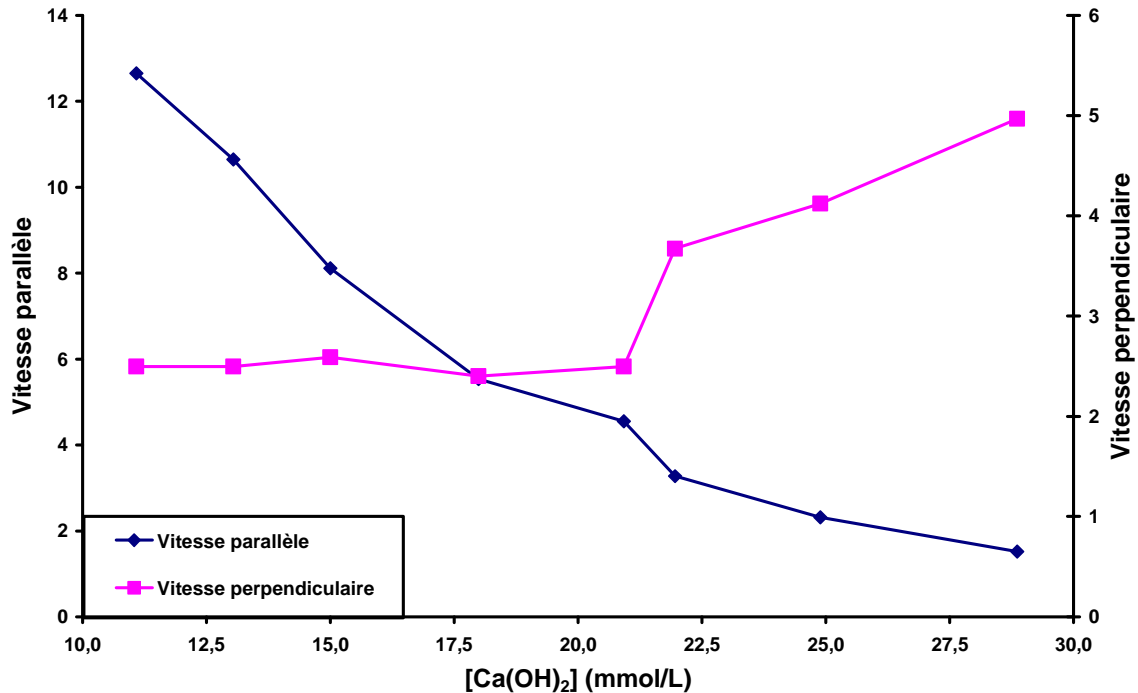


Figure 121 : Variations des vitesses de croissance parallèle et perpendiculaires utilisées pour simuler les courbes d'avancement de l'hydratation de C₃S en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium en solution (données recalculées d'après Garrault, S.)¹⁴.

IV.A Effet des électrolytes sur la solubilité de la Portlandite : Conséquences sur les paramètres de croissance des C-S-H

IV.A-1) Protocole de préparation des solutions salines saturées en chaux

Les différents sels de calcium et alcalins utilisés dans cette étude ont été mis en solution dans des flacons étanches placés dans un bain thermostaté à 25 °C sous agitation durant 12 heures. Les solutions ont été dosées par ICP-OES pour déterminer les concentrations en ions sodium, potassium ou calcium dans ces solutions considérées comme les solutions initiales. Les solutions saturées par rapport à la portlandite ont été préparées à partir des solutions initiales et d'une quantité suffisante de chaux (CaO) fraîchement préparée. La chaux fut obtenue par décarbonatation de CaCO₃ à 1 000 °C durant 24 heures. Les suspensions ont ensuite été placées dans un bain thermostaté à 25 °C et sous agitation pendant 24 heures. Le pH des solutions est ensuite mesuré à l'aide

d'un pH-mètre. Les suspensions sont par la suite filtrées à l'aide de filtres millipores de 0,1 μm et les filtrats dosés par ICP-OES. Les valeurs de concentrations en ions calcium des solutions ont ainsi été déterminées et donc solubilité de la portlandite dans les solutions salines.

IV.A-2) Résultats

Les résultats seront présentés premièrement pour les sels alcalins puis pour les sels de calcium.

a) Solubilité de la Portlandite dans des solutions de NaNO_3 , NaCl , KNO_3 et KCl

Sur la Figure 122 est présentée l'évolution de la solubilité de la Portlandite dans des solutions salines de NaCl , NaNO_3 , KCl et KNO_3 . La solubilité de la Portlandite dans ces électrolytes augmente quand la concentration en anions augmente en solution. En prêtant attention aux barres d'erreurs on constate qu'il n'y a pas de différence marquante entre ces valeurs en fonction du sel alcalin utilisé. Cependant la solubilité de la portlandite est plus élevée pour les sels nitrés que pour les sels chlorés.

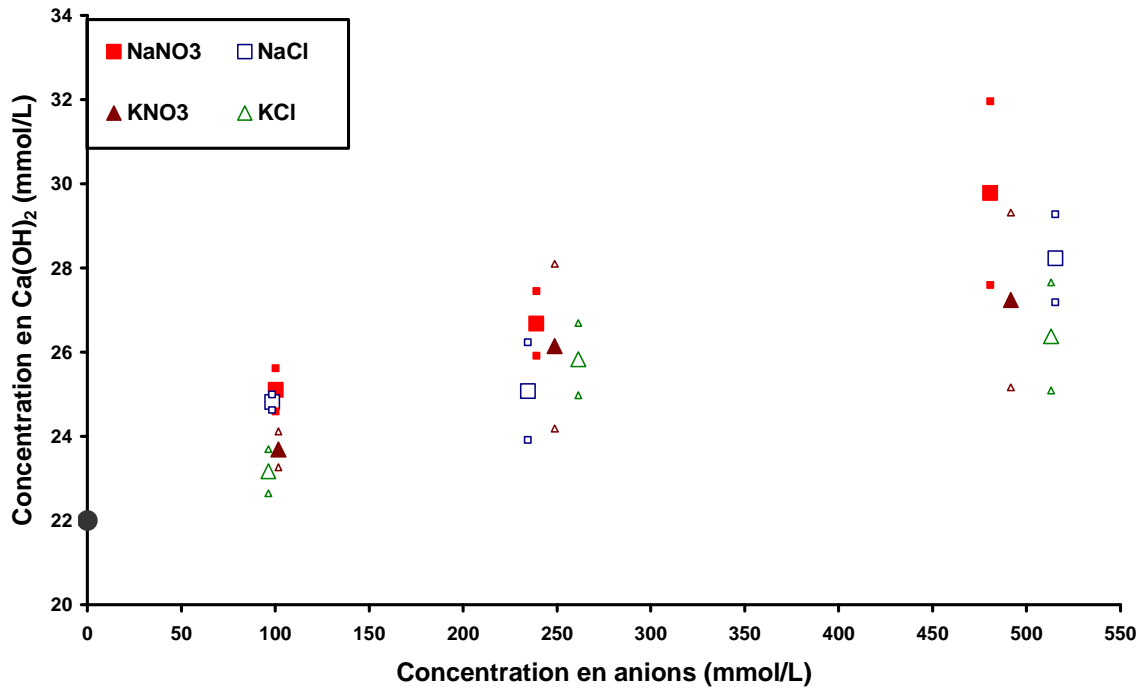


Figure 122 : Evolution de la solubilité de la portlandite dans des électrolytes de NaNO₃, de NaCl, de KNO₃ et de KCl en fonction de la concentration en anions de la solution saline.

Sur la Figure 123 sont tracées les valeurs du pH des solutions d'équilibre de la portlandite avec les électrolytes de NaCl, NaNO₃, KCl et KNO₃. Les valeurs de pH augmentent d'abord avec la concentration en anions dans la solution d'équilibre puis reste pratiquement constant. Par conséquent quand la concentration en anion augmente, l'activité de l'ion hydroxyde augmente et l'activité en ion calcium diminue. Sa variation en fonction de la concentration en anions calculée à partir du pH mesuré et du produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium⁹⁰ est portée sur la Figure 124.

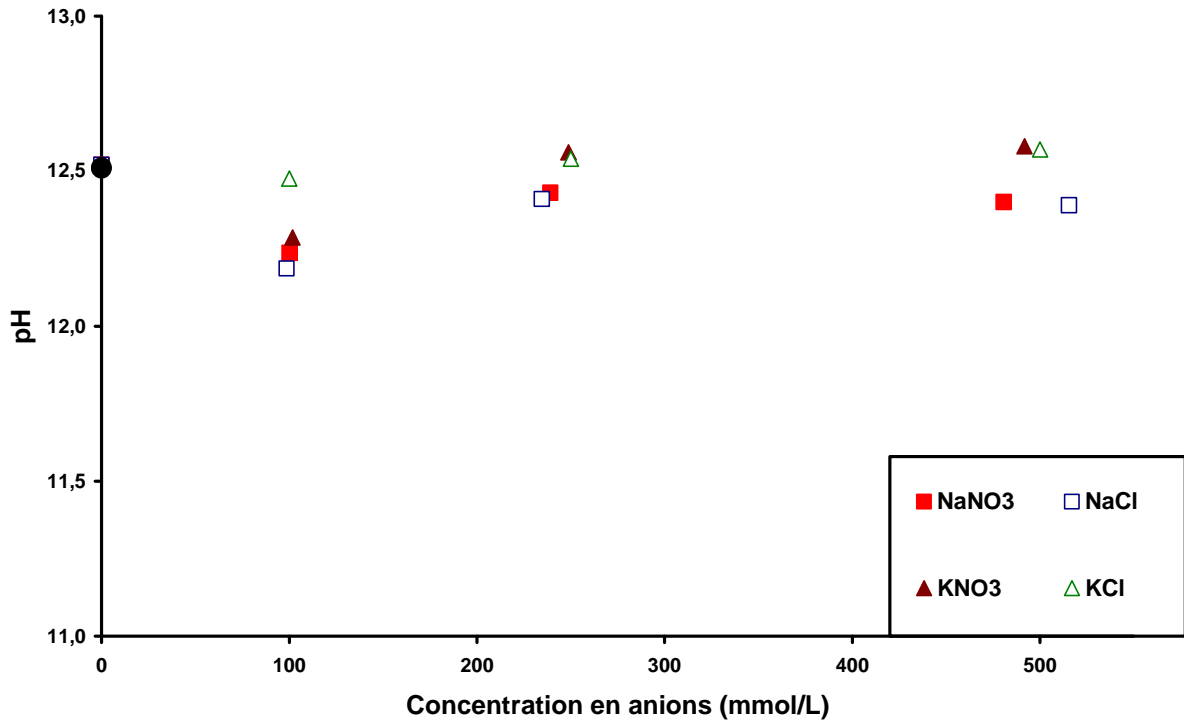


Figure 123 : Evolution du pH solution d'équilibre de la portlandite avec des électrolytes de NaNO₃, de NaCl, de KNO₃ et de KCl en fonction de la concentration en anions de la solution saline.

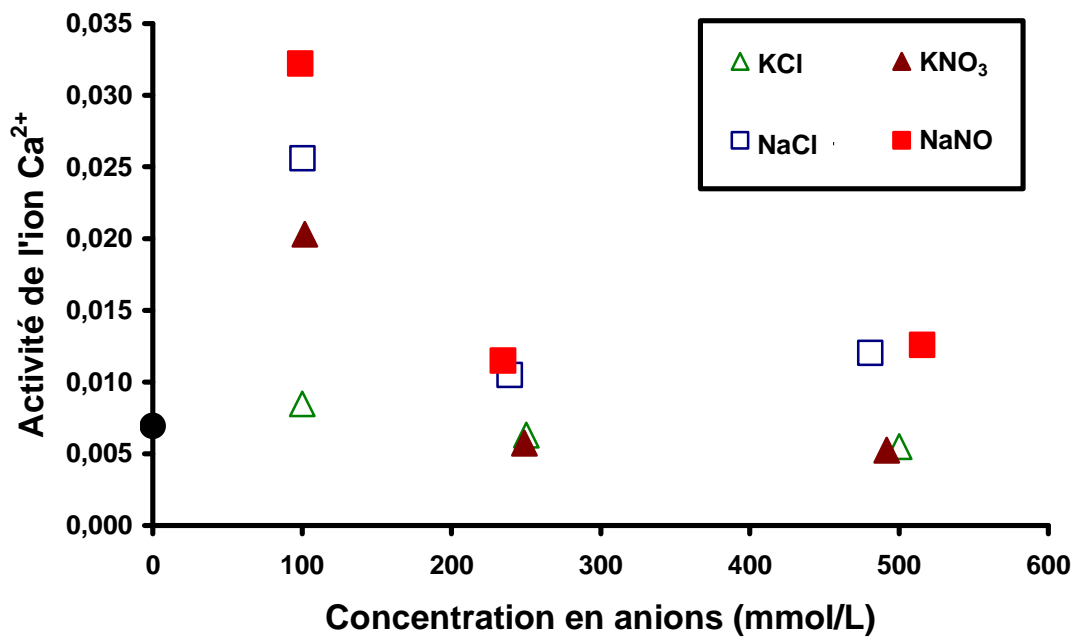


Figure 124 : Evolution de l'activité de l'ion Ca²⁺ dans les solutions d'équilibre de la portlandite avec des électrolytes de NaNO₃, de NaCl, de KNO₃ et de KCl en fonction de la concentration en anions de la solution saline.

b) Solubilité de la portlandite dans des solutions de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de CaCl_2 et CaBr_2

Sur la Figure 125 est tracée l'évolution de la solubilité de la portlandite dans des solutions de CaCl_2 , de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de CaBr_2 . La valeur de la solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans les solutions salines diminue. La solution dans laquelle a été placée la chaux contient déjà des ions calcium. Par ce phénomène la solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se voit partiellement réduite. C'est l'effet d'ion commun. En prêtant attention aux barres d'erreurs il n'y a pas de différence significative entre les valeurs de concentration en hydroxyde de calcium en solution en fonction du sel de calcium utilisé et de la quantité de d'anions en solution. En présence des sels utilisés et aux concentrations étudiées, la solubilité peut être considérée comme constante et égale à une valeur moyenne de 15 mmol/L.

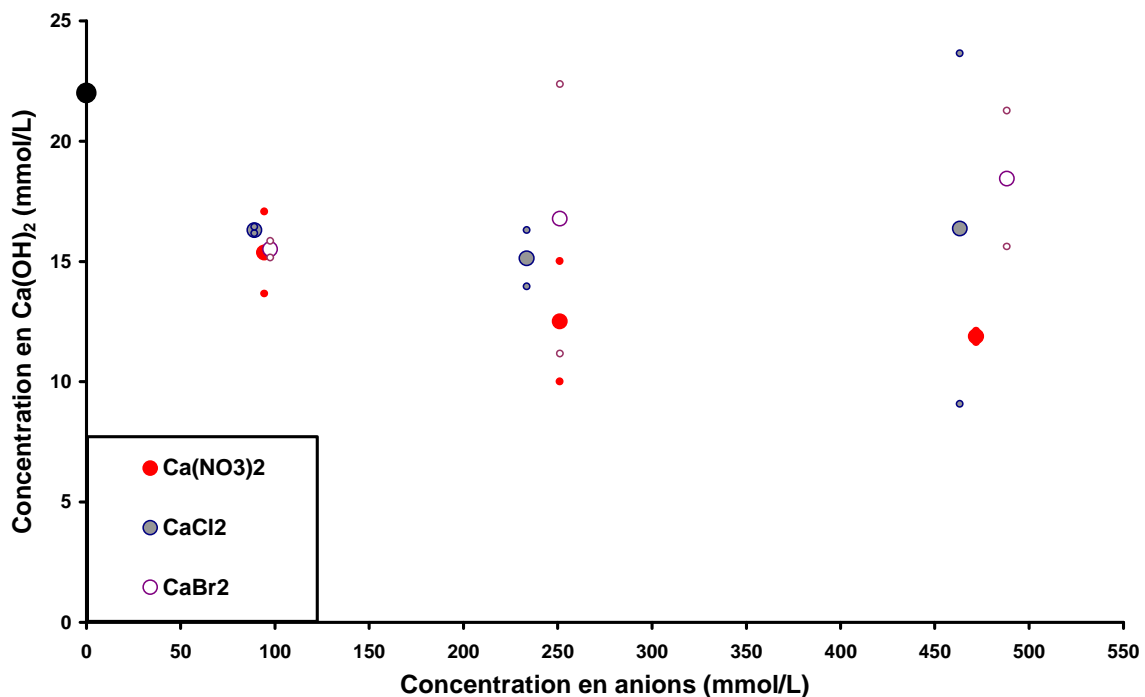


Figure 125 : Evolution de la solubilité de la portlandite dans des électrolytes de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, de CaCl_2 et de CaBr_2 en fonction de la concentration en anions de la solution saline.

Sur la Figure 126 sont tracées les valeurs du pH des solutions d'équilibre de la portlandite avec les électrolytes de CaCl_2 , de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ et de CaBr_2 . Les valeurs de pH diminuent quand la concentration en sel et donc en calcium augmente dans les solutions.

Ceci est dû à l'effet d'ion commun. De ce fait l'activité en calcium augmente (Figure 127).

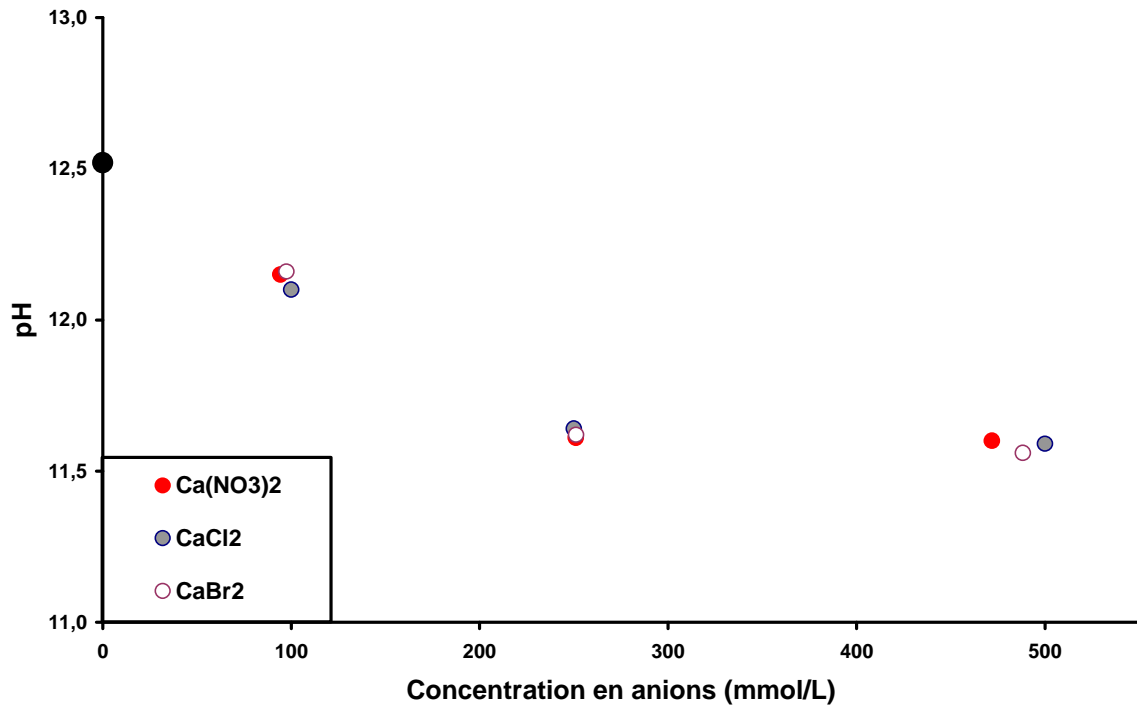


Figure 126 : Evolution du pH solution d'équilibre de la portlandite avec des électrolytes de Ca(NO₃)₂, de CaCl₂ et de CaBr₂ en fonction de la concentration en anions de la solution saline.

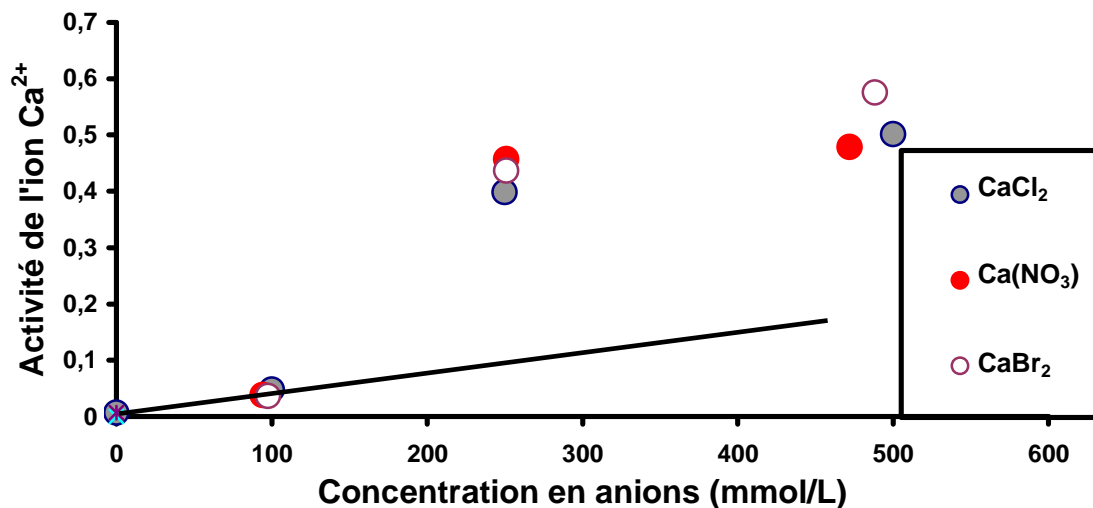


Figure 127 : Evolution de l'activité de l'ion Ca²⁺ dans les solutions d'équilibre de la portlandite avec des électrolytes de Ca(NO₃)₂, de CaCl₂ et de CaBr₂ en fonction de la concentration en anions de la solution saline.

IV.B Discussion

IV.B-1) Comportement des vitesses de croissance des C-S-H

a) Vitesse de croissance parallèle des C-S-H

Nous avons vu dans les chapitres I et III que la vitesse de croissance parallèle des C-S-H varie peu avec la nature et la concentration en sel. Néanmoins les valeurs de ce paramètre semblent globalement diminuer légèrement dans le cas des sels de calcium tandis que dans le cas des sels alcalins elles semblent globalement augmenter légèrement. C'est le même sens de variation que le pH des solutions salines saturées par rapport à la portlandite. Cependant, la faible variation de ce paramètre en regard de la forte variation de pH ne permet pas de mettre en évidence une corrélation claire compte tenu de la variation des mesures (Figure 128).

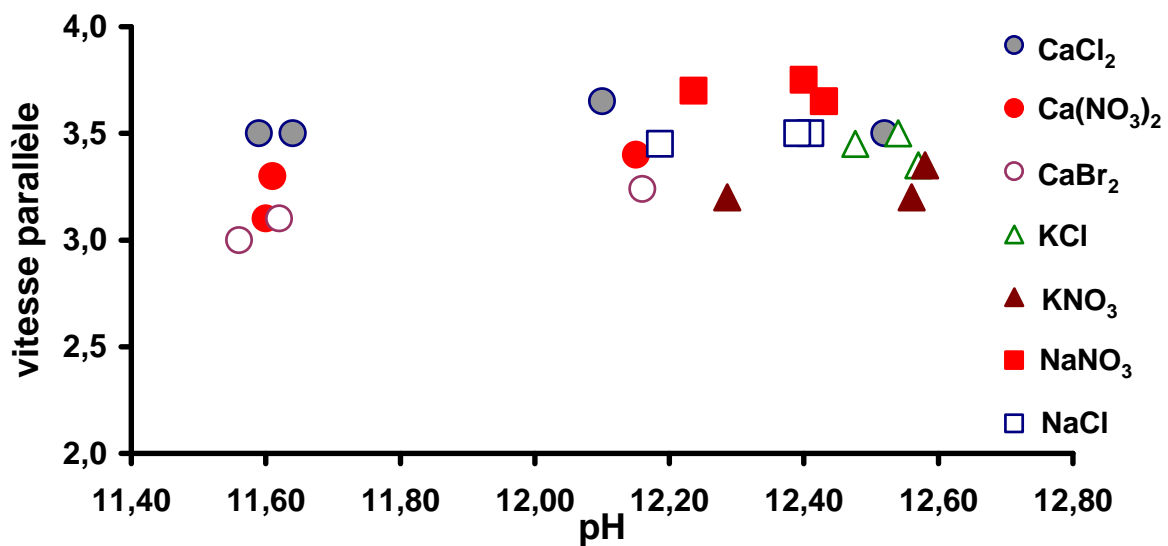


Figure 128 : Evolution de la vitesse parallèle en fonction du pH.

b) Vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H

La vitesse de croissance perpendiculaire augmente quand la concentration en sel des solutions d'hydratation augmente et ce quelque soit le sel utilisé. Dans tous les cas, cette augmentation induit une augmentation de la concentration en calcium en solution soit par augmentation de la solubilité de la portlandite, c'est le cas des sels alcalins, soit parce que l'on apporte des ions calcium en plus en solution, c'est le cas des sels de

calcium. Cependant cette augmentation de la concentration ne suffit pas expliquer la différence observée entre les différents anions (Figure 129). L'augmentation de la vitesse est plus marquée lors des hydratations en présence d'halogénures, alors que la concentration en calcium en solution n'est pas plus élevée.

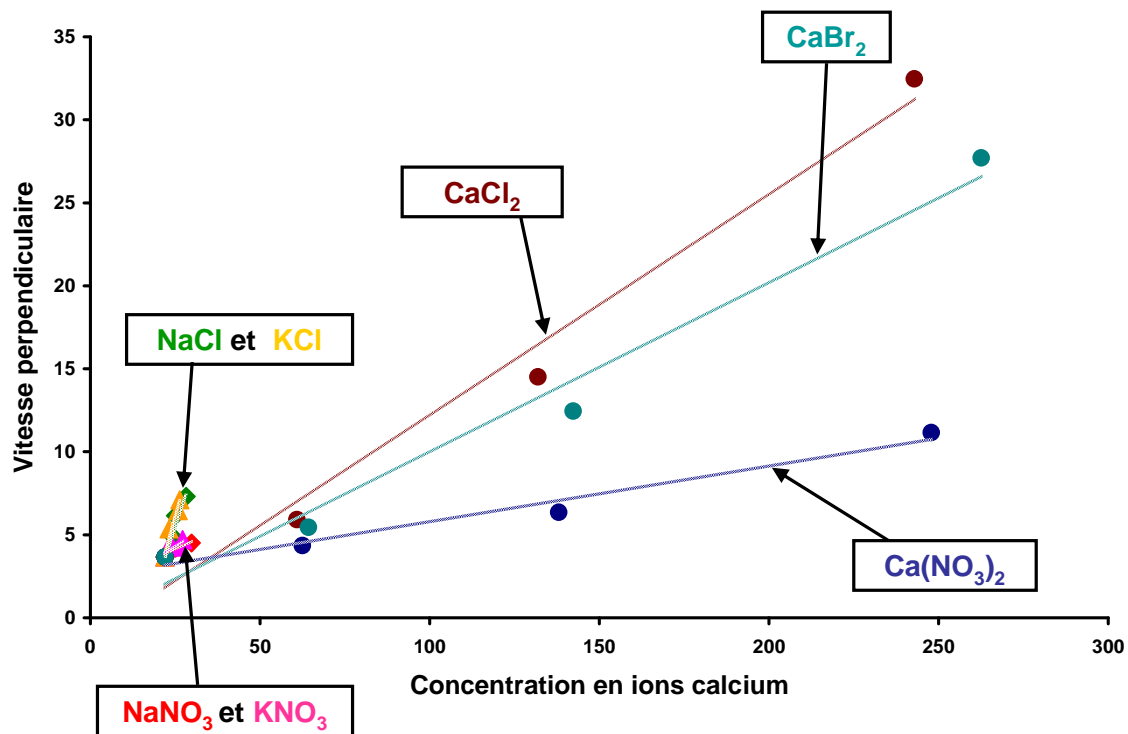


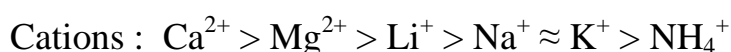
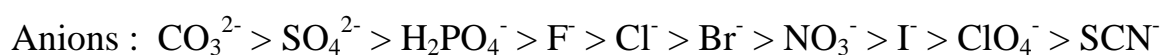
Figure 129 : Evolution de la vitesse perpendiculaire en fonction de la concentration en ions calcium au sein des solutions d'hydratation composées d'eau de chaux saturée contenant différentes quantité de NaNO₃, de NaCl, de KNO₃, de KCl, de Ca(NO₃)₂, de CaCl₂ ou de CaBr₂ (L/S = 0,5).

Bien que largement étudiée et admise, jusqu'à aujourd'hui, aucune théorie permettant d'expliquer la sélectivité et la hiérarchisation des ions en fonction de leurs effets sur l'hydratation du ciment Portland n'a pu être formulée. Les tentatives de Kondo et Daimon¹⁰⁶, de Murakami et Tanaka¹⁰⁷ et de Stadelmann et Wieker¹⁰⁸ d'expliquer respectivement le classement ionique par une corrélation entre leur ordre d'efficacité et la diffusivité des ions, le pH de la solution et/ou la solubilité de l'hydroxyde de calcium sont peu pertinentes. Ces théories ne sont valables que dans certains cas et ne permettent pas de fournir une explication à l'incohérence des autres cas.

Une explication serait peut être apportée par l'étude en cours au laboratoire par Plusquellec de l'adsorption des anions à la surface des C-S-H. Il montre que les anions ne

s'adsorbent sur la surface du C-S-H que par l'intermédiaire d'ions calcium. Par exemple dans une solution de CaCl_2 , c'est l'entité CaCl_2 qui s'adsorbe. Il en est de même pour les nitrates. En revanche dans le cas des bromures c'est l'entité CaBr^{+109} . Pour une concentration donnée en sel en solution, l'adsorption des anions varie du chlorure au nitrate puis bromure, mais en ce qui concerne le calcium, du fait de la différence de ratio X/Ca ou X est l'anion, il s'adsorbe plus de calcium dans le cas du chlorure que du bromure puis du nitrate, c'est-à-dire le même sens que pour la vitesse perpendiculaire. Celle-ci augmenterait donc avec la quantité de calcium adsorbé qui augmente bien sur avec la concentration en calcium en solution mais également avec la nature de l'anion.

Cette explication serait en cohérence avec l'ordre observé qui entre dans le cadre des Séries d'Hofmeister^{110,111,112,113}. Il a été constaté que la série lyotrope d'Hofmeister, qui ordonne les ions en fonction de leur capacité à influencer sur la réaction par laquelle les micelles d'une solution colloïdes hydrophobes s'agglomèrent en masses floconneuses (floculation), est analogue à celle déterminée dans cette étude qui classe les ions en fonction de leur capacité à accélérer l'hydratation. Selon ce classement, les ions ayant les effets accélérateurs les plus marqués sont ceux qui augmentent la floculation des particules colloïdales. Les ordres classiques des séries des anions et des cations sont les suivants¹¹⁴ :



En prenant l'exemple des halogénures, il est constaté, d'un premier abord, que cette série pourrait être liée à la taille de l'ion. En effet, plus l'anion est gros, moins il est efficace. Au cours d'autres études réalisées durant le siècle dernier, il a été constaté que les mêmes séries influent sur plus de 20 autres propriétés telles que la catalyse de réactions chimiques, la tension de surface ou encore la solubilité des gaz et des colloïdes. Tous ces effets sur ces propriétés sont regroupés sous le nom d'effets d'Hofmeister. Au cours de toutes ces expériences il a été constaté que les effets des anions sont plus marqués que ceux des cations¹¹⁵. De plus, dans le cas des protéines chargées positivement, en d'autres termes des protéines utilisées de telles manières que le pH en solution soit en

dessous de leur point isoélectrique, la hiérarchisation des ions était inversée^{116,117}. Tout ceci laisse à penser qu'il y aurait une origine commune aux effets d'Hofmeister^{118,119,120}.

Schwierz et al.¹²¹ ont mis en évidence que le fait qu'il existe des séries d'Hofmeister directes, partiellement inversées ou indirectes et que l'obtention d'un ordre ou d'un autre dépendait de la polarité de la surface et de sa charge. Sur la Figure 130 sont représentées les zones où les séries d'Hofmeister sont directes, partiellement inversées ou inversées en fonction de la charge et de la polarité de la surface. Pour une surface hydrophile chargée positivement la hiérarchisation des ions selon leurs effets suit les séries directes d'Hofmeister. Or au cours de l'hydratation du C₃S, la surface de croissance des C-S-H est hydrophile et chargée positivement. Par conséquent, l'obtention d'une série d'Hofmeister directe au cours de notre étude est une conséquence de la polarité et de la charge de la surface de croissance des C-S-H au cours de l'hydratation (Figure 131).

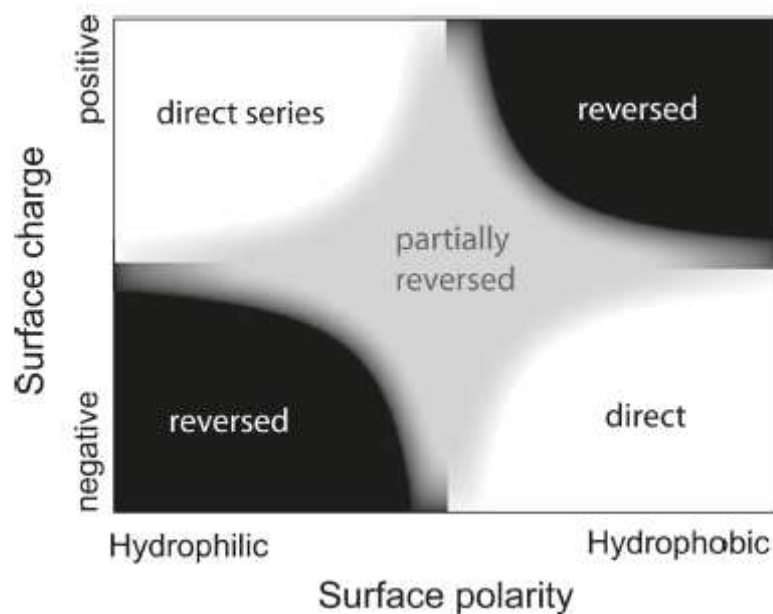


Figure 130 : Représentation schématisée des zones d'obtention de séries d'Hofmeister directes, partiellement inversées ou inversées en fonction de la polarité et de la charge de la surface (Fait à partir des résultats du modèle utilisé par Schwierz et al. conformément aux résultats expérimentaux obtenus sur les colloïdes)¹²² (données Schwierz, N.)¹²¹.

IV.C influence de la préhydratation

La préhydratation, que ce soit dans une solution de chaux avec ou sans sel induit des effets inattendus sur l'hydratation ultérieure comme l'apparition d'un temps d'induction, ou des vitesses de croissance légèrement différente de celles obtenues sans préhydratation. Ces effets sont vraisemblablement également liés à l'adsorption des ions pendant ou après la préhydratation. Nous allons discuter dans la suite les deux principaux cas observés.

a) Adsorption de CaCl_2 à la surface des C-S-H

Après la préhydratation de C_3S dans une solution d'hydroxyde de calcium à 11 mmol/L contenant 250 mmol/L de CaCl_2 , on obtient par la simulation une vitesse de croissance perpendiculaire de 6,6 dans une solution de chaux saturée (au lieu de 3,5 sans préhydratation) qui serait équivalente, d'après la Figure 116, à une hydratation dans une solution de 85 mmol/L en ions chlorures. D'après les travaux de Plusquellec, une telle concentration est en équilibre avec une quantité de chlorure adsorbée correspondant à un rapport Cl/Si du C-S-H égal à 0,04, et correspond à la désorption de 21 μmol de Cl^- pour 1,125 mmol de C-S-H formés lors de la préhydratation de 0,5 g de C_3S , (cf. paragraphe II.A) soit un rapport initial Cl/Si avant hydratation de 0,06 ce qui peut effectivement être largement atteint lors de la préhydratation dans une solution à 250 mmol/L de chlorure de calcium (le Cl/Si équilibre mesuré est de 0,2)¹⁰⁹.

b) Cas des sels alcalins

Contrairement au cas du chlorure de calcium, la préhydratation dans des solutions de sels alcalins conduit à une diminution de la vitesse de croissance perpendiculaire des C-S-H. L'étude de l'interaction de C-S-H avec les sels alcalins menée par Plusquellec montre un remplacement partiel des ions calcium de la surface du C-S-H par les cations alcalins. Une fois le C-S-H remis en contact avec la solution saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium, les alcalins sont relargués en solution et du fait de la saturation par rapport à la portlandite, le pH doit augmenter et la concentration en calcium doit diminuer. Sur la Figure 131 sont tracées les variations de la concentration en ions calcium

en fonction de la concentration en KOH ou NaOH introduite en solution et calculées à l'aide du logiciel PHREEQC.

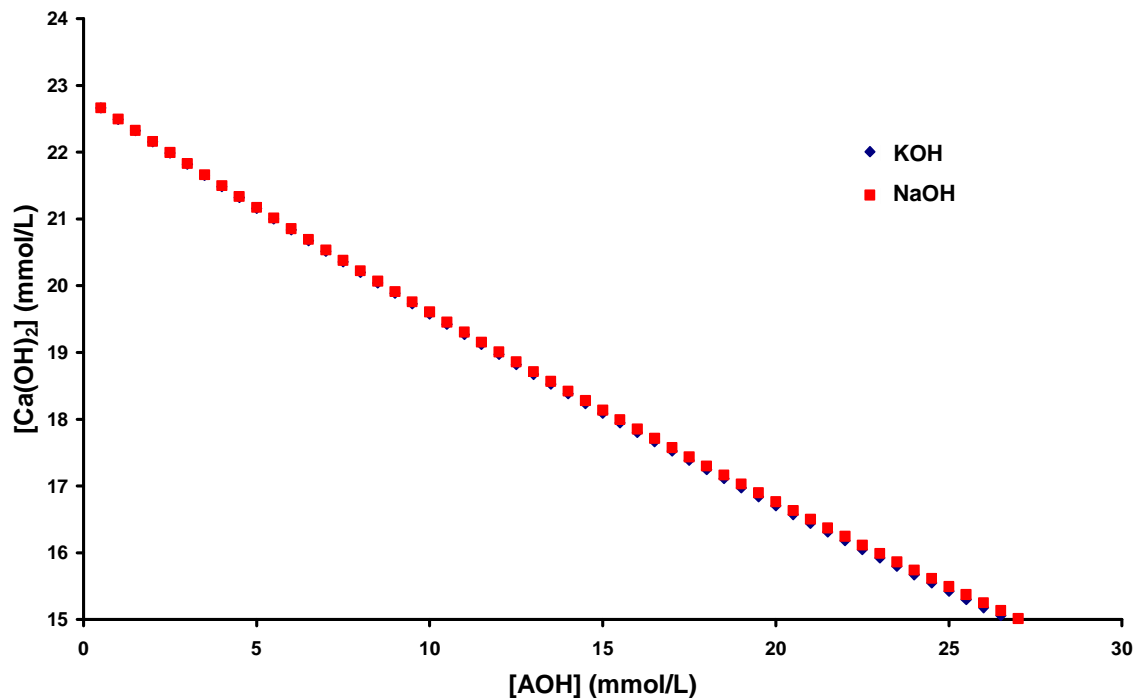


Figure 131 : Variations de la concentration en hydroxyde de calcium en fonction de la concentration en KOH ou en NaOH introduite en solution et calculées à l'aide du logiciel PHREEQC.

En considérant cette hypothèse, déterminons les valeurs de concentration en hydroxyde de sodium ou en hydroxyde de potassium nécessaire en solution pour engendrer les diminutions des valeurs de la vitesse perpendiculaire observées. Pour cela à partir des vitesses de croissance des C-S-H déterminées lors des simulations des courbes d'avancement présentées au paragraphe II.B et de la Figure 121, la concentration en hydroxyde de calcium en solution a été calculée. Puis à l'aide de la Figure 131, nous avons déterminé les concentrations en [KOH] ou [NaOH] correspondantes. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 10.

NaNO ₃	V _{perp}	[Ca(OH) ₂] (mmol/L)	[NaOH] (mmol/L)	nC-S-H produits au cours de la préhydratation (μmol)	A/Si du C-S-H après préhydratation
0 mmol/L	3,65	22,0	0,0	55	-
100 mmol/L	3,20	21,5	4,0	86	0,02
250 mmol/L	2,15	20,9	5,9	149	0,02
500 mmol/L	2,30	19,3	10,7	197	0,03
NaCl	V _{perp}	[Ca(OH) ₂] (mmol/L)	[NaOH] (mmol/L)	nC-S-H produits au cours de la préhydratation (μmol)	A/Si du C-S-H après préhydratation
0 mmol/L	3,65	22,0	0,0	55	-
100 mmol/L	3,50	21,7	3,2	84	0,02
250 mmol/L	2,85	21,1	5,1	107	0,02
500 mmol/L	2,20	17,5	17,4	175	0,05
KNO ₃	V _{perp}	[Ca(OH) ₂] (mmol/L)	[KOH] (mmol/L)	nC-S-H produits au cours de la préhydratation (μmol)	A/Si du C-S-H après préhydratation
0 mmol/L	3,65	22,0	0,0	55	-
100 mmol/L	3,20	21,5	4,0	73	0,03
250 mmol/L	2,45	21,1	5,1	102	0,03
500 mmol/L	2,35	20,0	9,0	167	0,03
KCl	V _{perp}	[Ca(OH) ₂] (mmol/L)	[KOH] (mmol/L)	nC-S-H produits au cours de la préhydratation (μmol)	A/Si du C-S-H après préhydratation
0 mmol/L	3,65	22,0	0,0	55	-
100 mmol/L	2,80	21,1	5,1	136	0,02
250 mmol/L	2,60	20,9	5,9	161	0,02
500 mmol/L	2,50	17,6	17,4	173	0,05

Tableau 10 : Valeurs des vitesses de croissance perpendiculaire déterminées lors des simulations des courbes d'avancement, des concentrations en hydroxyde de calcium correspondantes déterminées à l'aide de la Figure 121 et valeurs des concentrations en KOH ou NaOH pour obtenir ces concentrations en calcium estimées à l'aide de la Figure 131.

Nous avons ensuite calculé la quantité d'alcalin qui doit être adsorbée sur les C-S-H formés pendant la préhydratation, exprimée en rapport A/Si où A est Na ou K, pour obtenir de telles concentrations en solution après désorption en présence d'hydroxyde de calcium. Ces valeurs sont également rapportées dans le Tableau 10. Les valeurs obtenues sont tout à fait cohérentes avec les quantités adsorbées dans des conditions similaires¹²³, ce qui rend raisonnable l'explication avancée.

Conclusion

Nous avons essayé d'aborder dans ce travail, d'une manière originale, le problème très étudié et très controversé de la réactivité du silicate tricalcique dans le ciment Portland. S'il est aujourd'hui généralement admis qu'il s'agit d'un processus de dissolution/précipitation, les différentes étapes cinétiques limitantes à l'origine de l'évolution temporelle particulière de l'hydratation avec sa « période initiale », sa « période dormante » et sa « période accélérée » et sa période « décélérée » sont toujours très largement débattues. Leur identification et celle des paramètres qui peuvent influencer sur leur déroulement sont pourtant essentielles pour espérer agir sur l'avancement de l'hydratation. La stratégie que nous avons adoptée a donc consisté à étudier séparément chaque processus : la dissolution, la germination et la croissance, en évaluant l'influence des contraintes chimiques qui sont ou peuvent être imposées durant l'hydratation du ciment.

En ce qui concerne la dissolution, celle de l'alite comme celle du C_3S pur, est rapide dans l'eau pure ; la vitesse diminue avec l'écart à l'équilibre et on observe une adsorption sur la surface de l'alite de l'aluminium libéré par la dissolution. Dans les conditions de l'expérience, cette adsorption ne semble pas jouer significativement sur la vitesse de dissolution de l'alite. Ceci reste vrai pour les dissolutions de C_3S en présence de faibles concentrations en aluminates de calcium en solution que nous avons utilisées pour mimer les ions libérés par l'aluminate tricalcique du ciment dans les premiers instants de l'hydratation. La dissolution de l'alite et du C_3S n'est alors affectée que par la variation de l'écart à l'équilibre de solubilité que cela induit. En revanche, dans les systèmes étudiés, à partir d'une centaine de $\mu\text{mol/L}$ en ions aluminates la vitesse de dissolution diminue d'autant plus que la concentration en ions aluminates augmente, pour un même degré de sous saturation par rapport au C_3S .

En ce qui concerne la germination et la croissance, nous nous sommes plus particulièrement intéressés, d'une part, à l'effet de la présence d'aluminate en solution, et d'autre part, à l'effet de sels inorganiques connus pour être accélérateurs de l'hydratation. La présence d'aluminium ne modifie pas la germination initiale des C-S-H mais semble participer directement à l'origine de la période dormante du ciment. C'est la raison pour laquelle celle-ci n'existe pas dans le cas du C_3S pur, contrairement à l'alite et au ciment.

On observe en suspension diluée, un plateau de concentration en calcium correspondant à une très faible vitesse d'hydratation qui est d'autant plus long que la concentration initiale en aluminium en solution, probablement sous forme d'aluminates, est élevée. La durée de ce plateau est directement liée à la durée de la disparition de l'aluminium en solution que nous avons interprétée comme étant liée à l'adsorption des ions aluminates sur/dans les C-S-H formés lors de la germination. Cette adsorption bloquerait la croissance des C-S-H ce qui ralentirait le processus.

L'hydratation du C_3S dans des solutions salines conduit à former pendant la germination initiale d'autant plus de C-S-H que la solution est concentrée et plus particulièrement dans le cas des sels de calcium. La simulation de la croissance de ces germes à l'aide du modèle d'agrégation développé au laboratoire tend à montrer que la morphologie des germes doit également être modifiée. Chaque germe doit contenir plus de matière en occupant moins de surface. Cela suggère un développement plus aciculaire, perpendiculairement à la surface des grains de C_3S . Il conviendrait de vérifier cette tendance par des observations en microscopie électronique par exemple. La simulation de l'ensemble de la courbe d'avancement de l'hydratation observée dans les solutions de sels de nitrates et d'halogénures de calcium, sodium et potassium à l'aide du même modèle confirme l'anisotropie au cours de la croissance des germes. C'est la vitesse de croissance des C-S-H perpendiculairement à la surface des grains qui est la plus affectée. Elle augmente avec la concentration et très significativement dans le cas des sels de calcium. A concentration égale, l'effet est très dépendant de la nature de l'anion. Il est plus important pour les chlorures que pour les bromures et pour les bromures que pour les nitrates.

Ce comportement est à rapprocher des séries d'Hofmeister. Les résultats d'une étude en cours au laboratoire sur l'adsorption d'anions sur la surface des C-S-H suggèrent que l'exaltation de l'agrégation des particules de C-S-H perpendiculairement à la surface est directement liée à la quantité d'ions calcium adsorbés. L'étude systématique de l'adsorption du calcium en présence de différents anions devrait permettre de vérifier ou infirmer cette hypothèse.

Annexes

Matériels Utilisés

I. Les techniques expérimentales :

Annexe 1 : La microcalorimétrie isotherme (TAM AIR 3115)

La microcalorimétrie isotherme permet de mesurer le flux de chaleur dégagé par les réactions ayant lieu au cours de l'hydratation du C_3S en fonction du temps. Le microcalorimètre utilisé pour réaliser des suivis calorimétriques à 25°C est le Thermometric TAM AIR 3115. Ce calorimètre permet de réaliser simultanément 8 expériences. Chaque emplacement contient une cellule d'analyse et une cellule de référence.

Les échantillons pour ces expériences ont été préparés hors du calorimètre dans des flacons en plastique de hauteur 37 mm et le diamètre 22 mm. Dans chaque cas, le solide et la solution ont été malaxés directement dans le tube de plastique à l'aide d'un moteur muni d'une pale tournant à 2700 tr/min pendant 2 minutes (1 g de solide pour 0,5 g de solution – $L/S = 0,5$). Chaque ingrédient a été préalablement équilibré à la température du calorimètre. Après mélange, le flacon en plastique est placé dans la cellule d'analyse dans l'enceinte du calorimètre. Les références utilisées avaient les mêmes capacités calorifiques massiques. Pour un rapport $L/S = 0,5$ ceci implique que le tube en plastique introduit dans la cellule de référence doit contenir 691 μL d'eau.

Annexe 2 : La conductimétrie électrique

La conductivité électrique s'écrit :

$$\sigma = \Sigma \cdot \lambda \cdot c$$

avec :

c , correspondant à la concentration des espèces en $mol.m^{-3}$

λ , correspondant à la conductivité molaire ionique des espèces en $S.m^2.mol^{-1}$

σ , correspondant à la valeur de conductivité électrique de la solution en $S.m^{-1}$

Dans le cas d'une suspension de C_3S , les concentrations en solution sont directement liées au processus de dissolution-précipitation qui s'accompagne de la variation en solution d'ions hydroxydes, silicates et calcium. La conductivité électrique de la solution s'écrit de la façon suivante :

$$\sigma = [Ca^{2+}] \cdot \lambda_{Ca^{2+}} + [OH^-] \cdot \lambda_{OH^-} + [H_2SiO_4^{2-}] \cdot \lambda_{H_2SiO_4^{2-}}$$

La concentration en ions silicates décroît très rapidement et devient très vite négligeable devant la concentration en hydroxyde de calcium en solution. La conductivité électrique de la solution peut s'écrire :

$$\sigma = [Ca^{2+}] \cdot (\lambda_{Ca^{2+}} + 2\lambda_{OH^-})$$

Sur la Figure 132 est tracée l'évolution de la conductivité électrique en fonction de la concentration en ion Ca^{2+} à une température de $21\text{ }^\circ C^{14}$. Cette évolution est linéaire et permet d'obtenir une relation empirique entre la conductivité électrique de la solution et la concentration en ions calcium.

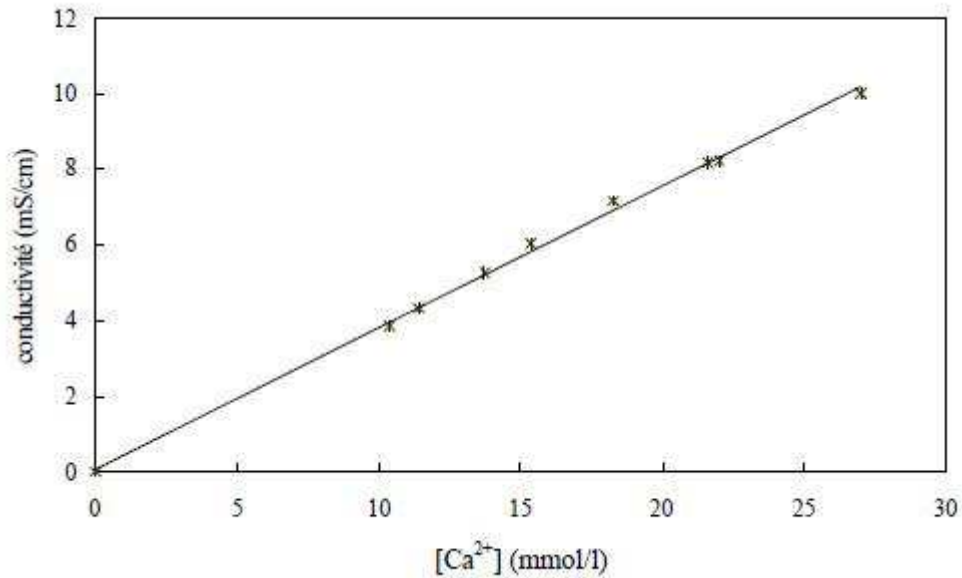


Figure 132 : Mesure expérimentale à 21°C de la conductivité électrique en fonction de la concentration en ions de calcium pour différentes solutions d'hydroxyde de calcium¹⁴.

Par conséquent, cette technique nous permet de suivre la concentration en hydroxyde de calcium libérée en solution résultant de la dissolution du C_3S et de la précipitation des C-S-H au cours de l'hydratation de la phase anhydre. Elle nous permet donc de suivre l'hydratation de l'alite et/ou du C_3S jusqu'à la précipitation de la Portlandite.

Dans cette étude, l'hydratation est suivie en suspension diluée de façon continue. Les expériences sont réalisées dans une cellule à double paroi qui assure la thermorégulation de la solution à 25 °C et sous flux d'azote pour éviter la carbonatation. L'agitation de la suspension est assurée par un barreau aimanté.

Annexe 3 : La spectrométrie d'émission atomique à plasma.

Le spectromètre utilisé est un ICP-OES (Induction Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometer). C'est un modèle VISTA Pro commercialisé par Varian. Celui-ci est équipé d'un réseau analyseur et d'un détecteur qui permettent d'observer simultanément toutes les longueurs d'ondes émises et ainsi de doser simultanément plusieurs éléments. Il est utilisé ici pour doser les ions présents dans la solution interstitielle des suspensions de C₃S ou d'alite étudiées, tels que les éléments Ca, Al, Si, Na, K,...

La solution à analyser est isolée par prélèvement de la suspension suivi d'une filtration sous vide à l'aide d'un filtre milipore 0,1 µm. La solution obtenue est acidifiée avec 0,2 mL de HCl (6,2 mol/L) pour 4,8 mL de solution afin de bloquer la réaction de précipitation des hydrates et d'éviter la carbonatation. Ensuite, la solution acidifiée est aspirée à l'aide d'une pompe péristaltique et acheminée vers une chambre de nébulisation où l'aérosol formé est envoyé vers un plasma. L'aérosol subit différentes étapes de décomposition, d'atomisation et d'ionisation amenant à une excitation des éléments présents. Ces éléments ainsi excités, émettent une radiation électromagnétique dans le domaine de l'UV-Visible pour se désexciter. Cette radiation est caractéristique de l'élément et son intensité proportionnelle à la concentration sera récupérée par un détecteur optique. Les limites de détection des éléments varient selon leur nature et peuvent descendre jusqu'à la µmol/L.

Le laboratoire a mis en place une cellule d'hydratation couplée au spectromètre (Figure 133), permettant de suivre en continu la concentration de presque tous les éléments présents en solution d'une suspension. La cellule est fermée de façon hermétique et balayée par un courant de gaz inerte pour prévenir la carbonatation de la solution. L'agitation, quant à elle, est assurée par une hélice fixée au centre de la cellule et reliée à un moteur à vitesse variable. La solution de la suspension est aspirée à travers un filtre de porosité 0,1 µm à l'aide de la pompe péristaltique. Cette solution est ensuite nébulisée et une infime partie est dirigée vers la torche tandis que le reste est réintroduit dans la cellule afin de ne pas modifier le rapport L/S durant l'exécution de l'expérience. Ce montage a l'intérêt de pouvoir réaliser des mesures toutes les 10 secondes.

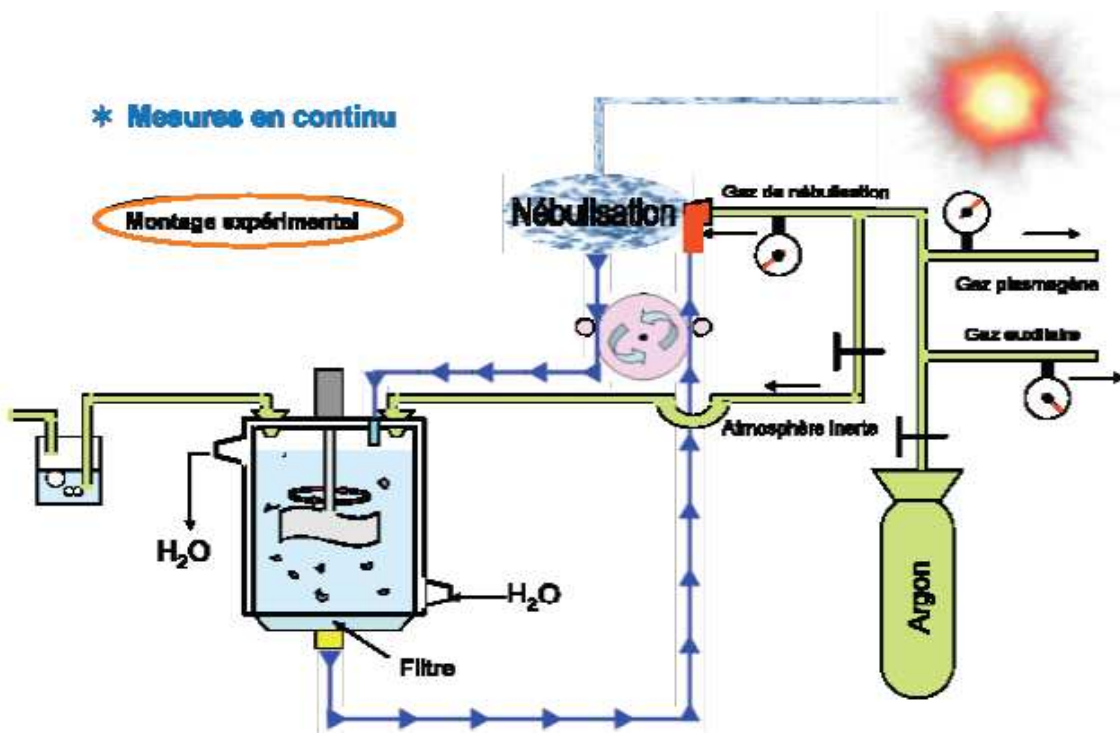


Figure 133 : Schéma du procédé mis en place pour réaliser le suivi ionique des ions en solution au cours de l'hydratation en suspension diluée de ciment à l'aide d'un ICP-OES¹²⁴.

II. Les phases solides anhydres et hydratées :

Annexe 4 : Les différentes phases anhydres et hydratées utilisés

Les phases anhydres :

Au cours de cette étude trois différents silicates tricalciques ont été utilisés. Deux silicates tricalciques purs de système triclinique nommés ici C₃S-1 et C₃S-2 et un polymorphe monoclinique, l'alite. L'alite a été synthétisée à partir de chaux, de silice et d'une quantité d'alumine telle que l'on ait une proportion molaire en aluminium de 2,2 %.

Les distributions granulométriques des différents silicates tricalciques ont été obtenues par diffusion de la lumière dans l'éthanol (Figure 134). Le granulomètre utilisé pour effectuer ces mesures est un Mastersizer 2000 provenant de chez Malvern Instruments.

En considérant que la densité de particules est homogène par rapport à la taille et que les particules sont sphériques, il est possible de calculer la surface spécifique noté S_{sp} en partant de la distribution en appliquant la formule :

$$S_{sp} = 6 / (\rho \cdot D_{[3,2]})$$

où ρ est la densité des particules de C₃S en g/cm³ et $D_{[3,2]}$ le diamètre moyen des particules calculé par rapport à la surface en μm . La densité du C₃S vaut 3,21 g/cm³ (Tableau 11).

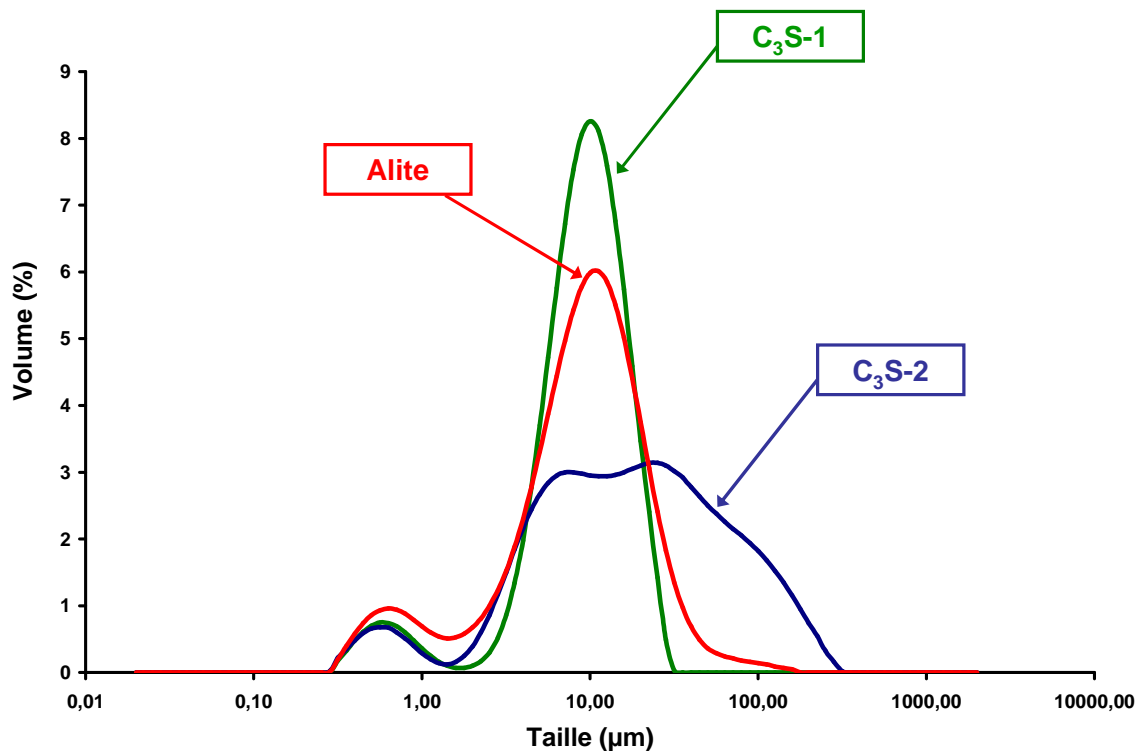


Figure 134 : Distributions granulométriques des silicates tricalciques anhydres utilisés dans cette étude.

	Systèmes	$D_{[4,3]}$ (μm)	$D_{[3,2]}$ (μm)	S_{sp} (m^2/g)
C₃S-1	Triclinique	10,74	4,78	0,39
C₃S-2	Triclinique	37,50	5,55	0,34
Alite	Monoclinique	12,90	3,96	0,47

Tableau 11 : Systèmes réticulaires, tailles moyennes des grains calculées par rapport au volume ($D_{[4,3]}$) et par rapport à la surface ($D_{[3,2]}$) et surfaces spécifiques des différents silicates tricalcique utilisés dans cette étude.

Les sels de calcium et les sels alcalins sont des poudres commerciales pures (pureté $\geq 99\%$). Avant leur utilisation, les sels sont placés à l'étuve durant au moins 12 heures et refroidis sous vide dans un dessiccateur contenant du desséchant de type gel de silice ou de la chaux sodé. Cette opération permet l'évaporation de l'eau présente dans les sels du fait de l'humidité ambiante et permet ainsi de minimiser les erreurs faites lors des pesées.

Les phases hydratées :

Dans cette étude nous avons également utilisé des hydrosilicates de calcium (C-S-H) et des hydroaluminosilicates de calcium (C-A-S-H).

Les C-S-H ont été synthétisés à partir d'eau décarbonatée, d'une quantité adéquate de chaux fraîchement décarbonatée et de silice fine à un rapport Liquide sur Solide (L/S) de 50. La silice a été fournie par Rhodia et la chaux a été obtenue en chauffant à 1000 °C du carbonate de calcium durant au moins 12 heures. L'eau a été portée à ébullition puis refroidie sous atmosphère d'azote pour éviter la carbonatation.

Pour obtenir les C-A-S-H, des C-S-H préalablement synthétisés ont été équilibrés avec une solution d'aluminate de calcium. La solution d'aluminate de calcium a été préparée en hydratant 0,5 g d'aluminate tricalcique dans 500 mL d'eau. Après 11 jours cette suspension est filtrée sous vide et le filtrat est titré par ICP-OES. Les concentrations en ions calcium et ions aluminates déterminées étaient respectivement 5,5 mmol/L et 3,5 mmol/L. Puis 40 mg de C-S-H sont introduits dans cette solution et placés sous agitation durant 12 heures. Enfin la suspension est filtrée et les C-A-S-H rincés avec de l'éthanol et séchés sous vide.

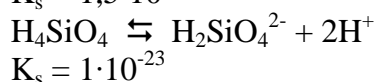
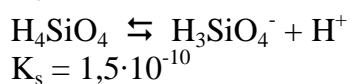
Données Expérimentales

Annexe 5 : Concentrations et activités des espèces ioniques : Détermination du degré de sous saturation par rapport au C₃S (L/S = 10 000 et 20 000).

Les expériences de dissolution de C₃S dans des solutions d'hydroxyde de calcium en présence et en absence d'ions aluminates ont été réalisées pour des rapports L/S de 10 000 et 20 000.

L/S=10 000	[Ca] (mmol/L)	[Si] (mmol/L)	[Al] (mmol/L)	(Ca ²⁺)	(OH ⁻)	(H ₄ SiO ₄)	Pi	ln(Pi)	ln(Pi/Ks)	σC ₃ S	Vdiss C ₃ S (μmol.m ⁻² .s ⁻¹)
H ₂ O	0,190	0,0902	0,000	1,70E-04	2,97E-04	1,64E-05	5,46E-38	-85,8	-35,1	5,7E-16	-60
Ca-10	0,363	0,1054	0,000	3,11E-04	6,03E-04	1,03E-05	1,48E-35	-80,2	-29,5	1,5E-13	-52
Al-5	0,280	0,0861	0,010	2,45E-04	4,58E-04	1,08E-05	1,45E-36	-82,5	-31,8	1,5E-14	-42
Al-110	0,589	0,0989	0,118	4,84E-04	9,16E-04	1,49E-06	9,99E-35	-78,3	-27,6	1,0E-12	-42
Al-230	1,012	0,0662	0,248	7,83E-04	1,59E-03	2,53E-06	1,97E-32	-73,0	-22,3	2,1E-10	-22
Al-500	1,758	0,0311	0,510	1,26E-03	2,70E-03	6,93E-07	5,30E-31	-69,7	-19,0	5,5E-09	-5
H ₂ O	0,270	0,0899	0,000	2,36E-04	4,44E-04	1,16E-05	1,17E-36	-82,7	-32,0	1,2E-14	-55
Ca-2,5mM	2,665	0,0584	0,000	1,76E-03	4,66E-03	7,35E-07	4,13E-29	-65,4	-14,7	4,3E-07	-27
Ca-5,5mM	5,593	0,0313	0,000	3,12E-03	9,33E-03	1,83E-07	3,66E-27	-60,9	-10,2	3,8E-05	-10
Ca-8,5mM	8,492	0,0194	0,000	4,21E-03	1,36E-02	7,27E-08	3,45E-26	-58,6	-7,9	3,6E-04	-5
Ca-11mM	10,452	0,0140	0,000	4,85E-03	1,64E-02	4,18E-08	9,28E-26	-57,6	-6,9	9,7E-04	-2
L/S=20 000	[Ca] (mmol/L)	[Si] (mmol/L)	[Al] (mmol/L)	(Ca ²⁺)	(OH ⁻)	(H ₄ SiO ₄)	Pi	ln(Pi)	ln(Pi/Ks)	σC ₃ S	Vdiss C ₃ S (μmol.m ⁻² .s ⁻¹)
H ₂ O	0,206	0,068	0,000	1,83E-04	3,43E-04	1,10E-05	1,10E-37	-85,1	-34,4	1,1E-15	-64
Al-70	0,362	0,054	0,066	3,10E-04	5,83E-04	5,40E-06	6,33E-36	-81,0	-30,3	6,6E-14	-44
Al-110	0,455	0,053	0,100	3,83E-04	7,26E-04	4,31E-06	3,56E-35	-79,3	-28,6	3,7E-13	-39

Tableau 12 répertorie les données nécessaires au calcul du degré de sous saturation par rapport au C₃S. A l'aide du logiciel PHREEQC et des concentrations en ions calcium, silicates et aluminates dans les solutions de dissolutions les activités des ions Ca²⁺, OH⁻ et H₄SiO₄ ont été déterminées. Les degrés de sous saturation du C₃S ont été calculés à partir des équilibres suivants :



<i>L/S=10 000</i>	[Ca] (mmol/L)	[Si] (mmol/L)	[Al] (mmol/L)	(Ca ²⁺)	(OH ⁻)	(H ₄ SiO ₄)	Pi	ln(Pi)	ln(Pi/Ks)	σC ₃ S	Vdiss C ₃ S (μmol.m ⁻² .s ⁻¹)
H ₂ O	0,190	0,0902	0,000	1,70E-04	2,97E-04	1,64E-05	5,46E-38	-85,8	-35,1	5,7E-16	-60
Ca-10	0,363	0,1054	0,000	3,11E-04	6,03E-04	1,03E-05	1,48E-35	-80,2	-29,5	1,5E-13	-52
Al-5	0,280	0,0861	0,010	2,45E-04	4,58E-04	1,08E-05	1,45E-36	-82,5	-31,8	1,5E-14	-42
Al-110	0,589	0,0989	0,118	4,84E-04	9,16E-04	1,49E-06	9,99E-35	-78,3	-27,6	1,0E-12	-42
Al-230	1,012	0,0662	0,248	7,83E-04	1,59E-03	2,53E-06	1,97E-32	-73,0	-22,3	2,1E-10	-22
Al-500	1,758	0,0311	0,510	1,26E-03	2,70E-03	6,93E-07	5,30E-31	-69,7	-19,0	5,5E-09	-5
H ₂ O	0,270	0,0899	0,000	2,36E-04	4,44E-04	1,16E-05	1,17E-36	-82,7	-32,0	1,2E-14	-55
Ca-2,5mM	2,665	0,0584	0,000	1,76E-03	4,66E-03	7,35E-07	4,13E-29	-65,4	-14,7	4,3E-07	-27
Ca-5,5mM	5,593	0,0313	0,000	3,12E-03	9,33E-03	1,83E-07	3,66E-27	-60,9	-10,2	3,8E-05	-10
Ca-8,5mM	8,492	0,0194	0,000	4,21E-03	1,36E-02	7,27E-08	3,45E-26	-58,6	-7,9	3,6E-04	-5
Ca-11mM	10,452	0,0140	0,000	4,85E-03	1,64E-02	4,18E-08	9,28E-26	-57,6	-6,9	9,7E-04	-2
<i>L/S=20 000</i>	[Ca] (mmol/L)	[Si] (mmol/L)	[Al] (mmol/L)	(Ca ²⁺)	(OH ⁻)	(H ₄ SiO ₄)	Pi	ln(Pi)	ln(Pi/Ks)	σC ₃ S	Vdiss C ₃ S (μmol.m ⁻² .s ⁻¹)
H ₂ O	0,206	0,068	0,000	1,83E-04	3,43E-04	1,10E-05	1,10E-37	-85,1	-34,4	1,1E-15	-64
Al-70	0,362	0,054	0,066	3,10E-04	5,83E-04	5,40E-06	6,33E-36	-81,0	-30,3	6,6E-14	-44
Al-110	0,455	0,053	0,100	3,83E-04	7,26E-04	4,31E-06	3,56E-35	-79,3	-28,6	3,7E-13	-39

Tableau 12 : Tableau regroupant les données nécessaires à la détermination du degré de sous saturation par rapport au C₃S dans le cas de la dissolution pure de ce dernier dans des solutions d'hydroxyde de calcium et des solutions d'hydroxyde de calcium contenant des ions aluminates (L/S = 10 000 et 20 000).

Annexe 6 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentales lors de l'hydratation dans des suspensions saturées par rapport à l'hydroxyde de calcium de C₃S préhydraté dans des solutions salines – Hypothèse 1 -.

Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentales – Hypothèse 1 -					
NaNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	5873	3,50	3,20	39	0 min
250	8532	3,50	2,15	34	0 min
500	10119	3,50	2,30	27	0 min
NaCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	5397	3,50	3,50	27	0 min
250	6547	3,50	2,85	27	0 min
500	9722	3,50	2,20	27	0 min
KNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	6349	3,50	3,20	36	0 min
250	7936	3,50	2,45	35	0 min
500	8333	3,50	2,35	34	0 min
KCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	7143	3,50	2,80	34	0 min
250	7341	3,50	2,60	38	0 min
500	9722	3,50	2,50	45	0 min
Ca(NO₃)₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	4960	3,50	3,60	41	0 min
250	4960	3,50	3,90	50	0 min
500	3968	3,50	3,40	37	0 min
CaCl₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	6746	3,50	3,15	34	0 min
250	5456	3,50	3,45	34	0 min
500	2659	3,50	6,60	52	0 min

Tableau 13 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes expérimentales obtenues lors de l'hydratation dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L de C₃S préhydraté dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant des sels alcalin ou des sels de calcium et hydraté dans une suspension d'eau de chaux saturée – Hypothèse 1 -.

Annexe 7 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentales lors de l'hydratation dans des suspensions saturées par rapport à l'hydroxyde de calcium de C₃S préhydraté dans des solutions salines – Hypothèse 2 -.

Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentales – Hypothèse 2 -					
NaNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	10858	2,85	3,20	38	0 min
250	18812	2,70	2,15	34	0 min
500	24872	2,60	2,35	23	0 min
NaCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	10605	2,85	3,35	23	0 min
250	13509	3,20	2,15	31	0 min
500	22095	2,30	2,90	28	0 min
KNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	9217	3,15	3,15	36	0 min
250	12878	2,95	3,45	36	0 min
500	21085	2,55	2,40	40	0 min
KCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	17171	2,60	2,80	34	0 min
250	20327	2,55	2,55	39	0 min
500	21842	2,60	2,60	41	0 min
Ca(NO₃)₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	48355	1,78	3,60	41	0 min
250	60097	1,68	4,10	35	0 min
500	90903	1,50	3,50	35	0 min
CaCl₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	6944	3,50	3,65	40	0 min
100	34594	2,10	3,10	37	0 min
250	72975	1,68	3,40	34	0 min
500	142036	1,38	6,70	41	0 min

Tableau 14 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes expérimentales obtenues lors de l'hydratation dans de l'eau de chaux saturée à 22 mmol/L de C₃S préhydraté dans des solutions d'hydroxyde de calcium contenant des sels alcalin ou des sels de calcium et hydraté dans une suspension d'eau de chaux saturée – Hypothèse 2 -.

Annexe 8 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentales lors de l'hydratation de C₃S dans des suspensions saturées par rapport à l'hydroxyde de calcium contenant différentes quantités de sels alcalins ou de sels de calcium.

Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentales.					
NaNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	5555	3,70	4,20	39	0 min
250	4841	3,65	4,35	33	0 min
500	4367	3,75	4,50	52	0 min
NaCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	7143	3,45	4,20	49	40 min
250	5754	3,50	5,20	50	40 min
500	5159	3,50	6,50	105	45 min
KNO₃					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	6944	3,20	4,50	33	40 min
250	6944	3,20	4,25	53	30 min
500	5754	3,35	4,70	54	40 min
KCl					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	4325	3,45	5,35	47	0 min
250	5555	3,50	6,45	59	40 min
500	6349	3,35	7,10	85	40 min
Ca(NO₃)₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	5159	3,40	4,35	56	60 min
250	4960	3,30	6,35	98	60 min
500	4365	3,10	11,15	158	60 min
CaCl₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	5952	3,50	5,60	77	55 min
250	5754	3,05	14,90	140	60 min
500	3869	3,35	32,80	105	75 min
CaBr₂					
[Anions] (mmol/L)	N(1)	Vpar	Vperp	Perméabilité	Temps d'induction
0	4762	3,50	3,65	51	0 min
100	7143	3,24	5,45	71	40 min
250	4563	3,10	12,45	131	40 min
500	5159	3,00	27,70	123	60 min

Tableau 15 : Valeurs des paramètres ajustables déterminées lors des simulations des courbes d'avancement expérimentale lors de l'hydratation de C₃S dans des suspensions saturées par rapport à l'hydroxyde de calcium contenant différentes quantités de sels alcalins ou de sels de calcium.

Bibliographie

-
- ¹ Jiang, S. P., Mutin, J.-C., Nonat, A. – *Studies on the mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, I.* – Cement & Concrete Research, 25 (4), 1995.
- ² Jiang, S. P., Mutin, J.-C., Nonat, A. – *Studies on the mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting, II.* – Cement & Concrete Research, 26 (3), 1996, pp. 491-500.
- ³ Nachbaur, L. – *Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise.* – Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 1997.
- ⁴ Stonach, S. A., Glasser, F. P. – *Modelling the impact of abundant geochemical component on phase stability and solubility of the CaO-SiO₂-H₂O system at 25°C: Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻ and CO₃²⁻.* – Advances in Cement Research, 1997, 9, No. 36, pp. 167-181.
- ⁵ Glasser, F. P., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Atkins, M. – *Solubility reactions of cement component with NaCl solutions: Ca(OH)₂ and C-S-H.* – Advances in Cement Research, 2005, 17, No. 2, pp. 57-64.
- ⁶ Peskleyway, C. D., Henderson, G. S., Wicks, F. J. – *Growth of nordstrandite: effect of chloride on surface morphology.* – Journal of Crystal Growth 273, 2005, pp. 614-623.
- ⁷ Vukovic, M. – *The formation and growth of hydrous oxide film on stainless steel in alkaline solution by potential cycling.* – Corrosion Science, Vol. 37, No.1, 1995, pp.111-115.
- ⁸ Richardson, C. B., Snyder, T. D. – *A study of heterogeneous nucleation in aqueous solutions.* – American Chemical Society, Langmuir, 10, 1994, pp. 2462-2465.
- ⁹ Velazquez, J. A., Hileman, Jr. O. E. – *Studies on nucleation from solution of some soluble inorganic salts.* – Canadian Journal of Chemistry, 48, 1970, pp. 2896-2899.
- ¹⁰ Dell'Agli, G., Mascolo, G., Colantuono, A. – *The effect of mineralizers on the crystallization of zirconia gel under hydrothermal conditions.* – Solid State Ionics 123, 1999, pp. 87-94.
- ¹¹ Barret, P., Ménétrier, D., Bertrandie, D. – *Mechanism of C₃S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on.* – Cement & Concrete Research 13, 1983, pp. 728-738.
- ¹² Taylor, H. F. W. – *Cement Chemistry.* – Edition Thomas Telford; London, 1997.
- ¹³ Barret, P. – *Sur l'existence d'un stade d'hydroxylation superficielle dans le processus de dissolution du silicate tricalcique 3CaO.SiO₂ et son influence sur la solubilité de ce constituant du ciment.* – Comptes Rendus De l'Académie des Sciences de Paris 288©, 1979, pp. 461-464.
- ¹⁴ Garrault-Gauffinet, S. – *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalciques et dicalcique* - Thèse de doctorat, université de Bourgogne, Dijon, 1998.
- ¹⁵ Lecoq, X. – *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca₃SiO₅ et des caractéristiques de ses produits de réactions.* - Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 1993.
- ¹⁶ Barret, P., Bertrandie, D. – *Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca₃SiO₅ and Ca₂SiO₄.* - Journal de Chimie Physique 83 (11/12), 1986, pp. 765-775.
- ¹⁷ Barret, P., Ménétrier, D. – *Filter dissolution of C₃S as a function of lime concentration in a limited amount of lime water.* - Cement and Concrete Research 10, 1980, pp. 521-534.
- ¹⁸ Damidot, D. – *Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme* - Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 1990.

-
- ¹⁹ Kondo, R., Ueda, S. – *Kinetics of hydration of cements*. – Proceedings of the 5th International Symposium on Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, pp. 203-248.
- ²⁰ Pommersheim, J. M., Clifton, J. R. – *Mathematical modelling of tricalcium silicate hydration. II. Hydration sub-models and the effect of model parameters*. – Cement and Concrete Research 12, 1982, pp. 765-772.
- ²¹ Bishnoi, S. – *Vector modelling of hydrating cement microstructure and kinetics*. – Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), 2008.
- ²² Avrami, M. – *Kinetics of phase change*. – Journal of Chemical Physics 7, 1939, pp. 1103-1112.
- ²³ Avrami, M. – *Kinetics of phase change*. – Journal of Chemical Physics 8, 1940, pp. 212-224.
- ²⁴ Brown, P. W., Pommersheim, J., Frohnsdorff, G. – *A kinetic model for the hydration of tricalcium silicate*. – Cement and Concrete Research 15 (1), 1985, pp. 35-41.
- ²⁵ Bezjak, A., Jelenic, I. – *On the determination of rate constants for hydration process in cement pastes*. – Cement and Concrete Research 10 (4), 1980, pp. 553-564.
- ²⁶ Thomas, J. T. – *A new approach to modelling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration*. – Journal of the American Ceramic Society 90 (10), 2007, pp. 3282-3288.
- ²⁷ Cahn J. W. - *The kinetics of grain boundary nucleated reactions*. – Acta Metallurgica 4, 1956, pp. 449-459.
- ²⁸ Scherer, G. W., Zhang, J., Thomas, J. J. – *Nucleation and growth models for hydration of cement*. – Cement and Concrete Research 42, 2012, pp. 982-993.
- ²⁹ Navi, P., Pignat, C. – *Simulation of cement hydration paste and the connectivity of the capillary pore space*. – Advanced Cement Based Materials 4, 1996, pp. 58-67.
- ³⁰ Cook, J. M. – *Technical notes and short papers: Rational formulae for the production of a spherically symmetric probability distribution*. – Mathematical Tables and other Aids to Computation 11, 1957, pp. 81-82.
- ³¹ Weisstein, E. W. – *Sphere point picking* – <http://mathworld.wolfram.com/SpherePointPicking.html>. – From MathWorld a Wolfram web resource.
- ³² Bishnoi, S., Scrivener, K. L. – *Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using « μic »*. – Cement and Concrete Research 39, 2009, pp. 849-860.
- ³³ Kumar, A. Bishnoi, S., Scrivener, K. – *Modelling early hydration kinetics of alite*. – Cement and Concrete Research 42, 2012, pp. 903-918.
- ³⁴ Karapiperis, T., Blankleider, B. – *Cellular automaton model of reaction-transport processes*. – Physica D 78, 1994, pp. 30-74.
- ³⁵ Bullard, J. W. – *Approximate rate constants for nonideal diffusion and their application in stochastic model*. – Journal of Physical Chemistry 111 (11), 2007, pp. 2084-2092.
- ³⁶ Bullard, J. W. – *A three-dimensional microstructural model of reactions and transport in aqueous mineral systems*. – Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 15, 2007, pp. 711-738.
- ³⁷ Bullard, J. W. – *A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model*. – Journal of American Ceramic Society 91 (7), 2008, pp. 2088-2097.
- ³⁸ Garrault, S. Nonat, A., Nicoleau, L. – *Tricalcium silicate modelling and numerical simulations*. – CONMOD 2010, Lausanne, Suisse, 2010.
- ³⁹ Garrault, S., Nonat, A. – *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*. – Journal of Crystal Growth, 1999, 200, pp. 565-574.

-
- ⁴⁰ Garrault, S., Nonat, A. – *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surface : experimental and numerical simulations.* – *Langmuir* 17, 2001, pp. 8131-8138.
- ⁴¹ Gauffinet, S. and al. – *Direct observation of the growth silicate hydrate on alite and silica surfaces by atomic force microscopy.* – *Earth and Planetary Sciences* 327, 1998, pp. 231-236.
- ⁴² Gauffinet, S. and al. – *Observation direct de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alites et de silice par microscopie à force atomique.* – *Compte Rendu de l'Académie des Sciences de Paris* 327(4), 1998, pp. 231-236.
- ⁴³ Dove, P. M., Han, N., De Yoreo, J. J. – *Mechanisms of classical crystal growth theory explain quartz and silicate dissolution behaviour.* – *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (43), 2005, pp. 15357-15362.
- ⁴⁴ Dove, P. M., Han, N. – *Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force.* – *AIP Conference Proceedings* 916, 2007, pp. 215-234.
- ⁴⁵ Malkin, A. J., Kuznetsov, Y. G., Mc Pherson, A. – *In situ atomic force microscopy studies of surface morphology growth kinetics, defect structure and dissolution in macromolecular crystallization.* – *Journal of Crystal Growth* 196, 1999, pp. 471-488.
- ⁴⁶ Cabrera, N., Levine, M. M. – *On the dislocation theory of evaporation of crystals.* – *Philosophical Magazine* 1 (5), 1956, pp. 450-458.
- ⁴⁷ Juilland, P., Gallucci, E., Flatt, R., Srieveer, K. – *Dissolution theory applied to the induction periode in alite hydration.* – *Cement and Concrete Research* 40, 2010, pp. 831-844.
- ⁴⁸ Lasaga, A. C., Lüttge, A. – *Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model.* – *Science* 291, 2001, pp. 2400-2404.
- ⁴⁹ Lasaga, A. C., Lüttge, A. – *A model for crystal dissolution.* – *European Journal of Mineralogy* 15, 2003, pp. 603-615.
- ⁵⁰ Lasaga, A. C., Lüttge, A. – *Mineralogical approaches to fundamental crystal dissolution kinetics; Dissolution of an A₃B structure.* – *European Journal of Mineralogy* 16, 2004, pp. 713-729.
- ⁵¹ Sangwal, K. – *Etching of Crystals: Theory, experiment and application.* – *Defects in solid* Vol. 15, pp. 497, Amsterdam, Oxford, New-York, Tokyo, North Holland, 1987.
- ⁵² Teng, H. H. – *Controls by saturation state on etch pit formation during calcite dissolution.* – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 2004, pp. 253-262.
- ⁵³ Bénard, P. – *Etude de l'action des phosphates présents dans l'eau de gâchage sur l'hydratation d'un ciment Portland.* – Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2005.
- ⁵⁴ Boistelle, R. – *Concepts de la cristallisation en solution* – *Actualités néphrologiques*, Crosnier J. et al. eds. Flammarion Médecine Sciences, 1985, pp. 159-202.
- ⁵⁵ Nielsen, A. E., - *Kinetics of precipitation* - Pergamon Press, 1964.
- ⁵⁶ Gourgues-Lorenzon, A.-F. – *Elaboration des matériaux non organiques.* – *Matériaux pour l'ingénieur*, Chapitre III, pp. 23-41.
- ⁵⁷ Nielsen, A. E. – *Nucleation in aqueous solution* – *Crystal Growth*, Ed. H. S. Peiser, Pergamon Press, Oxford, 1967, pp. 419-426.
- ⁵⁸ Nicoleau, L. – *Interactions physico-chimiques entre le latex et les phases minérales constituant le ciment au cours de l'hydratation.* – Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2004.

-
- ⁵⁹ Minard, H. – *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S-C3A-sulfates-alkalins*. - Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2003.
- ⁶⁰ Milestone, N. B. – *Hydration of tricalcium silicate in presence of lignosulfates, glucose and sodium gluconate*. – Journal of the American Chemical Society 62, 1979, pp. 321-326.
- ⁶¹ Perez, J-P. – *The mechanism of Action of sodium Gluconate on the Fluidity and Set of Portland Cement*. – 12th International Congress on the Chemistry of Cement, 2007.
- ⁶² Sallier, Y. – *Influence du gluconates de sodium et du D75 sur l'hydratation du ciment de classe G*. – Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2008.
- ⁶³ Schubert, J., Lindenbaum, A. – *Stability of earth-organic acid complexes measured by ion exchange*. – Journal of the American Chemical Society 74, 1952, pp. 3529-3532.
- ⁶⁴ Garrault, S., Nachbaur, L., Sauvaget, C. – *Influence of alkali sulfates on the rheological properties of tricalcium silicate pastes*. – Annales de Chimie-Sciences des Matériaux 28, 2003.
- ⁶⁵ Nonat, A., Lecoq, X., Gauffinet, S. – *Calcium hydroxyde concentration in solution : parameter determining the kinetics of the early hydration of tricalcium silicate and the characteristics of the products*. – Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gotheborg, Sweden, June 2-6 1997.
- ⁶⁶ Thomas, J. J., Jennings, H. M., Chen, J. J. - *Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement*. – Journal of Physical Chemistry C 113, 2009, pp. 4327-4334.
- ⁶⁷ Alizadeh, R., Raki, L., Makar, J. M., Beaudoin, J. J., Moudrakovski, I. – *Hydration of tricalcium silicate in presence of synthetic calcium silicate hydrate*. – Journal of Materials Chemistry 19, 2009, pp. 7937-7946.
- ⁶⁸ Brown, P. W., Harner, C. L., Prosen, E. J. – *The effect of inorganic salts on tricalcium silicate hydration*. – Cement and Concrete Research 16 (1), 1986, pp. 17-22.
- ⁶⁹ Abdelrazig, B. E. I., Bonner, D. G., Nowell, D. V., Dransfield, J. M., Egan, P. J. – *The solution chemistry and early hydration of ordinary Portland cement pastes with and without admixtures*. – Thermochimica Acta 340-341, 1999, pp. 417-430.
- ⁷⁰ Cheung, J., Jeknavorian, A., Roberts, L., Silva, D. – *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*. – Cement and Concrete Research 41 (12), 2011, pp. 1289-1309.
- ⁷¹ Medala, M. – *Etudes des interactions entre les phases minérales constituant le ciment Portland et des solutions salines*. - Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 2005.
- ⁷² Thomas, J. J., Allen, A. J., Jennings, H. M. – *Hydration kinetics and microstructure development of normal and CaCl₂-accelerated tricalcium silicate pastes*. – Journal of Physical Chemistry C 113 (46), 2009, pp. 19836-19844.
- ⁷³ Gartner, E. M., Jennings, H. M. - *Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions*. - Journal of the American Ceramic Society 70 (10), 1987, pp. 743-749.
- ⁷⁴ Young, J. F., Tong, H. S., Berger, R. L. - *Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes*. - Journal of the American Ceramic Society 60 (5-6), 1977, pp. 193-198.
- ⁷⁵ Stein, H. N., Stevels, J. M. - *Influence of silica on the hydration of 3CaO,SiO₂*. - Journal of Applied Chemistry 14, 1964, pp.338-346.
- ⁷⁶ Kantro, D. L., Brunauer, S., Weise, C. H. - *Development of surface in the hydration of calcium silicates. II. Extension of investigations to earlier and later stages of hydration*. - Journal of Chemical Chemistry 66 (10), 1962, pp. 1804-1809.

-
- ⁷⁷ Gartner, E. M., - *A proposed mechanism for the growth of C-S-H during the hydration of tricalcium silicate.* - Cement and Concrete Research 27, 1997, pp. 665-672.
- ⁷⁸ Rodgers, S. A., Groves, G. W., Clayden, N. J., Dobson, C. M. - *Hydration of tricalcium silicate followed by NMR with cross polarization.* - Journal of the American Ceramic Society 71 (2), 1988, pp. 91-96.
- ⁷⁹ Bellmann, F., Damidot, D., Möser, B., Skibsted, J. - *Improved evidence for the existence of an interediate phase during hydration of tricalcium silicate.* - Cement and Concrete Research 40, 2010, pp. 875-884.
- ⁸⁰ Birchall, J. D., Howard, A. J., Double, D. D. - *Some considerations of a membrane/osmosis model for Portland Cement hydration.* - Cement and Concrete Research 10, 1980, pp. 145-155.
- ⁸¹ Double, D. D., Hellawell, A., Perry, S. J. - *The hydration of Portland cement.* - Proceedings of the Royal Society A 359, 1976, pp. 435-451.
- ⁸² Pokorovsky, O. S., Golubev, S. V., Mielczarski, J. A. - *Kinetic evidences of the positively charged species at the quartz-aqueous solution interface.* - Journal of the Colloid and Interface Science 296, 2006, pp. 1997-2006.
- ⁸³ Spagnoli, D., Cooke, D. J., Parker, S. C. - *Molecular dynamics simulations of the interaction between the surfaces of polar solids and aqueous solutions.* - Journal of Materials Chemistry 16, 2006, pp. 1997-2006.
- ⁸⁴ Skalny, J., Jawed, I., Taylor, H. F. W. - *Studies on the hydration of cement-recent developments.* - World Cement Technology, 1978, pp. 183-195.
- ⁸⁵ Young, J. F., Tong, H. S., Berger, R. L. - *Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes.* - Journal of the American Ceramic Society 60 (5-6), 1977, pp. 193-198.
- ⁸⁶ Brown, P. W., Franz, E., Taylor, H. F. W. - *Analyses of the aqueous phase during the early C₃S hydration.* - Cement and Concrete Research 14, 1984, pp. 257-262.
- ⁸⁷ Appelo, C. A. J., Parkhurst, D. L. - *Enhancements to the geochemical model PHREEQC-1D transport and reaction kinetics.* - Water Rock Interaction 9, Balkema, Rotterdam, 1998, pp. 873-876.
- ⁸⁸ Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J. - *User's guide to PHREEQC (version 2)-a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations.* - US Geological Survey Water Resources Inv. Rep. 99-4259, 312p, 1999.
- ⁸⁹ Appelo, C.A.J. - Consulting and Educating for Water Resources, Water Quality and Water Pollution - <http://www.hydrochemistry.eu/> - Hydrochemical Consultant, Amsterdam, 2011.
- ⁹⁰ Nicoleau, L., Nonat, A., Perrey, D. - *The di- & tricalcium silicate dissolutions.* - Soumis en 2012.
- ⁹¹ Jepson, W. B., Jeffs, D. G., Ferris, A. P. - *The adsorption of silica on gibbsite and its relevance to the kaolinite surface.* - Journal of Colloid and Interface Science 55 (2), 1975, pp. 454-461
- ⁹² Adu-Wusu, K., Wilcox, W. R. - *Sorption and desorption isotherms for silicate on gibbsite.* - Journal of Colloid and Interface Science 143 (1), 1991, pp. 139-145.
- ⁹³ Andersen, M.D., Jakobsen, H.J., Skibsted, J. - *A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR spectroscopy.* - Cement and Concrete Research 36 (1), 2006, 3-17.
- ⁹⁴ Faucon, P. et al. - *Characterization of Calcium Aluminate Hydrates and Related Hydrates of Cement Paste by ²⁷Al MQ-MAS NMR.* - Inorganic Chemistry 37 (15), 1998, 3726-3733.
- ⁹⁵ Chen, X. - *Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment Portland hydratée.* - Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2007.

-
- ⁹⁶ Pardal, X., Pochard, I., Nonat, A. – *Experimental study of Si-Al substitution in calcium silicate hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium condition.* – Cement & Concrete Research 39, 2009, pp. 637-643.
- ⁹⁷ Kantro, D. L. – *Tricalcium silicate hydration in presence of various salts.* – Journal of Testing and Evaluation 3, 1975, pp. 312-321.
- ⁹⁸ Kondo, R., Daimon, M., Sakai, E., Ushiyama, H. – *Influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate.* – Journal of Applied Chemistry and Biotechnology 27, 1977, pp. 191-197.
- ⁹⁹ Stadelmann, C., Wieker, W. – *On the influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate.* – Il Cemento 4, 1985, pp. 203-210.
- ¹⁰⁰ Double, D. D. – *New developments in understanding the chemistry of cement hydration.* – Philosophical transactions of the Royal Society London A 310, 1983, pp. 53-66.
- ¹⁰¹ Wilding, C. R., Walter, A., Double, D. D. – *A classification of the inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry.* – Cement and Concrete Research 14, 1984, pp. 185-194.
- ¹⁰² Thomas, J. J., Allen, A. J., Jennings, H. M. – *Hydration kinetics and microstructure development of normal and CaCl₂-Accelerated tricalcium silicate pastes.* – Journal of Physical Chemistry 113, 2009, pp. 19836-19844.
- ¹⁰³ Nicoleau, L. – *Accelerated growth of calcium silicate hydrates: Experiments & simulations.* – Cement and Concrete Research 41, 2011, pp. 1339-1348.
- ¹⁰⁴ Zajac, M. – *Etude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment portland.* – Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2007.
- ¹⁰⁵ Cottin, B. F. – *Some interactions between C₃A and C₃S during Portland Cement Hydration.* – Laboratoire de Recherche Générale, Lafarge S. A., France, 504.
- ¹⁰⁶ Kondo, R., Daimon, M., Sakai, E., Ushiyama, H. – *Influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate pastes.* – Journal of Applied Chemical Biotechnology 27, 1977, pp.193-198.
- ¹⁰⁷ Murakami, K., Tanaka, H. – *Contribution of calcium thiosulphate to the acceleration of the hydration of Portland cement and comparison with other soluble salts.* – Proceedings of the 5th International Congress on the Chemistry of Cement, Tokyo, Vol. 2, The Cement Association of Japan, Tokyo, Japan, 1969, pp. 422-436.
- ¹⁰⁸ Stadelmann, C, Wieker, W. – *On the influence of inorganic salts on the hydration of tricalcium silicate.* – Il Cemento 4, 1985, pp. 203-210.
- ¹⁰⁹ Plusquellec, G. – *Communication personnelle.* - 2012
- ¹¹⁰ Double, D. D. – *New developments in understanding the chemistry of cement hydration.* – Philosophical Transactions of the Royal Society London A 310, 1983, pp. 53-66.
- ¹¹¹ Wilding, C. R., Walter, A., Double, D. D. – *A classification of the inorganic and organic admixtures by conduction calorimetry.* – Cement and Concrete Research 14, 1984, pp 185-194.
- ¹¹² Hofmeister, F. – *Zur Lehre von der Wirkung der Salze.* – Arch Exp Pathol Pharmacol 24, 1888, pp. 247-260. [Title translation : About the science of the effect of salts.]
- ¹¹³ Kunz, W., Henle, J., Ninham, B. W. – *About the science of the effect of salts : Franz Hofmeister's historical paper.* – Current Opinion in Colloid and Interface Science 9, 2004, pp. 19-37.
- ¹¹⁴ Zhang, Y., Cremer, P. S. – *Interactions between macromolecules and ions : The Hofmeister series.* – Current Opinion in Chemical Biology 10, 2006, pp. 658-663.
- ¹¹⁵ Wong, J. E., Zastrow, H. Jaeger, W. – *Specific ion versus electrostatic effects on the construction of polyelectrolyte multilayer.* – American Chemical Society, Langmuir 25(24), 2009, pp. 14061-14070.

-
- ¹¹⁶ Ries-Kautt, M., Ducruix, F. – *Relative effectiveness of various ions on the solubility and crystal growth of lysozyme*. – Journal of Biological Chemistry Vol.264, N°2, 1989, pp. 745-748.
- ¹¹⁷ Zhang, Y., Cremer, P. S. – *The inverse and direct Hofmeister Series for lysozyme*. – Proceedings of the National Academy of Sciences of the U.S.A. 106, 2009, pp. 15249-15253.
- ¹¹⁸ Traube, J. – *The attraction pressure* – Journal of Physical Chemistry, 14, 1910, pp. 452-470.
- ¹¹⁹ Kunz, W., Lo Nostro, P., Ninham, B. W. – *The present state of affairs with Hofmeister effects*. – Current Opinion in Colloid and Interface Science 9, 2004, pp. 1-18.
- ¹²⁰ Broström, M., Kunz, W., Ninham, B. W., - *Hofmeister Effects in surface tension of aqueous electrolyte solution*. – American Chemical Society, Langmuir 21, 2005, pp. 2619-2623.
- ¹²¹ Schwierz, N., Horinek, D., Netz, R. R., - *Reversed Anionic Hofmeister Series: The interplay of surface charge and surface polarity*. – American Chemical Society, Langmuir 26, 2010, pp.7370-7379.
- ¹²² Lopez-Leon, T., Santander-Ortega, M. J., Ortega-Vinuesa, J. L., Bastos-Gonzalez, D., - *Hofmeister effects in colloidal systems: Influence of the surface nature*. – Journal of Physical Chemistry, 112, 2008, pp. 16060-16069.
- ¹²³ Viallis-Terrise, H. – *Interaction des silicates de calcium hydratés principaux constituant du ciment, avec les chlorure d'alcalins. Analogie avec les argiles*. – Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, Dijon, 2000.
- ¹²⁴ Fourchette, J-P., - *Mise en œuvre d'un spectromètre ICP-OES simultané pour l'étude de systèmes cimentaires. Application à l'étude de la vitesse de dissolution de phases minérales solubles*. – Mémoire d'ingénieur C.N.A.M., 2003.