

Lyon, France  
5-6 juillet 2012

## Modélisation de l'hydratation des liants composés à base de laitiers

L. Buffo-Lacarrière<sup>A</sup>, B. Kolani<sup>A,B</sup>, A. Sellier<sup>A</sup>, G. Escadeillas<sup>A</sup>

<sup>A</sup> Université de Toulouse, UPS, INSA, LMDC (Laboratoire Matériaux et Durabilité des Constructions), 135 Avenue de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex 04, France

<sup>B</sup> VINCI Construction Grands Projets, 5 cours Ferdinand de Lesseps, F-92851 Rueil-Malmaison, France

**RÉSUMÉ:** Cet article présente l'adaptation du modèle d'hydratation multiphasique développé dans les années précédentes au LMDC pour les liants composés d'additions pouzzolaniques au cas des liants composés aux laitiers. En effet ces derniers présentent un comportement particulier du fait de leur caractère hydraulique latent qui modifie les interactions de cette addition avec le clinker. Le modèle proposé permet de gérer ces interactions en utilisant notamment une stœchiométrie évolutive des CSH produits par les laitiers. Le modèle est testé par comparaison avec des essais chimiques montrant l'indépendance des paramètres du modèle à la formulation du liant ainsi que sa capacité à reproduire de façon correcte les interactions entre laitier et clinker.

**MOTS CLES :** Liants composés, Laitiers, Hydratation, Modélisation, Stœchiométrie, Interactions

### *Introduction*

Dans un contexte de constructions durables, outre les cendres volantes et la fumée de silice, l'usage des laitiers de hauts fourneaux comme matériau de substitution du clinker est de plus en plus rependu dans l'ingénierie du béton. Contrairement aux autres additions, les laitiers de hauts fourneaux sont utilisés dans les ciments à des taux de substitution très élevé. La norme européenne EN 197-1 autorise l'usage du laitier dans les ciments composés à hauteur de 95% en masse de laitier. Cette forte propension à l'utilisation du laitier est due à des avantages techniques, environnementaux et économiques, tirés de ce matériau. En effet le remplacement du clinker par le laitier dans les liants composés conduit à une faible perméabilité du béton et à une bonne durabilité en milieux agressifs. Le laitier étant un sous-produit de l'industrie sidérurgique, sa production nécessite moins d'énergie et dégage moins de gaz polluants que celle du clinker. De plus il est économiquement plus accessible que le clinker.

Plusieurs modèles sont disponibles dans la littérature pour prédire les cinétiques de réactions des liants composés avec laitier (Chen 2007; Schindler and Folliard 2005; Schutter 1999; Wang et al. 2010). Cependant, ils s'avèrent soit développé à une échelle micro rendant difficile leur utilisation pour des calculs de structures, soit ne prenant pas assez bien en compte les interactions entre clinker et laitiers pour pouvoir être utilisés sur des formulations variables sans recalage systématique.

Le travail présenté ici propose donc une approche intermédiaire basé sur le modèle multiphasique précédemment développé au LMDC (Buffo-Lacarrière et al. 2007) et adapté au cas des liants composés avec laitiers en utilisant une approche originale considérant une stœchiométrie variable des hydrates produits par le laitier en fonction de son interaction avec le clinker.

### Equation cinétique de réaction

Le modèle proposé est un modèle d'hydratation multiphasique couplé prenant en compte non seulement la température mais aussi la teneur en eau. Il est qualifié de multiphasique car le modèle prend en compte des lois de comportement et d'hydratation propres à chaque composant du liant (clinker, cendres volantes, laitiers). Il est qualifié de couplé car, en conditions endogènes, le développement de l'hydratation des composés du liant va consommer de l'eau et dégager de la chaleur modifiant ainsi les équilibres hydriques et thermiques du matériau. Les variations de teneur en eau et de température au sein du béton vont à leur tour modifier les cinétiques d'hydratation des différents composés (activations hydrique et thermique). Le modèle prend donc simultanément en compte l'évolution de l'hydratation des composés du liant, la température et la teneur en eau. Il est pour cela basé sur des lois de cinétique d'hydratation (propres à chaque espèce) couplées à l'équation de conservation de la masse d'eau et à l'équation de conservation de la chaleur.

Le couplage entre cinétique de réactions et évolution des teneurs en eau et de température est issu de précédents travaux réalisés au LMDC (Buffo-Lacarrière et al. 2007; Buffo-Lacarrière 2007). Le présent article s'attachera seulement au développement de la gestion des cinétiques de réactions dans le cas particulier des ciments combinés avec des laitiers.

La cinétique de réaction d'un composé hydraulique ou pouzzolanique résulte de la compétition entre deux phénomènes antagonistes. D'une part, la dissolution des phases anhydres conduit à une progressive sursaturation de la solution interstitielle qui accélère la précipitation des composés hydratés et accroît la cinétique globale de réaction. D'autre part, étant donné que la réaction d'hydratation n'est possible que si l'eau arrive en contact avec les phases anhydres, la cinétique va être progressivement ralentie au fur et à mesure de la création d'une couche d'hydrates à la surface des grains anhydres.

Dans les premiers temps de l'hydratation, peu d'anhydres ont réagi laissant de nombreuses surfaces de contact accessibles à l'eau. La cinétique d'hydratation est donc ici principalement gérée par la sursaturation de la solution interstitielle. Au contraire, à partir d'un degré d'hydratation critique, les couches d'hydrates entourant les grains anhydres atteignent une épaisseur suffisante pour freiner de façon significative la progression de l'eau vers l'anhydre. La cinétique de réaction est alors pilotée par la difficulté que rencontre l'eau pour accéder aux anhydres.

Outre ces aspects chimiques, la cinétique de réaction du clinker ou des additions pouzzolaniques est, comme toute réaction chimique, modifiée par les variations de température du milieu réactionnel selon la loi d'Arrhenius (Arrhenius 1915). Ceci justifie le couplage nécessaire entre la loi de conservation de la chaleur et la loi de cinétique d'hydratation.

Afin de prendre au mieux en considération ces différentes modifications de cinétique, nous proposons un modèle d'hydratation phénoménologique défini par une loi de cinétique présentant plusieurs facteurs d'influence indépendants.

$$\dot{\alpha}_i = A_i \cdot g_i \cdot \prod_i \cdot h_i \cdot s_i \quad (1)$$

Où : -  $A_i$  est un paramètre de cinétique global

-  $g_i, \prod_i, h_i$ , et  $s_i$  sont des fonctions indépendantes présentées dans les paragraphes suivants

### Activation chimique des processus de dissolution et précipitation

Lors des réactions d'hydratation des anhydres d'un liant cimentaire, on distingue une phase de dissolution suivie de la précipitation des hydrates.

Dans le cas du clinker, ce cycle dissolution-précipitation est accéléré par la sursaturation de la solution interstitielle en calcium. Notre modélisation considère que l'activation des cinétiques de réaction augmente linéairement avec le degré d'hydratation du clinker (Eq. (2)). En d'autres termes, on suppose que la compétition entre les vitesses de dissolution des anhydres et de précipitation des hydrates est en faveur de la sursaturation. Comme ces phénomènes se passent au voisinage du grain de clinker anhydre (faible diffusion des ions à ce stade compte tenu de la cinétique rapide de précipitation par rapport à la diffusion), on considère que l'activation de la cinétique va être conditionnée par un volume de solution interstitiel limité au voisinage du grain (traduit par une concentration seuil  $W_{ps}$  dans l'équation).

$$g_i = \frac{\alpha_c \cdot C_{p0c}}{\min(W_p, W_{p\text{seuil}})} \quad (2)$$

Où: -  $C_{p0c}$  est la concentration volumique initiale (dans la pâte) de clinker

- $\alpha_c \cdot C_{p0_c}$  est la concentration volumique (dans la pâte) de clinker anhydre dissout
- $W_p$  est la concentration volumique en eau (dans la pâte)
- $W_{p\text{ seuil}}$  est la concentration volumique en eau (dans la pâte) seuil en dessus de laquelle l'eau

n'a plus d'effet supplémentaire de dilution et donc de réduction de cinétique.

Pour les additions minérales (purement pouzzolaniques ou laitiers), la dissolution est activée par la présence d'alcalins issus de la dissolution du clinker. On considère donc que la cinétique de dissolution va être proportionnelle à la concentration dans la solution interstitielle totale ( $W_p$  dans l'équation) de clinker anhydre dissout.

$$g_i = \frac{\alpha_c \cdot C_{p0_c}}{W_p} \quad (3)$$

Dans ces équations, la teneur en eau est une donnée commune à tous les anhydre est déterminée de façon globale à partir de l'équation de conservation de la masse d'eau de façon à prendre en compte l'interaction « hydrique » entre les phases anhydres. Cette équation de conservation fait intervenir la consommation d'eau par chaque anhydre  $Q_{th\ i}^W$ . Celle-ci est obtenue à partir de la demande en eau molaire de chaque réaction :

$$Q_{th\ i}^W(t) = V_{mH_2O} \frac{\partial W}{\partial \alpha_i}(t) \quad (4)$$

Où : -  $V_{mH_2O}$  est le volume molaire de l'eau

- $\partial W / \partial \alpha_i$  est la consommation molaire d'eau par l'anhydre i fonction de la stœchiométrie

La concentration volumique en eau dans le béton ( $W$  m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de béton) obtenue par résolution de cette équation de conservation est traduite en concentration volumique dans la pâte ( $W_p$  en m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de pâte) pour être utilisée dans les équations cinétique.

### Accessibilité anhydres/eau

La fonction  $\Pi$  dans l'équation (1) modélise le ralentissement des cinétiques de réaction dû à la difficulté de contact entre l'eau et la surface des grains anhydres. Cette notion d'accessibilité de l'eau aux anhydres dépend de nombreux paramètres physiques comme l'épaisseur des couches d'hydrates entourant les grains anhydres, la porosité du matériau, la quantité d'eau à l'intérieur de ce réseau poreux ou encore la taille et le nombre de grains anhydres. Nous avons choisi de proposer une seule loi  $\Pi$  fonction d'une variable qui regroupe de façon globale et macroscopique l'influence de tous ces paramètres. Ainsi la variable  $\overline{r_{mi}}$  dans l'équation (5) est définie comme une pseudo distance moyenne entre l'eau et la surface d'un grain anhydre dépendant de la quantité d'anhydre, d'eau ou de porosité disponible (au dénominateur) ainsi que de la quantité d'hydrates (au numérateur).

$$\Pi_i = \exp\left(-\frac{1}{n_i} \cdot \left(\frac{\overline{r_{mi}}}{r_{ki}}\right)^{n_i}\right) \text{ et } \overline{r_{mi}} = \frac{C_{p\text{ hyd}i}}{(1-\alpha_i) \cdot C_{p0\text{ anhi}} \cdot W_p \cdot \Phi_p} \quad (5)$$

Où : -  $n_i$  et  $r_{ki}$  sont des paramètres de calage

- $\Phi_p$  est la porosité de la pâte
- $C_{p0\text{ anhi}}$  est la teneur volumique initiale en anhydre i dans la pâte
- $C_{p\text{ hyd}i}$  est la teneur volumique totale en hydrates dans la pâte, déterminée à partir des

quantités molaires des j hydrates produits par l'hydratation de l'anhydre i issues de considérations stœchiométriques.

$$C_{p\text{ hyd}i} = \left( \sum_j V_{m\text{ hyd}j} \frac{\partial Hyd_j}{\partial \alpha_i} \right) \cdot \alpha_i \cdot C_{p0\text{ anhi}} \cdot \rho_{\text{ anhi}} \quad (6)$$

Où : - j varie de 1 au nombre d'hydrates produits par l'anhydre (4 pour C, 1 pour FS, 5 pour L)

- $V_{m\text{ hyd}j}$  est le volume molaire de l'hydrate j

- $\partial Hyd_j / \partial \alpha_i$  est la quantité molaire de l'hydrate j produit par l'hydratation de l'anhydre i
- $\rho_{anhi}$  est la masse volumique de l'anhydre i.

Dans cette loi les variables ne sont pas des données propres à l'anhydre i mais dépendent de l'ensemble des réactions ayant lieu dans la pâte. Ce sont des variables qui permettent donc de traduire une partie des interactions entre phases (consommation d'eau et comblement de la porosité). La teneur en eau est déterminée, comme nous l'avons vu pour la fonction d'activation chimique, par l'équation de conservation de la masse d'eau.

La porosité quant à elle est calculée à partir des volumes de solides consommés (anhydre et portlandite dans le cas des additions) et d'hydrates produits par les réactions de chaque anhydre, ce qui donne en combinant avec l'équation (6) :

$$\Phi_p = 1 + \sum_i \left( \left( 1 - \alpha_i - \alpha_i \sum_j V_{mhyd_j} \frac{\partial Hyd_j}{\partial \alpha_i} \right) \cdot C_{p0_{anhi}} \cdot \rho_{anhi} \right) \quad (7)$$

Dans cette expression i varie de 1 au nombre d'anhydre (3 par exemple pour un liant ternaire) et j varie de 1 au nombre d'hydrates de l'anhydre considéré.

### Activation thermique

Afin de modéliser l'effet de variations de température du milieu réactionnel sur les cinétiques de réactions des composés anhydres (fonction "h" dans l'équation (1)), nous utilisons la loi proposée par Arrhénius (Arrhenius 1915)(Eq. (8)) :

$$h_i = \exp \left( - \frac{Ea_i}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \text{ avec } T_{ref} = 293 \text{ K} \quad (8)$$

Dans cette équation, la température est issue de la résolution couplée de l'équation de conservation de la chaleur et  $Ea_i$  est l'énergie d'activation moyenne associée à l'anhydre i.

### Activation chimique de la précipitation dans le cas des additions

Dans le cas de liants composés, l'avancement des réactions secondaires (réactions pouzzolaniques des cendres volantes et des fumées de silice ou réactions des laitiers par exemple) n'est pas seulement piloté par les phénomènes présentés et modélisés précédemment. En effet, contrairement à la réaction d'hydratation du clinker, les réactions pouzzolaniques consomment non seulement de l'eau mais aussi le calcium provenant de la portlandite produite par la réaction primaire pour les additions purement pouzzolaniques mais aussi de la chaux présente dans l'anhydre pour les laitiers. La quantité de portlandite présente dans la pâte va donc également conditionner l'avancement de ces réactions (Eq. (9)) (fonction s dans (1)):

$$s_i = 1 \text{ pour ciment portland, et } s_i = \begin{cases} \frac{C_{pCH}}{V_{mCH}} & \text{si } i = \text{CV ou FS} \\ \frac{C_{pCH}}{V_{mCH}} + \frac{C_{pCaO}}{V_{mCaO}} & \text{si } i = \text{laitier} \end{cases} \quad (9)$$

Où  $C_{pCH}$  et  $C_{pCaO}$  sont respectivement les concentrations volumiques de portlandite et de la chaux présente dans la pâte (en m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> de pâte).

Ces quantités sont gérées par des équations bilans qui modélise les consommations (et production pour la portlandite) au cours de l'ensemble des réactions dans la pâte.

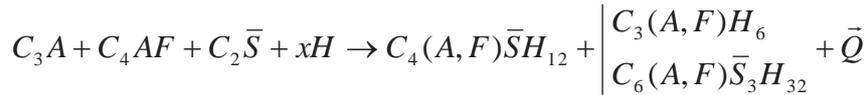
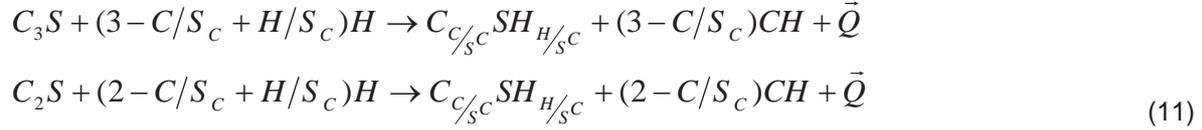
$$C_{pCH} = V_{mCH} \sum_i \left( \frac{\partial CH}{\partial \alpha_i} \alpha_i \cdot C_{p0_{anhi}} \cdot \rho_{anhi} \right) \text{ et } C_{pCaO} = V_{mCaO} \frac{\partial CH}{\partial \alpha_L} \alpha_L \cdot C_{p0_L} \cdot \rho_L \quad (10)$$

La quantité  $\partial CH / \partial \alpha_i$  (en mol/kg d'anhydre i) est positive pour le clinker (production de portlandite) et négative pour les additions minérales (consommation de portlandite).

## Stœchiométrie des réactions d'hydratation

### Stœchiométrie de l'hydratation du clinker

L'hydratation du clinker résulte des réactions avec l'eau de 4 composés anhydres (C3S, C2S, C3A et C4AF) (voir eq (11)). Les cinétiques de réaction de chacun de ces 4 composés ne sont pas modélisées car une modélisation au niveau supérieur (clinker) permet de mieux prendre en compte les interactions entre chacun. Par contre les équations de réactions sont utilisées pour déterminer les hydrates formés lors de l'hydratation du clinker (type, volume, demande en eau, ...).



Dans ces équations de réaction, on suppose que le fer peut se substituer à l'aluminium dans tous les aluminates. Le choix entre la formation d'Aft ( $C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}$ ) ou d'hexahydrates se fait en fonction de la quantité disponible en soufre (Adenot 1992).

A partir de cette stœchiométrie de réactions, on peut déterminer les quantités de chaque hydrate produit (en mol/kg de clinker) lors de l'hydratation du clinker (servant pour le calcul de la porosité).

$$\frac{\partial CSH_c}{\partial \alpha_c} = S \quad \text{et} \quad \frac{\partial CH}{\partial \alpha_c} = C - \frac{C}{S_c} S - \bar{S} - 3(A + F)$$

$$\begin{cases} \text{hypothèse 1} \\ \frac{\partial C_4(A, F)\bar{S}H_{12}}{\partial \alpha_c} = \bar{S} \\ \frac{\partial C_3(A, F)H_6}{\partial \alpha_c} = (A + F) - \bar{S} \end{cases} \quad (12)$$

$$\begin{cases} \text{hypothèse 2} \\ \frac{\partial C_4(A, F)\bar{S}H_{12}}{\partial \alpha_c} = 1.5(A + F) - 0.5\bar{S} \\ \frac{\partial C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}}{\partial \alpha_c} = -0.5(A + F) + 0.5\bar{S} \end{cases}$$

Les rapports C/S et H/S des C-S-H formés par l'hydratation du clinker sont issus des travaux de (I.G Richardson 1999) d'une part et (Brouwers 2004) de l'autre :

$$C/S_c = 1.75 \quad \text{et} \quad H/S_c = C/S_c + 0.8 = 2.55 \quad (13)$$

La quantité d'eau consommée par l'hydratation du clinker peut alors être évaluée (en moles) :

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha_c} = - \left( \frac{H}{S_c} \times \frac{\partial CSH_c}{\partial \alpha_c} + \frac{\partial CH}{\partial \alpha_c} + 12 \times \frac{\partial C_4(A, F)\bar{S}H_{12}}{\partial \alpha_c} + \begin{cases} 12 \times \frac{\partial C_3(A, F)H_6}{\partial \alpha_c} \\ 32 \times \frac{\partial C_6(A, F)\bar{S}_3H_{32}}{\partial \alpha_c} \end{cases} \right) \quad (14)$$

### Stœchiométrie des réactions des laitiers

Le laitier anhydre a une composition proche du clinker (C, S,  $\bar{S}$ , A) avec également une présence de magnésium en quantité suffisante pour participer aux réactions d'hydratation. Celui-ci donc conduit à la formation, par réaction avec l'eau et en présence de clinker, de C-S-H, d'ettringite, d'aluminate tétracalcique hydraté ( $C_4AH_{13}$ ) et d'hydrotalcite ( $M_5AH_{13}$ ) (Chen 2007). Du fait de la forte teneur en aluminium du laitier anhydre (en comparaison du clinker), une partie de cette alumine va se fixer sur les C-S-H formés par le laitier.

Le laitier a donc un comportement différent des additions pouzzolaniques du fait qu'il contient déjà une part de calcium. Le calcium qu'il utilise pour ses réactions proviendra donc de deux sources : la portlandite produite par le clinker (part pouzzolanique) et le calcium anhydre apporté par le laitier lui-même (part hydraulique).

La stœchiométrie des hydrates formés lors de ces réactions nous conduit aux quantités d'hydrates produits par l'hydratation du laitier donnés ci-dessous.

$$\left| \frac{\partial CASH_L}{\partial \alpha_L} = S \right. \quad \left. \frac{\partial C_6 A \bar{S}_3 H_{32}}{\partial \alpha_L} = \frac{\bar{S}}{3} \right. \quad (15)$$

$$\left| \frac{\partial C_4 A H_{13}}{\partial \alpha_L} = A - \frac{A}{S_L} S - \frac{M}{5} - \frac{\bar{S}}{3} \right. \quad \left. \frac{\partial M_5 A H_{13}}{\partial \alpha_L} = \frac{M}{5} \right.$$

On peut également déterminer la consommation de calcium par les réactions du laitier :

$$\frac{\partial (C_L + CH)}{\partial \alpha_L} = - \left[ \left( \frac{C}{S_L}(t) - 4 \cdot \frac{A}{S_L} \right) S + \frac{2\bar{S}}{3} - \frac{4M}{5} + 4A \right] \quad (16)$$

On retrouve dans cette équation que le calcium nécessaire à la formation des hydrates du laitier en présence de clinker provient bien du calcium présent dans le laitier ( $C_L$ ) et de la portlandite présente dans la pâte. On propose alors de consommer le calcium nécessaire, proportionnellement aux quantités disponibles dans chaque source. Pour ce faire, on introduit deux coefficients de distribution représentant la proportion de Portlandite disponible ( $k_c$ ) et la proportion de calcium disponible dans le laitier anhydre lui-même ( $k_L$ ).

$$\frac{\partial CH}{\partial \alpha_L} = -k_c(t) \left[ \left( \frac{C}{S_L}(t) - 4 \cdot \frac{A}{S_L} \right) S + \frac{2\bar{S}}{3} - \frac{4M}{5} + 4A \right] \quad (17)$$

$$\frac{\partial C_L}{\partial \alpha_L} = -k_L(t) \left[ \left( \frac{C}{S_L}(t) - 4 \cdot \frac{A}{S_L} \right) S + \frac{2\bar{S}}{3} - \frac{4M}{5} + 4A \right]$$

Statistiquement, ces coefficients de distribution représentent la probabilité que le calcium ayant servi à la fabrication des hydrates du laitier provienne d'une source ou de l'autre. Ces coefficients de distribution sont définis à chaque instant par les équations suivantes :

$$k_c(t) = \frac{CH(t)}{CH(t) + C_L(t)} \quad \text{et} \quad k_L(t) = \frac{C_L(t)}{CH(t) + C_L(t)} \quad (18)$$

Comme indiqué précédemment, la stœchiométrie des CSAH produits par le laitier en présence de clinker est particulière du fait de :

- L'enrichissement des CSAH en calcium par consommation de la portlandite du clinker
- L'incorporation d'alumine dans un rapport A/S

En effet les résultats expérimentaux de (I.G. Richardson and Groves 1992) indiquent que le rapport molaire C/S des C-S-A-H formés par le laitier en présence du clinker est supérieur à celui des C-S-A-H formés par le laitier pur. Cela s'explique par une consommation supplémentaire de calcium provenant de la Portlandite disponible dans la solution interstitielle. La quantité de Portlandite disponible étant variable au cours de l'hydratation, de même que la concentration en calcium de la solution interstitielle, il paraît évident que la stœchiométrie des C-S-A-H formés est tributaire de la quantité totale de calcium présente dans la solution poreuse à chaque cycle de formation des hydrates et par conséquent cette stœchiométrie est évolutive.

Ainsi, durant le processus d'hydratation du laitier en présence du clinker, la stœchiométrie des C-S-A-H précipités à chaque instant dépendra de la quantité de calcium présent dans la solution interstitielle à chaque instant.

Afin d'être compatible avec l'hypothèse faite précédemment sur la consommation respective du calcium du laitier et de la portlandite, on propose que le rapport C/S des C-S-A-H formés par le laitier en présence de clinker soit calculé par interpolation linéaire entre le rapport molaire des C-S-A-H formés par le laitier pur (indiqué  $L_p$ ) et celui des C-S-H formés par le clinker pur et cela proportionnellement aux coefficients de distribution comme suit :

$$\frac{C}{S_L}(t) = k_L(t) \frac{C}{S_{Lp}} + k_c(t) \frac{C}{S_C} \quad (19)$$

Le rapport C/S des C-S-A-H qui seraient formés par un laitier pur activé par des alcalins (et non par la présence de clinker et de portlandite) est déterminé à partir de considérations stœchiométrique en fonction des oxydes du laitier anhydre :

$$\frac{C}{S_{Lp}} = 0.6 + \frac{C_L + 4A - \frac{2}{3}\bar{S} + \frac{4}{5}M}{1.4S} \quad (20)$$

L'incorporation d'alumine dans les C-S-H a été étudiée par (I.G. Richardson and Groves 1992) qui a montré que celle-ci était fonction du rapport C/S des C-S-A-H. Les auteurs montrent une variation du rapport A/S allant de 0.02 pour un liant contenant 10% de laitier à 0.095 pour un liant contenant 100% de laitier. Compte tenu de ce faible taux de substitution d'alumine dans les C-S-A-H, on propose de simplifier notre modélisation en utilisant une valeur de rapport A/S constante et égale au rapport que produirait le laitier pur.

$$A/S_L = A/S_{Lp} = \frac{1}{4.732} (1 - 0.4277 C/S_{Lp}) \quad (21)$$

Enfin, concernant la fixation d'eau par la formation de ces C-S-A-H, (Chen 2007) indique que pour des C-S-A-H formés par un laitier pur le H/S serait égal au rapport C/S. Dans notre approche, le rapport C/S des C-S-A-H produits en présence de clinker est évolutif et se calcule par interpolation entre le C/S des C-S-H du clinker et celui des C-S-A-H du laitier en présence de clinker (eq. (21)). On propose donc de déterminer l'évolution linéaire de rapport H/S en fonction du rapport C/S de façon à respecter ces deux bornes (eq (22)).

$$\frac{H}{S_L}(t) = a \frac{C}{S_L}(t) + b \text{ avec } \begin{cases} \frac{H}{S_L} = \frac{C}{S_L} + 0.8 & \text{si } \frac{C}{S_L} = \frac{C}{S_C} \\ \frac{H}{S_L} = \frac{C}{S_L} & \text{si } \frac{C}{S_L} = \frac{C}{S_{Lp}} \end{cases} \quad (22)$$

On obtient donc :

$$\frac{H}{S_L}(t) = \frac{C}{S_L}(t) - \frac{0.8}{\frac{C}{S_C} - \frac{C}{S_{Lp}}} \left( \frac{C}{S_L}(t) - \frac{C}{S_{Lp}} \right) \quad (23)$$

La demande en eau des réactions d'hydratation du laitier peut donc finalement être déterminée :

$$\frac{\partial H}{\partial \alpha_L}(t) = - \left( \frac{H}{S_L}(t) \times \frac{\partial CASH_L}{\partial \alpha_L}(t) + 32 \times \frac{\partial C_6 \bar{A}S_3 H_{32}}{\partial \alpha_L} + 13 \times \frac{\partial M_5 AH_{13}}{\partial \alpha_L} + 13 \times \frac{\partial C_4 AH_{13}}{\partial \alpha_L} + \frac{\partial CH}{\partial \alpha_L}(t) \right) \quad (24)$$

### Tests de validation du modèle proposé

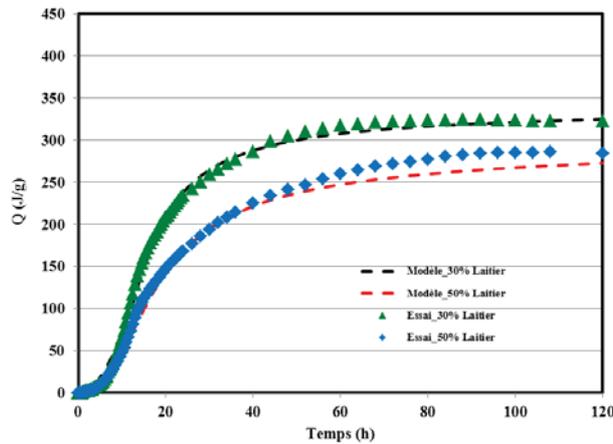
#### Caractère intrinsèque des paramètres de calage

Afin de s'assurer que la formulation du modèle permettent bien d'assurer le fait que les paramètres de calage sont bien intrinsèques à chaque anhydre (et donc indépendant de la formulation du béton), le dégagement de chaleur par hydratation de pâtes avec différents taux de substitution du ciment par du laitier a été testé et modélisé. Les paramètres ont été calés avec des essais de calorimétrie semi-adiabatique réalisés successivement sur :

- le CEM I seul pour les paramètres du CEM I
- un liant combiné avec 30% CEM I + 70% Laitier pour les paramètres du laitier.

Les compositions avec 30% et 50% de laitier ont alors été simulées et comparées aux résultats expérimentaux. La Figure 26 présente cette comparaison.

Dans notre modélisation, la chaleur libérée par l'hydratation des liants composés à base de laitier est obtenue par la somme de la chaleur libérée par chaque constituant du liant. Très peu de travaux expérimentaux de la littérature caractérisent la chaleur totale d'hydratation des laitiers. Pour réaliser cette simulation, nous avons utilisé la valeur de 461 J/g recommandée par (Kishi and Maekawa 1994).



**Figure 26: Dégagements de chaleur pour 30% et 50% L**

Les résultats des prédictions des chaleurs d'hydratation montrés sur la Figure 26 sont en assez bon accord avec les résultats expérimentaux, ce qui indique une indépendance des paramètres de calage ( $K, R_k$  et  $n$ ) au taux de substitution du laitier contenu dans le liant.

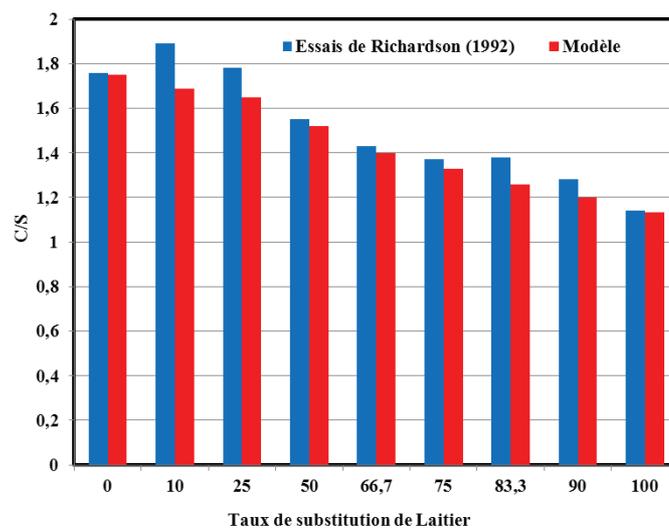
Cela présente un intérêt pratique dans la mesure où lorsque les paramètres de calage d'un laitier sont déterminés avec un taux de substitution de laitier donné, ils seront valables pour tous les autres taux de substitution. Par conséquent, avec un clinker donné, les paramètres ( $K, R_k$  et  $n$ ) du laitier obtenus par calage sur un essai Langavant pratiqué sur un liant contenant un mélange de clinker et de laitier seront intrinsèques au laitier.

### Prédiction du rapport C/S du liant composé

L'hydratation du laitier en présence du clinker se traduit par la formation de C-S-H dont le rapport molaire C/S est plus élevé que celui des C-S-H obtenus lors de l'hydratation du laitier pur activé par des alcalins. Afin de tester la validité de notre gestion de la stœchiométrie des CSAH produits par le laitier en présence de portlandite, nous utilisons les résultats expérimentaux de (I.G. Richardson and Groves 1992). Ils ont analysé la microstructure des C-S-H formés par l'hydratation des liants à base de laitier. Les échantillons étudiés contenaient différents taux de substitution de laitier (neuf au total) variant de 0 à 100% sur pâte de ciment avec un rapport eau/liant de 0.4 âgées de 14 mois.

Les rapports C/S mesurés sont des rapports moyens de tous les CSH présents dans la pâte (CSAH issus du laitier et CSH issus du clinker). Dans les résultats obtenus par le modèle ce rapport C/S moyen est obtenu en fonction des proportions molaires de chaque type de CSH dans la pâte (voir Figure 27):

$$\overline{C/S}(t) = C/S_L(t) \times CSAH(t) + C/S_c \times CSH_c(t) \quad (25)$$

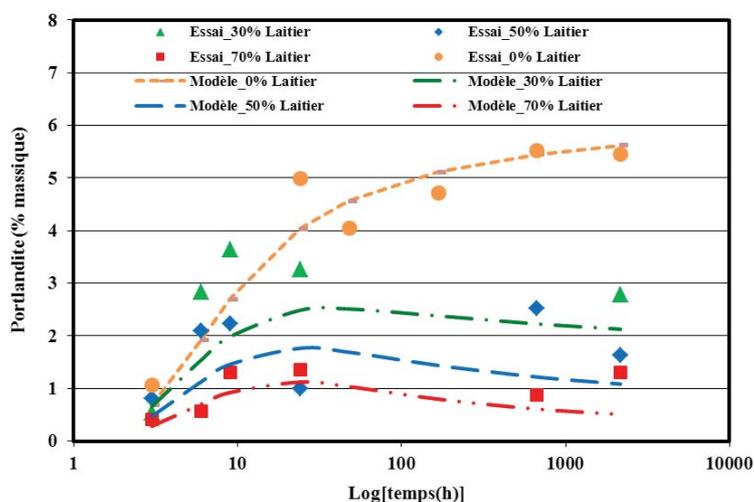


**Figure 27 : Prédiction du rapport molaire C/S des C-S-H formés par l'hydratation des ciments au laitier**

Les résultats obtenus montrent une très bonne adéquation entre les prédictions du modèle et l'expérimentation ce qui valide de manière implicite les coefficients de distribution et le calcul stœchiométrique proposé pour décrire la chimie des liants à base de laitier.

### Validation de la gestion de la quantité de portlandite dans le cas d'un liant binaire

La Portlandite produite par l'hydratation du clinker étant consommée par les réactions d'hydratation du laitier, sa prédiction permet une validation du calcul stœchiométrique proposé pour la gestion des interactions entre les anhydres. La comparaison des prédictions de teneurs en à celles obtenues par ATG-ATD (Kolani et al. 2012; Kolani 2012) sur des pâtes avec différents taux de substitution du clinker par le laitier. Dans les liants contenant du clinker pur, la teneur en Portlandite ne fait que croître parce que celle-ci est un produit d'hydratation du clinker. Dans les liants à base de laitier, la Portlandite est produite par l'hydratation du clinker et consommée par l'hydratation du laitier. Elle représente une source de calcium supplémentaire pour la formation des hydrates du laitier dont la consommation se traduit par un enrichissement du rapport molaire C/S des C-S-A-H formés par le laitier.



**Figure 28 : Evolution de la teneur en portlandite pour plusieurs compositions de pâte**

Malgré la dispersion expérimentale pouvant être induite par la méthode de mesure, les résultats obtenus par le biais de l'approche de modélisation proposée sont relativement en accord avec les expérimentations et ceci quel que soit le taux de substitution de laitier dans le liant.

### Conclusions

Le modèle proposé pour l'hydratation des liants composés à base de laitiers permet de prendre en compte, par la gestion couplée de deux variables d'hydratation, les évolutions différentes de cinétiques de réactions pour le clinker et pour le laitier. Avec un seul jeu de paramètres, le modèle est capable de reproduire globalement tous les essais chimiques réalisés sur des compositions de liants différentes et à des températures différentes (d'autres essais que ceux présentés ici sont validés dans (Kolani et al. 2012)). Cette bonne reproductibilité des essais permet de valider la prise en compte interactions entre clinker et laitiers par la stœchiométrie évolutive des CSAH des laitiers qui consomment la portlandite.

Ce modèle prédisant l'évolution à chaque instant des quantités d'hydrates produits par chacun des anhydres, il pourra être couplé à des approches multi-échelles récemment développées au LMDC (Souyris et al. 2012) permettant de prédire l'évolution des propriétés mécaniques et hydro-mécaniques des liants cimentaires sans aucun essai.

### Remerciements

Cet article reporte une partie du travail réalisé dans le cadre d'une thèse de doctorat financée par une Bourse CIFRE allouée par l'entreprise VINCI Construction Grands Projets et l'ANRT. Nous remercions à ce titre MM. Boutillon et Linger pour leur collaboration. Les auteurs remercient également le CEA pour la mise à disposition du code de calcul Cast3m en version « éducation et recherche ».

## Références

- Adenot, F. (1992). "Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment." Thèse de doctorat, Université d'Orléans.
- Arrhenius, S. (1915). *Quantitative laws in biological chemistry*. G. Bell and Sons, London.
- Brouwers, H. J. H. (2004). "The work of Powers and Brownnyard revisited: Part 1." *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1697-1716.
- Buffo-Lacarrière, L. (2007). "Prévision et évaluation de la fissuration précoce des ouvrages en béton." Thèse de Doctorat de l'INSA, Université de Toulouse.
- Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., and Turatsinze, A. (2007). "Multiphase finite element modeling of concrete hydration." *Cement and Concrete Research*, 37(2), 131-138.
- Chen, W. (2007). "Hydration of slag cement: Theory, Modeling and Application." PhD thesis, University of Twente.
- Kishi, T., and Maekawa, K. (1994). "Thermal and mechanical modelling of young concrete based on hydration process of multi-component cement materials." *Thermal cracking in concrete at early age*, RILEM proceedings, ed., 11-19.
- Kolani, B. (2012). "Comportement au jeune âge des structures en béton armé à base de liants composés aux laitiers." Thèse de l'Université de Toulouse.
- Kolani, B., Buffo-Lacarrière, L., Sellier, A., Escadeillas, G., Boutillon, L., and Linger, L. (2012). "Hydration of slag-blended cements." *Cement and Concrete Composites*, In Press, Available online.
- Richardson, I.G. (1999). "The nature of C-S-H in hardened cements." *Cement and Concrete Research*, 29(8), 1131-1147.
- Richardson, I.G., and Groves, G. (1992). "Models for the composition and structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) gel in hardened tricalcium silicate pastes." *Cement and Concrete Research*, 22(6), 1001-1010.
- Schindler, A. K., and Folliard, K. J. (2005). "Heat of Hydration Models for Cementitious Materials." *ACI Materials Journal-American Concrete Institute*.
- Schutter, G. (1999). "Hydration and temperature development of concrete made with blast-furnace slag cement." *Cement and Concrete Research*, 29, 143-149.
- Souyris, P., Buffo-Lacarrière, L., and Sellier, A. (2012). "Use of original percolation approach in homogenization methods for the prediction of concrete hydro-mechanical behavior at early age." *Numerical Modeling Strategies for Sustainable Concrete Structures (SSCS)*, Aix-en-Provence, France.
- Wang, X. Y., Lee, H. S., Park, K. B., and Golden, J. S. (2010). "A multi-phase kinetic model to simulate hydration of slag-cement blends." *Cement and Concrete Research*, 32, 468-477.