

INFLUENCE DE LA COMPOSITION CIMENTAIRE SUR LE DÉGAGEMENT DE CHALEUR ET LES MONTÉES EN RÉSISTANCES MÉCANIQUES

EFFECT OF THE CEMENT COMPOSITION ON THE TEMPERATURE AND STRENGTH RISING AT EARLY AGE

**Agathe BOURCHY(1)*, Laury BARNES DAVIN(2), Laetitia BESSETTE(2),
Jean Michel TORRENTI(1)**

⁽¹⁾IFSTTAR, Département Matériaux et Structures, 14-20 boulevard Newton, 77420 Champ-sur-Marne, France

⁽²⁾Vicat, 4 rue Aristide Bergès, 38001 L'Isle d'Abeau Cedex, France

1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Un certain nombre d'auteurs se sont déjà penchés sur la question de l'effet d'ajouts minéraux dans le ciment et sont d'accord pour dire que leur présence modifie les processus d'hydratation [1, 2].

Husson a montré que la présence d'additions minérales accélère les réactions d'hydratation au jeune âge, par effets physicochimiques, mais qu'à long terme, ces additions peuvent avoir un effet retardateur [3]. De manière générale, la présence d'additions minérales dans le ciment diminue la chaleur d'hydratation émise au jeune âge [4] et augmente les résistances en compression pour de faibles pourcentages quel que soit le type d'addition [5].

Boudchicha affirme que le laitier, de par son irrégularité de surface a un effet défavorable sur l'empilement granulaire, ce qui a deux effets : une augmentation de la demande en eau, et une diminution des résistances en compression au jeune âge. Cet effet ne sera compensé qu'à plus long terme, lorsque l'activité pouzzolanique du laitier entrera en action (effet chimique) [6]. En effet, Demirboga, montre que le laitier diminue les résistances en compression à 28j mais les augmente à 120j [7]. La présence de filler calcaire quant à lui, engendrerait une augmentation des résistances mécaniques à 7j mais deviendrait négligeable à 28j [8], expliqué par la réaction du filler calcaire avec le C3A et C4AF présents dans le clinker et conduisant à la formation d'aluminates et de carboaluminates (effet physicochimique) ainsi que son effet favorable sur l'empilement

granulaire (effet filler) [6, 9] et sur l'hydratation de par son rôle de sites de nucléation [2, 10, 11].

Quant aux compositions chimiques et minéralogiques, les phases silicates et aluminates avec principalement le C3S et le C3A sont très réactives. La présence d'un régulateur de prise est nécessaire pour limiter l'hydratation du C3A et la formation d'hydroaluminates de calcium [12]. Cela permet à la fois d'éviter le durcissement du matériau sans obtention de résistances mécaniques après le mélange avec l'eau mais aussi de diminuer la quantité de chaleur émise lors de l'hydratation [13].

Enfin, concernant l'effet de la finesse des anhydres, Costoya et Bentz *et al.* s'accordent sur le fait que l'augmentation de la finesse accélère les vitesses d'hydratation, ce qui raccourci le temps de prise, augmente la demande en eau, les résistances en compression au jeune âge ainsi que la quantité de chaleur d'hydratation dégagée sur un temps court [14, 15].

Cependant, peu de résultats existent sur l'interaction ciment-additions-finesse et sur la primauté de l'effet de l'un sur l'autre.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

Suite au manque de connaissances mis en évidence dans le paragraphe précédent, il est décidé d'orienter cette étude vers l'influence de la finesse du ciment, la quantité de sulfates sous forme d'anhydrite et de la nature et du pourcentage d'ajout sur la thermomécanique du ciment au jeune âge. Pour cela, dans un même clinker, un ajout de type filler calcaire et un ajout

pouzzolanique de type laitier seront utilisés afin de comparer leurs effets sur la chaleur dégagée ainsi que les propriétés mécaniques obtenues. Par ailleurs, afin d'étudier l'influence du C3A, deux clinkers avec différents pourcentages de C3A seront utilisés avec les ajouts. Une caractérisation de chaque ciment anhydre sera réalisée, ainsi qu'à l'état frais et à l'état durci.

2.1. Matériaux utilisés

Les clinkers ont été sélectionnés selon leur concentration en C3A et $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$. Il s'agit de clinkers fabriqués en cimenterie par un procédé habituel. Un plan d'expérience est réalisé pour chaque type de clinker.

Le premier clinker sélectionné contient un pourcentage de C3A relativement élevé d'environ 7 % et des teneurs modérées en alcalins et sulfates (0,7 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ et 0,7 % SO_3). Il est noté C3A-7. Le deuxième clinker sélectionné ne contient pas de C3A. Ce clinker atypique, est donc intéressant de par sa composition et son comportement au jeune âge mais aussi pour mieux comprendre l'hydratation du C4AF. Il est noté C3A-0. Sa teneur en alcalins s'élève à 0,5 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$ et 1,5 % SO_3 .

L'influence de deux ajouts différents dans le ciment est étudiée : un laitier granulé de haut fourneau broyé dans un broyeur à boulets à un Blaine à $4170 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et un filler calcaire provenant de Saint Hilaire avec un Blaine à $8360 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En effet, il est reconnu dans la littérature que la présence d'ajout dans le ciment réduit la quantité de chaleur dégagée au jeune âge du ciment par effet de dilution.

Phase	Clinker C3A-7	Clinker C3A-0	Filler calcaire	Laitier	Anhydrite
C3S	64	60	-	5	-
C2S	14	22	-	2	-
C3A	7	-	-	-	-
C4AF	12	18	-	1	-
Anhydrite + Gypse	-	-	-	1	90
Akermanite + Merwinite + Yeelemite	-	-	-	2	-
Chaux + Portlandite	1	<1	-	-	-
Arcanite + Aphthitalite	1	<1	-	-	-
Magnésite + Dolomite	-	-	-	-	9
Calcite	-	-	99	-	-
Périclase + Quartz + Mayenite	1	-	<1	-	1
Amorphes	-	-	-	89	-

Tableau 2-1 : Compositions minéralogiques des matériaux utilisés (déterminées par DRX).

Oxyde	Clinker C3A-7	Clinker C3A-0	Filler calcaire	Laitier	Anhydrite
SiO ₂	21,0	21,1	0,5	34,4	1,3
Al ₂ O ₃	5,7	3,5	0,1	10,2	0,3
Fe ₂ O ₃	3,3	6,8	0,3	1,1	0,2
CaO	65,1	64,4	55,5	45,0	38,0
MgO	1,7	0,8	0,4	6,0	2,9
SO ₃	0,7	1,9	0,1	0,7	52,0
K ₂ O	0,7	0,6	< 0,1	0,3	0,1
Na ₂ O	0,2	0,1	0,1	0,2	0,1
SrO	0,1	0,1	< 0,1	0,1	0,2
TiO ₂	0,3	0,2	< 0,1	0,6	< 0,1
P ₂ O ₅	0,4	0,2	< 0,1	0,1	< 0,1
MnO	0,1	0,1	< 0,1	0,2	< 0,1
Cl	< 0,01	-	-	< 0,1	-
Perte au feu	0,6	0,4	43,4	-0,17	4,9
Sulfures	-	-	-	0,6	-

Tableau 2-2 : Compositions chimiques des matériaux utilisés (déterminées par FX).

	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	Blaine (cm ² .g ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)
Filler calcaire	1,1	6,1	70,7	8360	2,71
Laitier	2,1	12,2	46,6	4170	2,95

Tableau 2-3 : Caractéristiques physiques du filler calcaire et du laitier.

Les bornes des ajouts sont délimitées par celles contenues dans la norme NF EN 197-1 sur les ciments Portland CEM I, ciments Portland au laitier CEM II/A ou B-S, ciments Portland au calcaire CEM II/A ou B-L ou LL et ciments de haut fourneau CEM III/A ou B [16]. Ainsi, les valeurs de laitier varient entre 5 et 80 % et celles du filler entre 5 et 35 %. A noter que le laitier sera ajouté dans les deux types de clinker alors que le filler ne sera ajouté que dans le clinker C3A-7 pour des raisons de temps de réalisation.

Par ailleurs, la concentration en sulfates dans le ciment semble modifier la cinétique de prise du ciment [17]. De ce fait, il est décidé de faire varier la quantité de sulfates présents sous forme d'anhydrite, entre 3,85 % et 7,85 %, par ajout d'anhydrite naturelle contenant 3 % de gypse et 86 % d'anhydrite.

Les ciments sont obtenus par co-broyage du clinker et de l'anhydrite dans un broyeur dit pilote, à boulets de débit moyen (500 kg.h⁻¹) avec séparateur dynamique et qui correspond à la copie d'un broyeur industriel. Puis les pré-mélanges clinker-

anhydrite sont mélangés avec l'ajout (laitier ou filler calcaire) à l'aide d'un mélangeur industriel de 400 kg.

Les caractéristiques minéralogiques, chimiques et physiques des matériaux sont détaillées dans les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

2.2. Nomenclature

Afin de faciliter la lecture, une nomenclature est adoptée. Elle reprend les trois paramètres sélectionnés dans les plans d'expérience et le type de clinker utilisé. Chaque échantillon portera un nom comme suit :

CK_%ajout_%A_finesse

Cette nomenclature se divise comme suit :

- CK correspond au type de clinker utilisé et sera donc remplacé par C3A-7 pour le clinker fort C3A ou C3A-0 pour le clinker sans C3A

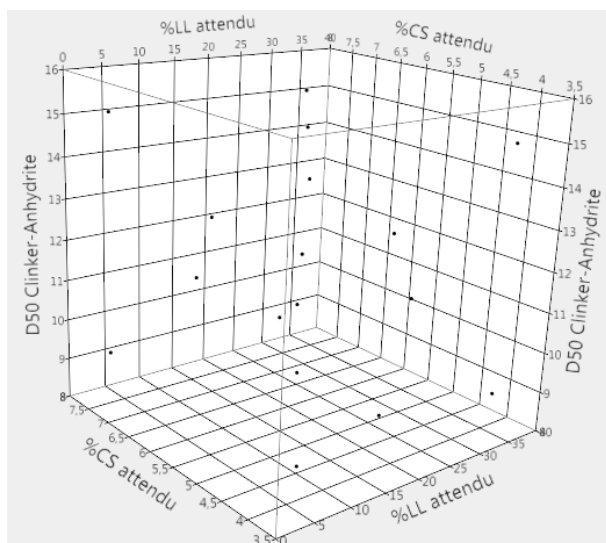


Figure 2-1 : Disposition des essais dans l'espace pour une matrice composite.

- %ajout correspond au pourcentage de l'ajout et sera donc remplacé par le pourcentage ajouté suivi de la lettre S pour laitier ou LL pour filler calcaire
 - %A correspond au pourcentage d'anhydrite et sera donc remplacé par le pourcentage d'anhydrite ajouté
 - finesse correspond au D_{50} cible du clinker-anhydrite (μm)
- De manière générale les familles de ciments sont notées C3A-7_LL ; C3A-7_S et C3A-0_S.

2.3. Méthodologie des plans d'expérience

Afin de limiter le nombre d'expériences à réaliser tout en permettant une étude du système assez détaillée, il est choisi de faire varier 3 paramètres sur 3 niveaux. Pour chacun des deux clinkers, les paramètres sont la quantité d'ajout, la quantité d'anhydrite et la finesse du pré-mélange clinker-anhydrite. L'utilisation de plans d'expérience composites semble la méthode la plus appropriée. En effet, ce type de plan confère une bonne qualité de prévision, et ce même aux sommets du cube (variance inférieure à un) et permet d'estimer dix coefficients pour seulement 15 essais. La matrice composite est également plus robuste aux points susceptibles d'être aberrants.

Ainsi, les gammes de variation des facteurs seront les suivantes :

- 5 ; 20 ou 35 % de filler calcaire
- 5 ; 42,5 ou 80 % de laitier
- 3,85 ; 5,85 et 7,85 % d'anhydrite soit une variation de 2,00 ; 3,04 et 4,08 % de SO_3
- 9 ; 12 ou 15 μm pour le D_{50} du co-broyage clinker-anhydrite

Suite à la sélection des bornes de travail pour les différents matériaux utilisés et au logiciel d'analyse des plans d'expérience JMP, les compositions obtenues sont référencées dans le tableau ci-dessous. Les bornes de travail de l'anhydrite sont fixées à 3,85 ; 5,85 et 7,85 % pour éviter toutes valeurs zéro dans les réponses des plans d'expérience.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** donne un exemple de la localisation des compositions de ciment obtenues dans l'espace Filler-Anhydrite- D_{50} Clinker-Anhydrite avec leurs

Nom de l'échantillon	D_{50} Clinker + CaSO_4 (μm)	Filler (%)	CaSO_4 (%)	Clinker (%)
C3A-7_5LL_3,85A_15	15,00	5,00	3,85	91,15
C3A-7_5LL_3,85A_9	9,00	5,00	3,85	91,15
C3A-7_20LL_3,85A_12	12,00	20,00	3,85	76,15
C3A-7_35LL_3,85A_15	15,00	35,00	3,85	61,15
C3A-7_35LL_3,85A_9	9,00	35,00	3,85	61,15
C3A-7_5LL_5,85A_12	12,00	5,00	5,85	89,15
C3A-7_20LL_5,85A_15	15,00	20,00	5,85	74,15
C3A-7_20LL_5,85A_12	12,00	20,00	5,85	74,15
C3A-7_20LL_5,85A_9	9,00	20,00	5,85	74,15
C3A-7_35LL_5,85A_12	12,00	35,00	5,85	59,15
C3A-7_5LL_7,85A_9	9,00	5,00	7,85	87,15
C3A-7_5LL_7,85A_15	15,00	5,00	7,85	87,15
C3A-7_20LL_7,85A_12	12,00	20,00	7,85	72,15
C3A-7_35LL_7,85A_9	9,00	35,00	7,85	57,15
C3A-7_35LL_7,85A_15	15,00	35,00	7,85	57,15

Tableau 2-4 : Composition des mélanges à réaliser pour le plan d'expérience avec le filler calcaire comme ajout et le clinker C3A-7.

compositions détaillées dans le **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**

2.4. Techniques d'analyse

Les ciments sont caractérisés :

- minéralogiquement par Diffraction des rayons X (DRX) avec la raie $\text{K}\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ pour 2θ compris entre 5° et 65° ,
- chimiquement par Fluorescence X (FX) et perte au feu à 900°C ,
- physiquement par mesure de la masse volumique et surface Blaine et de la finesse par granulométrie laser afin de déterminer la distribution granulométrique : le degré de distribution n Rosin Rammler qui correspond à l'uniformité du matériau c'est-à-dire à l'étendue de la gaussienne représentant la distribution granulométrique [18]. La courbe granulométrique est d'autant plus resserrée que le paramètre n est grand,
- thermiquement par mesure de chaleurs d'hydratation par microcalorimétrie isotherme et Langavant selon la norme NF EN 196-9 [19],
- mécaniquement par mesure de temps de prise selon la NF EN 196-3 [20] et par mesure de résistances mécaniques en compression sur des éprouvettes $4*4*16 \text{ cm}$ selon la norme NF EN 196-1 [21].

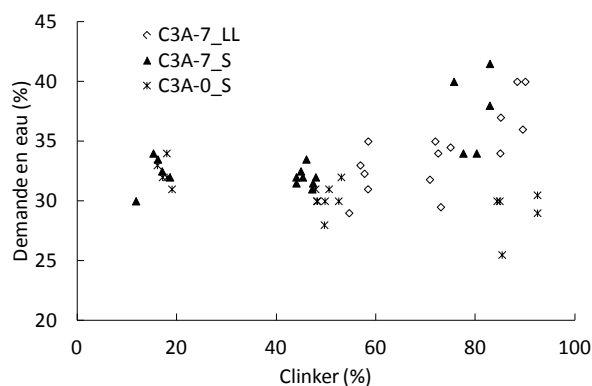


Figure 3-1 : Evolution de la demande en eau en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment.

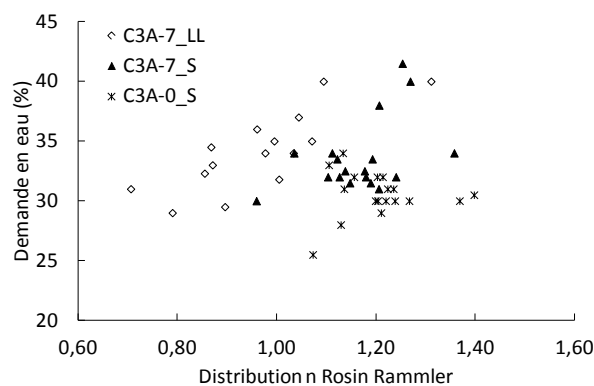


Figure 3-2 : Evolution de la demande en eau en fonction de la distribution n Rosin Rammler.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, les résultats obtenus à la suite des plans d'expérience ciments (C3A-7_LL ; C3A-7_S et C3A-0_S) sont présentés puis discutés, en s'attachant particulièrement à l'état frais et à l'évolution des chaleurs d'hydratation au cours du temps.

3.1. Influence des facteurs sur l'état frais

La connaissance des caractéristiques du ciment à l'état frais, et particulièrement la demande en eau et le temps de fin de prise sont importants pour déterminer le temps disponible pour la mise en œuvre des mortiers et des bétons.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, représentent respectivement l'évolution de la demande en eau selon le pourcentage de clinker présent dans le ciment et selon la distribution n Rosin Rammler, et ce pour les trois plans d'expériences, et met en évidence la tendance suivante : la demande en eau des ciments avec clinker C3A-7 et filler calcaire ou laitier, augmente avec la quantité de clinker et le paramètre n. Ce comportement n'est pas mis en évidence dans le cas des ciments avec clinker C3A-0. Les ciments ayant les plus grandes demandes en eau sont soit ceux avec le clinker C3A-7 peu additionnés de filler calcaire ou de laitier et le diamètre médian le plus petit, soit

ceux avec le clinker C3A-0 fortement additionnés en laitier, peu importe la finesse.

Trois éléments peuvent expliquer ces résultats : l'effet de l'addition (filler calcaire ou laitier), l'effet du type de clinker utilisés et la distribution granulométrique du ciment.

Tout d'abord, contrairement au filler calcaire, le laitier possède une surface non sphérique et granuleuse ce qui a pour effet d'augmenter l'adsorption d'eau puis la réaction des particules et donc augmenter ainsi la demande en eau [6]. Le filler calcaire quant à lui, de par sa présence, favorise l'optimisation du squelette granulaire et a donc un effet bénéfique sur la demande en eau des ciments [22].

Il existe aussi une différence de composition des clinkers. En effet, il y a du C3A dans l'un et pas dans l'autre. Or, il est reconnu que le C3A, s'hydrate rapidement pour former des cristaux d'ettringite. Ce sont ces réactions d'hydratation rapides, en plus de l'adsorption d'eau sur les grains qui augmentent la demande en eau [12, 23].

Enfin, en plus de l'effet de la finesse de par l'augmentation de la surface spécifique avec la diminution du diamètre médian sur la demande en eau [14, 15], Sprung *et al.* indique que plus la distribution granulométrique est resserrée, plus l'empilement granulaire sera mauvais et donc plus il y aura de vides dans lesquels l'eau peut être bloquée lors du gâchage et ainsi augmenter la demande en eau du ciment [24].

A la vue des résultats, il résulte que la distribution granulométrique et l'effet du C3A, de par la composition du clinker,

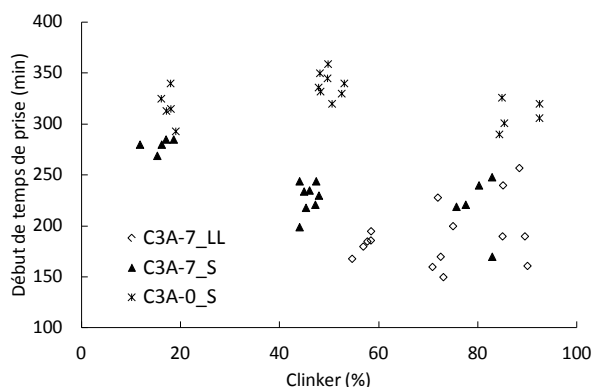


Figure 3-3 : Evolution du début de prise en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment.

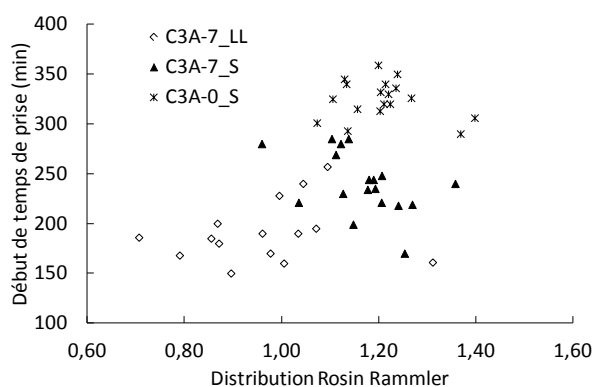


Figure 3-4 : Evolution du début de prise en fonction de la distribution n Rosin Rammler.

prime sur l'effet de l'addition sur la demande en eau du ciment et que plus le pourcentage de C3A est élevé, plus la demande en eau est forte.

Les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représentent respectivement l'évolution du temps de début de prise selon le pourcentage de clinker et selon la distribution n Rosin Rammler. Comme pour les mesures de demande en eau, il est possible de voir deux tendances pour les temps de fin de prise. Les mesures correspondant aux ciments avec clinker C3A-7 et filler calcaire, montrent une évolution croissante des temps de début de prise avec la quantité de clinker ainsi qu'avec le degré de distribution n Rosin Rammler alors que ceux avec clinker C3A-7 ou C3A-0 et laitier présentent une évolution stable ou décroissante des temps de fin de prise avec la quantité de clinker.

Pour les ciments C3A-7_LL, les temps de prise les plus longs sont ceux où il y a peu de filler calcaire, avec un diamètre médian faible et de manière indépendante de la quantité d'anhydrite.

Pour les ciments C3A-7_S, les temps de prise les plus longs correspondent aux compositions avec le plus de laitier, et ce sans effet de l'anhydrite ni de la finesse.

Enfin, pour les ciment C3A-0_S, les plus grands temps de prise sont ceux pour les ciments avec beaucoup de laitier et une quantité d'anhydrite faible, étant donné que les sulfates permettent l'activation du laitier. Cet effet d'activation est plus visible pour ces ciments sans C3A. A noter que tous les temps de prise mesurés pour ces ciments sont plus longs que ceux pour C3A-7_S, ce qui est expliqué par la présence de C4AF seul qui est plus lent à réagir que le C3A.

Ces résultats peuvent être expliqués par plusieurs phénomènes : l'effet de l'addition, l'effet du type de clinker utilisé, l'effet du retardateur de prise et l'effet de la finesse.

Tout d'abord, le filler calcaire joue un rôle important au jeune âge, à la fois grâce à ses sites de nucléation et à sa réactivité avec les aluminates de calcium présents dans le clinker [2, 11]. Au contraire, le laitier ne réagit que tardivement suite à son activation par la portlandite formée au cours de l'hydratation et par les sulfates apportés par l'anhydrite [25]. L'effet d'activation du laitier par les sulfates est principalement visible pour les ciments C3A-0_S, ce qui s'explique par l'absence de C3A qui consomme habituellement les sulfates.

Ensuite, l'hydratation plus rapide du C3A par rapport au C4AF explique la prise plus rapide des ciments avec le clinker C3A-7.

A noter, que l'effet de la finesse n'est visible que pour les ciments C3A-7_LL, contenant peu de filler calcaire où la finesse influe sur la réactivité du clinker et accélère la prise. En effet, contrairement aux résultats obtenus avec les ciments au filler calcaire, où les temps de début de prise augmentent avec le degré de distribution n, les temps de début de prise les plus importants sont ceux avec les plus faibles degrés de distribution n pour les ciments avec laitier. Ainsi lorsque les ciments sont au filler calcaire, le mauvais empilement granulaire dû à la faible étendue de la distribution granulaire a un effet plus important que lorsque les ciments sont au laitier de par son effet retard sur les réactions d'hydratation par rapport à l'effet de la finesse.

A la vue des résultats, il résulte que le type et la quantité d'addition et l'effet du C3A, de par la composition du clinker, prime sur l'effet de la finesse sur le temps de prise et que l'effet des sulfates sur le laitier est visible lorsqu'il n'y a pas de C3A.

3.2. Effet des facteurs sur l'évolution vers un état durci

En plus de l'étude de l'état frais, il est important de connaître la quantité de chaleur afin d'évaluer le temps de coffrage nécessaire et le risque de réaction sulfatique interne. L'analyse des résultats obtenus par mesure de chaleur Langavant permet d'avoir la chaleur totale dégagée lors de l'hydratation sur une semaine, le flux thermique ou puissance qui correspond à la dérivée de la chaleur au cours du temps et le retard qui correspond au moment où le flux de chaleur atteint son maximum. Celui-ci peut être soit obtenu directement par la mesure soit corrigé en prenant en compte la thermoactivation du matériau.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représente l'évolution de la chaleur d'hydratation à 168h mesurée par calorimètre de Langavant en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment. Comme attendu, la quantité de chaleur dégagée augmente avec le pourcentage de clinker.

Les ciments C3A-0_S dégagent des chaleurs moins importantes que les ciments C3A-7_S, ce qui peut être expliqué par

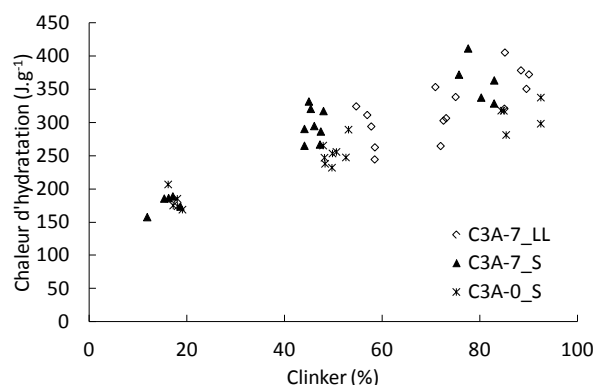


Figure 3-5 : Evolution de la chaleur d'hydratation à 168h en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment.

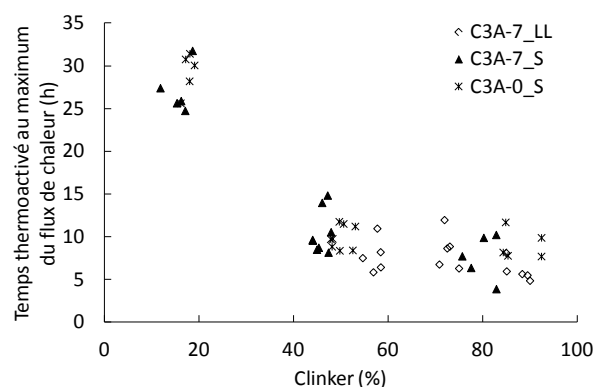


Figure 3-6 : Evolution du retard en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment.

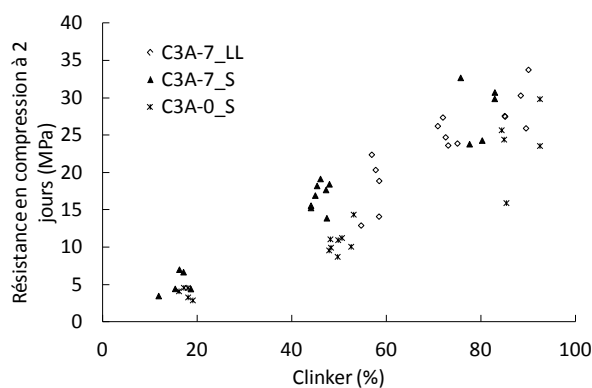


Figure 3-7 : Evolution des résistances en compression à 2 jours en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment.

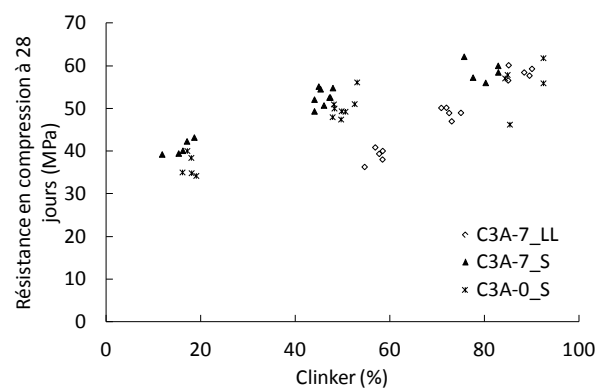


Figure 3-8 : Evolution des résistances en compression à 28 jours en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment.

l'absence de C3A et la présence de C4AF, phase minéralogique moins réactive et moins exothermique (865 J.g^{-1} pour le C3A et 418 J.g^{-1} pour le C4AF [26]). Ceci n'est pas vrai lorsque la quantité de laitier devient trop importante (80 % de laitier), car dans ce cas, le laitier est le réactif majoritaire du ciment.

Par ailleurs, il est reconnu que la présence d'ajouts dans le ciment, que ce soit du filler calcaire ou du laitier, ainsi que l'augmentation du diamètre médian diminuent la quantité de chaleur dégagée [4, 14, 15]. Les ciments C3A-7_S dégagent plus de chaleur que ceux C3A-7_LL de par la réactivité pouzzolanique du laitier.

Enfin, la quantité d'anhydrite ne semble pas avoir d'effet sur la chaleur dégagée.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représente l'évolution du temps où le flux de chaleur est maximal, exprimé en temps corrigé par rapport à la thermoactivation, en fonction du pourcentage de clinker dans le ciment. La prise en compte de la thermoactivation permet de corriger les temps réels mesurés selon la température obtenues si les essais avaient été réalisés en conditions adiabatiques. Les températures adiabatiques calculées sont différentes selon la composition de chaque ciment. L'addition croissante d'ajouts dans le ciment a pour effet de diminuer la température adiabatique, et ce de façon encore plus visible pour le laitier par rapport au filler calcaire. Ainsi, l'augmentation de la quantité d'ajouts dans le ciment, augmente le retard. Pour des pourcentages faibles à moyens (de 5 à 35 pour le filler calcaire ou 42,5 pour le laitier), il est possible de voir que les effets sur le retard semblent équivalents, mais que pour les très grands pourcentages de laitier, le retard peut être triplé. Ceci s'explique par l'activité pouzzolanique du laitier qui répartit la production de chaleur au court du temps, contrairement au clinker qui produit rapidement un pic de chaleur et donc un retard plus faible.

Par ailleurs, il est possible de constater que les ciments C3A-7_S et C3A-0_S présentent une légère différence qui met en avant la plus lente réactivité des ciments au C4AF par rapport à ceux au C3A.

Les **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** représentent l'évolution des résistances en compression à 2 et 28 jours en fonction du pourcentage de clinker présent dans les ciments. Les résistances en compression à 2 jours sont similaires pour les ciments

C3A-7_LL et C3A-7_S alors que les ciments C3A-0_S présentent des résistances nettement inférieures aux deux types de ciments. Au contraire, les résistances en compression à 28 jours présentent des résultats différents : les résistances obtenues pour les ciments contenant du laitier sont supérieures à celles contenant du filler calcaire.

Ceci peut être expliqué par plusieurs phénomènes : l'effet de l'addition et l'effet du type de clinker.

Au jeune âge, le filler calcaire, contrairement au laitier a deux effets : un effet filler et site de nucléation favorisant l'hydratation du ciment et un effet chimique de par son hydratation avec les aluminates de calcium présents dans le ciment, alors que le laitier est peu réactif au jeune âge. Ainsi, les résistances en compression au jeune âge sont quasiment identiques à 2 jours pour C3A-7_LL et C3A-7_S. L'infériorité des résistances obtenues pour les ciments C3A-0_S s'explique par la composition du clinker et l'absence de C3A, plus réactif que le C4AF.

Les résistances obtenues sur le long terme mettent au contraire, en évidence la réactivité du laitier de par son action pouzzolanique, à la différence du filler calcaire, donnant ainsi des résistances supérieures pour les ciments au laitier par rapport à ceux au filler calcaire. A noter également que l'absence de C3A dans le ciment C3A-0_S implique une réactivité plus lente et donc des résistances légèrement plus faibles.

Ainsi au jeune âge, l'effet du clinker de par sa composition prime sur l'effet de l'addition, alors qu'à plus long terme, c'est l'effet de l'addition qui devient majoritaire sur les résistances.

4. CONCLUSION

Grâce à ces essais, il a été possible de mettre en évidence l'effet de l'addition, de la composition du clinker, principalement du C3A et de la finesse sur les caractéristiques du ciment, de l'état frais – mesure de la demande en eau et du temps de prise – à l'état durci – chaleur d'hydratation et résistances mécaniques. La demande en eau est plus influencée par la distribution granulométrique et l'effet du C3A que par la présence d'addition, alors que pour le temps de prise c'est la présence d'addition en plus du C3A qui prime sur la finesse et que l'effet activateur des sulfates sur le laitier est plus efficace lorsqu'il n'y a pas de C3A dans le ciment.

Enfin, une fois le ciment durci et dans le cas de cette étude, c'est l'effet de l'addition et l'effet du C3A qui influencent le plus la quantité de chaleur dégagée lors de l'hydratation. Concernant les résistances mécaniques, au jeune âge, l'effet du clinker de par sa composition prime sur l'effet de l'addition, alors qu'à plus long terme, c'est l'effet de l'addition qui devient majoritaire.

5. RÉFÉRENCES

- [1] Bessa-Badreddine A, Etude de la contribution des additions minérales aux propriétés physiques, mécaniques et de durabilité des mortiers. 2004, Génie Civil, Université de Cergy-Pontoise.
- [2] Berodier E, Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration. 2015, Science et génie des matériaux, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [3] Husson S, Etude physicochimique et mécanique des interactions ciment-fillers. Application aux mortiers. 1991, Génie des procédés, Ecole nationale supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [4] Lothenbach B, Scrivener K, Hooton RD, Supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41:1244-1256.
- [5] Amouri C, Contribution à l'étude de l'influence des différents ajouts sur les propriétés des matrices cimentaires (Caractérisation, performances, durabilité). 2009, Génie civil, Université Mentouri Constantine.
- [6] Boudchicha A, Utilisation des additions minérales et des adjuvants fluidifiants pour l'amélioration des propriétés rhéologiques et mécaniques des bétons. 2007, Génie civil, Université Mentouri Constantine.
- [7] Demirboga R, Influence of mineral admixtures on thermal conductivity and compressive strength of mortar. *Energy and building*, 2003, 35:189-192.
- [8] Lawrence P, Cyr M, Ringot E, Mineral admixtures in mortars: effect of type, amount and fineness of fine constituent on compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35:1092-1105.
- [9] Cyr M, Lawrence P, Ringot E, Efficiency of mineral admixtures in mortars, Quantification of physical and chemical effects of fines admixtures in relation with compressive strength. *Cement and Concrete Research*, 2006, 36:264-277.
- [10] Kadri EH, Aggoun S, De Schutter G, Ezziane K, Combined effect of chemical nature and fineness of mineral powders on Portland cement hydration. *Mater Struct*, 2010, 43:665-673.
- [11] Gutteridge WA, Dalziel JA, Filler cement: The effect of the secondary component on the hydration of Portland cement: Part I. A fine non-hydraulic filler. *Cement and Concrete Research*, 1990, 20:778-782.
- [12] Minard H, Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S-C3A-sulfates-alcalins. 2003, Chimie - Physique, Université de Bourgogne - UFR des Sciences et Techniques.
- [13] Kocaba V, Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags. 2009, Science et génie des matériaux, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- [14] Costoya Fernandez MM, Effect of particle size on the hydration kinetics and microstructural development of tricalcium silicate. 2008, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [15] Bentz DP, Garboczi EJ, Haecker CJ, Jensen OM, Effects of cement particle size distribution on performance properties of Portland cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 1999, 29:1663-1671.
- [16] AFNOR. 2012. NF EN 197-1, Méthodes d'essais des ciments Partie 1 : composition, spécifications et critères de conformité des ciments courants.
- [17] Frigione G, Gypsum in cement. *Advances in Cement Technology*, 1983, 485-532.
- [18] Vesilind PA, The Rosin-Rammler particle size distribution. *Resource Recovery and Conservation*, 1980, 5:275-277.
- [19] AFNOR. 2010. NF EN 196-9, Méthodes d'essais des ciments Partie 9 : Chaleur d'hydratation - Méthode semi-adiabatique.
- [20] AFNOR. 2009. NF EN 196-3+A1, Méthodes d'essais des ciments. Partie 3 : détermination du temps de prise et de la stabilité.
- [21] AFNOR. 2006. NF EN 196-1, Méthode d'essais des ciments. Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques.
- [22] Ferraris CF, Obla KH, Hill R, The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 2001, 31:245-255.
- [23] Locher FW, Sprung S, Korf P, The effect of the particle size distribution and properties strength of Portland cement. *Zement - Kalk - Gips International*, 1973, 26:349-355.
- [24] Sprung S, Kuhlmann K, Ellerbrock HG, Particle size distribution and properties of cement. Part II. Water demand of Portland cement. *Zement - Kalk - Gips International*, 1985, 38:528-534.
- [25] Divet L, Le Roy R, Van Rompaey G, Hydratation du laitier de haut fourneau. *LCPC - Ecole des Ponts et Chaussées*, 2006,
- [26] Hewlett PC, Elsevier, Lea's Chemistry of Cement and Concrete, 4th Edition. 2003.