

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

العلمي وزارة التعليم العالي والبحث

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة البليدة

UNIVERSITE DE BLIDA



MEMOIRE

Présenté par :

Karima MEGUENNI

Ingénieur d'Etat en Génie Civil, Université de BLIDA

en vue de l'obtention du diplôme de :

MAGISTER

THÈME

**MODELISATION DU DEGRE
D'HYDRATATION DES LIANTS
HYDRAULIQUES**

Soutenue le devant le jury composé de :

MM Président

: N. BOURAHLA, Maître de conférences (Université de Blida)

Examineurs

: M. T. ABADLIA, Professeur (I.M.C, Université de Boumerdès)

M. ABED, Maître de conférences (Université de Blida)

M. BOUKENDAKDJI, Maître de conférences (Université de Blida)

Directeur de thèse

: A. BRAHMA, Maître de conférences (Université de Blida)

Remerciements

DEDICACES

Si ce travail a pu être présenté tel qu'il est aujourd'hui, c'est grâce à l'appui et au soutien de certaines personnes.

Tout d'abord mon promoteur Dr A. BRAHMA, à qui je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance pour son orientation et son soutien.

Dr M. ABED, qui m'a permis de réaliser ce travail au Laboratoire de C.A.O Bâtiment de l'institut de Génie Civil, j'aimerais lui exprimer ma très grande reconnaissance.

J'exprime également ma gratitude à Monsieur N. BOURAHLA (Maître de conférence à l'université de Blida), Monsieur AISSANI (Professeur à l'université de Blida), Mademoiselle G. SAÏDI, Monsieur A. LARIBI, ainsi qu'à tout enseignant qui m'a appuyé par ses connaissances.

Mes remerciements vont aussi à Messieurs les membres de jury qui ont accepté d'être rapporteurs à ce travail.

Enfin, je remercie tous mes collègues et tous mes amis (es) pour toute l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter

DEDICACES

Je dédie ce travail :

A mes chers parents

A mes soeurs mes frères et ma belle sœur

A ma famille

A mes amis (es)



ملخص

RESUME

تشكل الملاطات الهيدرو لية الأطوار النشيطة لكل مادة هيدرو لية. معرفة تصرف هذه الأطوار خلال عملية الإماهة تسمح بدون شك إلقاء الضوء على الوسائط التي تؤثر على هذه الملاطات الهيدرو لية و التي تعتبر في الوقت الحالي غير معرفة بصورة واضحة.

نستطيع إن نعتبر الملاطات كمسؤول رئيسي لكل التحويلات المحدثة في خواص المواد الهيدرو لية.

قد اقترحنا في إطار هذا العمل دراسة تطور نسبة وفرة المياه المركبة كيميائيا خلال عملية الإماهة

أظهرت هذه الدراسة انه يمكن تمثيل تطور إماهة الملاطات بدرجةتها الإماهية كنموذج رياضي.

برر النموذج المبكر بمواجهته مع نتائج تجريبية. أظهرت خصوصية هذا النموذج توافق تام مع العوامل التطبيقية التي تمثل الملاطات.

ومن ناحية أخرى فقد اظهرت ان النموذج الذي تم إبتكاره إنه بإمكان التنبؤ بدقة مقبولة النتائج الميكانيكية القياسية للمواد الهيدرو لية.

موتس-كيس : pâtes de ciment - eau combinée - degré d'hydratation - modélisation mathématique - prévision de la résistance du béton.

RESUME

Le liant hydraulique constitue la phase active de tout matériau hydraulique. La connaissance du comportement de cette dernière en cours d'hydratation permet sans aucun doute de jeter la lumière sur certains paramètres, liés au durcissement des matériaux hydrauliques, jusqu'à présent mal connu. Le liant peut être considéré comme le responsable majeur de toute modification dans les propriétés physico-chimiques des matériaux hydrauliques.

Nous nous sommes proposés dans ce travail d'étudier l'évolution de la teneur en eau combinée des pâtes de ciment en cours d'hydratation

Cette étude a montré que l'évolution de l'hydratation du liant peut être caractérisé par son degré d'hydratation auquel nous nous sommes intéressés et que nous avons pu représenter par un modèle mathématique.

Le modèle conçu a été justifié par confrontation à des résultats expérimentaux. Ce modèle a montré une parfaite concordance avec d'autres facteurs pratiques qui caractérisent les liants.

Par ailleurs, le modèle « M.L.A.C » que nous avons développé a permis d'éclairer certaines particularités dans l'évolution de l'hydratation des pâtes de ciment Portland et a montré qu'il est désormais possible de prévoir, avec une ou plus au moins grande précision, les performances mécaniques des matériaux hydrauliques.

mots-clés : pâtes de ciment - eau combinée - degré d'hydratation - modélisation mathématique - prévision de la résistance du béton.

TABLE DES MATIERES
ABSTRACT

The hydraulic binder constitutes the active phase of whole hydraulic material. the knowledge of the behaviour in the course of hydration allows without no doubt o focus on certain parameters, linked to the hardening, hydraulic materials, up hill now poorly known. The binder can be conspired as the major as the major responsible of all modification in hydraulic material properties.

We have planned in this work to study the evolution of the content in combined water in the course of hydration.

This study has shown that the evolution of the hydration of the binder can be characterised by its degree of hydration which have been able to represent by a mathematical model.

The conceived model has been justified by confrontation to experimental results. This model has shown a perfected concordance with other practical factors that characterised the binders.

Furthermore, the model « M.L.A.C » that we have developed shown that it is henceforth possible to predict, with an or more at last great precision, mechanical performances of hydraulic materials.

Keywords : paste of cement - combined water - degree of hydration - mathematical model - prediction of strength of concrete.

TABLE DES MATIERES

II. 4. DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU COMBINEE.....	31
II. 4. 1. Influence du rapport E/C.....	31
II. 4. 2. Influence de la température.....	33
II. 5. DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU COMBINEE.....	35
Chapitre III: MODELISATION	
III. 1. INTRODUCTION.....	38
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xii
III. 2. 1. Identification des paramètres des modèles.....	39
INTRODUCTION.....	02
III. 2. 3. Modèle choisi.....	42
Chapitre I: GENERALITES	
I. 1. GENERALITES.....	05
I. 2. GENERALITES SUR LE PROCESSUS D'HYDRATATION.....	07
I. 2. 1. Hydratation des composants du ciment.....	08
I. 2. 2. Cinétique de l'hydratation.....	11
I. 2. 3. L'eau dans la pâte de ciment.....	14
I. 3. DEGRE D'HYDRATATION.....	19
I. 4. QUELQUES TENTATIVES DE MODELISATION DU DEGRE D'HYDRATATION.....	24
III. 5. VALIDITE DU MODELE.....	52
III. 6. POINT D'INFLXION ET DEBUT DE PRISE.....	57
Chapitre II: RESULTATS EXPERIMENTAUX	
II. 1. INTRODUCTION.....	29
II. 2. MATERIAUX UTILISES.....	29
II. 3. TECHNIQUE D'APPRECIATION DE L'EAU COMBINEE.....	30

II. 4	DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU COMBINEE.....	31
II. 4. 1	Influence du rapport E/C	31
II. 4. 2	Influence de la température.....	33
II. 5	DETERMINATION DU TEMPS DE DEBUT DE PRISE	35
 Chapitre III: MODELISATION		
III. 1	INTRODUCTION.....	38
III. 2	CHOIX DU MODELE.....	39
III. 2. 1	Identification des paramètres des modèles.....	39
III. 2. 2	Validité du modèle.....	41
III. 2. 3	Modèle choisi.....	42
III. 3	PRESENTATION DU MODELE CHOISI: modèle « M.L.A.C ».....	45
III. 4	MODELISATION DES PARAMETRES DU MODELE « M.L.A.C »..	47
III. 4. 1	Présentation du modèle de régression.....	47
III. 4. 2	Estimation des paramètres.....	47
III. 4. 3	Evaluation du modèle estimé	48
III. 4. 4	Test des modèles	51
III. 5	VALIDITE DU MODELE.....	52
III. 6	APPLICATION DU MODELE AUX DIFFERENTS TYPES DE CEMENTS.....	57
III. 7	PARTICULARITE DU MODELE.....	58
III. 8	IDENTIFICATION DES AUTRES PARAMETRES LIES A L'HYDRATATION.....	62
III. 9	POINT D'INFLEXION ET DEBUT DE PRISE.....	64

Chapitre IV: PREVISION DES PERFORMANCES PHYSICO-CHIMIQUES

IV. 1 INTRODUCTION.....	71
IV. 2 RESISTANCE A LA COMPRESSION.....	71
IV. 2. 1 Origine de l'évolution de la résistance des pâtes de ciment.....	71
IV. 2. 2 Résistance à la compression et degré d'hydratation.....	73
IV. 2. 3 Application du modèle « M.L.A.C » à la résistance du béton... 77	
CONCLUSION.....	84
RECOMMANDATIONS.....	86
Figure 1.1: Structure de l'ettringite.....	15
Figure 1.2: Schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H.....	16
Figure 1.3: Perte d'eau par chauffage d'un ciment Portland hydraté.....	17
Figure 1.4: Perte d'eau par chauffage de différents ciments Portland hydratés.....	18
Figure 1.5: Divers états dans l'hydratation d'un ciment Portland hydraté.....	19
Figure 1.6: Variation du degré d'hydratation du C ₃ S.....	20
Figure 1.7: Variation du degré d'hydratation du C ₂ S.....	20
Figure 1.8: Variation du degré d'hydratation pour les différents composants du clinker pour deux ciments différents.....	21
Figure II.1: Quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C.....	32
Figure II.2: Quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cure.....	35
Figure II.3: Variation du temps de début de prise avec le rapport E/C.....	36

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1:	Structure de l'ettringite.....	15
Figure I. 2:	Schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H.....	16
Figure I. 3:	Perte d'eau par chauffage d'un ciment Portland hydraté...	17
Figure I. 4:	Perte d'eau par chauffage de différents ciments Portland hydratés.....	18
Figure I. 5:	Divers états dans l'hydratation d'un ciment Portland hydraté.....	19
Figure I. 6:	Variation du degré d'hydratation du C_3S	20
Figure I. 7:	Variation du degré d'hydratation du C_2S	20
Figure I. 8:	Variation du degré d'hydratation pour les différents composants du clinker pour deux ciments différents	21
Figure II. 1:	Quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C.....	33
Figure II. 2:	Quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cure.....	35
Figure II. 3:	Variation du temps du début de prise avec le rapport E/C..	36

Figure II. 4:	Variation du temps du début de prise avec la température de cure	36
Figure III. 1:	Evolutions des quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C... ..	44
Figure III. 2:	Evolutions des quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cure	44
Figure III. 3:	Courbe représentative du modèle	45
Figure III. 4:	Accroissement relatif	46
Figure III. 5:	Variation du degré d'hydratation pour de différents rapports E/C	54
Figure III. 6:	Variation du degré d'hydratation pour de différentes températures de cure	54
Figure III. 7:	Comparaison des valeurs extrapolées par le modèle « M.L.A.C. » et le modèle de «BYFORS » pour différents rapports E/C	56
Figure III. 8:	Comparaison des valeurs extrapolées par le modèle «M.L.A.C. »et le modèle de «BYFORS » pour différentes températures de cure	57
Figure III. 9:	Variation de la quantité d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour différents ciments	58
Figure III. 10:	Variation du point d'inflexion avec la température	60
Figure III. 11:	Variation du point d'inflexion avec le rapport E/C	61
Figure III. 12:	Variation du début de prise avec le rapport E/C	63
Figure III. 13:	Variation du temps du début de prise avec la température ..	64

Figure III. 14:	Variation du début de prise et le point d'inflexion avec le rapport E/C.....	65
Figure III. 15:	Variation du début de prise et le point d'inflexion avec la température.....	65
Figure III. 16:	Influence de la température sur les temps de prise d'un CPA (E/C: 0.45 ou 0.50 ou 0.55) D: début de prise- F: fin de prise.....	66
Figure III. 17:	Influence du rapport E/C sur les temps de prise (CPA 400).....	67
Figure III. 18:	Variation du point d'inflexion en fonction du début de prise pour différentes températures.....	68
Figure III. 19:	Variation du point d'inflexion en fonction du début de prise pour différents rapports E/C.....	68
Figure IV. 1 :	Evolution des résistances pour chacune des réactions d'hydratation.....	74
Figure IV. 2 :	Relation entre la résistance à la compression et la quantité d'eau combinée.....	75
Figure IV. 3 :	Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour de différents températures.....	76
Figure IV. 4 :	Evolution du degré d'hydratation et de la résistance pour de différents températures.....	76
Figure IV. 5 :	Evolution des résistances au très jeune âge pour différentes températures.....	78
Figure IV. 6 :	Evolution des résistances en fonction de l'âge pour des températures différentes.....	79

Figure IV. 7 :	Evolution des résistances en fonction du degré d'hydratation pour des températures différentes.....	79
Figure IV. 8 :	Evolution de la résistance en compression à 1, 3 et 28 jours, à différentes températures	80
Figure IV. 9 :	Evolution de la résistance en compression en fonction de la température à 1 et 28 jours.....	81
Tableau I. 1 :	Valeurs de « A » pour différents ciments	12
Tableau I. 2 :	Valeurs de « E/R » pour différents ciments	13
Tableau I. 3 :	Quantité d'eau liée en fonction des hydrates	21
Tableau I. 4 :	Estimation de la quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète d'un ciment Portland type.....	23
Tableau II. 1 :	Caractéristiques du ciment utilisé (CPA 55R).....	36
Tableau II. 2 :	Quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C	37
Tableau II. 3 :	Quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cura....	34
Tableau III. 1-a :	tests du paramètre « a »	52
Tableau III. 1-b :	tests du paramètre « b »	53
Tableau III. 1-c :	tests du paramètre « c »	54

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1:	Valeurs de « A » pour différents ciments.....	12
Tableau I. 2:	Valeurs de « E/R » pour différents ciments.	13
Tableau I. 3:	Quantité d'eau liée en fonction des hydrates	22
Tableau I. 4:	Estimation de la quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète d'un ciment Portland type.....	23
Tableau II. 1:	Caractéristiques du ciment utilisé (CPA 55R).....	30
Tableau II. 2:	Quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C.....	32
Tableau II. 3:	Quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différents températures de cure....	34
Tableau III. 1-a :	tests du paramètre « a »	52
Tableau III. 1-b :	tests du paramètre « b ».....	52
Tableau III. 1-c :	tests du paramètre « c »	52

INTRODUCTION

Les matériaux hydrauliques sont les plus employés en constructions civiles et industrielles. Pour des besoins économiques, on assiste de plus en plus aux tentatives assez fréquentes de leur parfaite maîtrise sur le site et dans la préfabrication.

INTRODUCTION

Dans les matériaux hydrauliques, le liant constitue la seule phase active. Dans ce cas, il peut être, a fortiori, responsable directement et, dans une mesure un peu moindre, indirectement du comportement spontané du matériau en cours de durcissement et aussi des développements de ses performances physico-chimiques. On peut dire donc que toute modification de la phase active des mélanges hydrauliques, se répercute sur le comportement du matériau dans son ensemble.

Au cours de l'hydratation, on assiste à la fixation de l'eau par les composés anhydres du liant; la vitesse de fixation de l'eau dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du liant, la température de cure, le rapport E/C...

L'évolution de la teneur en eau combinée du liant constitue un paramètre essentiel de l'analyse du développement des propriétés physico-chimiques des matériaux hydrauliques en cours de durcissement.

Nous pouvons dire, ici, que toute tentative de prévision correcte des performances des matériaux hydrauliques doit prendre en considération l'évolution de la phase active, constituée le plus souvent par le liant, lequel peut être caractérisée par l'évolution du degré d'hydratation du liant considéré.

INTRODUCTION

Les matériaux hydrauliques sont les plus employés en constructions civiles et industrielles. Pour des besoins économiques, on assiste de plus en plus aux tentatives assez fréquentes de leur parfaite maîtrise sur le site et dans la préfabrication.

Dans les matériaux hydrauliques, le liant constitue la seule phase active. Dans ce cas, il peut être, a fortiori, responsable directement et, dans une mesure un peu moindre, indirectement du comportement spontané du matériau en cours de durcissement et aussi des développements de ses performances physico-chimiques. On peut dire donc que toute modification de la phase active des mélanges hydrauliques, se répercute sur le comportement du matériau dans son ensemble.

Au cours de l'hydratation, on assiste à la fixation de l'eau par les composés anhydres du liant; la vitesse de fixation de l'eau dépend de plusieurs paramètres tels que la nature du liant, la température de cure, le rapport E/C...

L'évolution de la teneur en eau combinée du liant constitue un paramètre essentiel de l'analyse du développement des propriétés physico-chimiques des matériaux hydrauliques en cours de durcissement.

Nous pouvons dire, ici, que toute tentative de prévision correcte des performances des matériaux hydrauliques doit prendre en considération l'évolution de la phase active, constituée le plus souvent par le liant, lequel peut être caractérisée par l'évolution du degré d'hydratation du liant considéré.

En outre, dans les matériaux hydrauliques classiques, le liant constitue une matrice pour les granulats généralement inertes ce qui montre bien le rôle prédominant du liant dans les éventuelles évolutions des performances physico-chimiques des matériaux hydrauliques.

Cette étude traite de la vitesse de fixation de l'eau combinée par les pâtes de ciment en cours d'hydratation.

Nous avons développé un modèle mathématique à partir des résultats expérimentaux donnant l'évolution de la teneur en eau combinée des pâtes de ciment en fonction du temps. Ce modèle prend en compte les différents paramètres qui agissent sur l'hydratation, à savoir: le rapport E/C, la température et la finesse du liant.

Dans ce qui suit nous avons scindé notre travail comme suit:

Dans le premier chapitre, nous donnons un aperçu global sur les différents paramètres relatifs à l'hydratation des liants, puis quelques tentatives de modélisation recueillies dans la littérature.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons des résultats expérimentaux à partir desquels nous avons tiré les données de base nécessaires à notre travail. Nous donnons aussi un descriptif des conditions de réalisation d'expériences relatives aux résultats expérimentaux auxquels nous nous sommes référés.

Au troisième chapitre, nous traitons de la modélisation de l'évolution de la teneur en eau combinée par les pâtes de ciment. Dans ce même chapitre, nous donnons une confrontation entre les résultats expérimentaux et ceux prévus par le modèle développé que nous avons dénommé « **M.L.A.C** » (**Modèle Logistique Adapté au Ciment**). Au cours de ce même chapitre, nous nous sommes intéressés à d'autres paramètres tels que les points particuliers dans l'évolution de la teneur en eau combinée et les délais de prise.

Enfin, dans un quatrième chapitre, nous donnons un exemple d'application de notre modèle aux prévisions des performances mécaniques des matériaux hydrauliques (béton dans le cas présent).

GENERALITES

chapitre I

1.1 GENERALITES

Les ciments Portland artificiels sont des poudres fines constituées de silicates et d'aluminates qui se structurent, en présence d'eau au cours de l'hydratation, pour former une pierre artificielle.

Le ciment Portland résulte de la mouture de clinker, qui est obtenu à partir d'un mélange de matières premières (environ 80%) et de gypse (environ 20%). Pour obtenir des caractéristiques bien définies d'un ciment, il convient de doser avec précision la silice, l'alumine, le fer et la chaux lesquels se combinent pour donner des silicates et des aluminates de chaux dont le plus important est le silicate tricalcique (C_3S).

* Constituants du Ciment

Le ciment est un mélange finement broyé de clinker et de gypse. Ce dernier est introduit pour réguler la prise du ciment. Le clinker est constitué de quatre principaux minéraux :

- Silicate tricalcique C_3S (alite)
- Silicate bicalcique C_2S (béhélite)
- Aluminate tricalcique C_3A
- Aluminoferrite tétracalcique C_4AF

Outre ces quatre principaux minéraux, on peut rencontrer d'autres éléments mineurs dans le clinker qui, en général, abaissent la qualité du ciment; les plus fréquents sont: CaO , K_2O , MgO , Na_2O . Certains oxydes, tels que CaO et MgO , connus pour leur caractère expansif, sont en général limités respectivement à 2% et 5%.

GENERALITES

• *Composition*

Le ciment est constitué par un mélange, en proportions convenables, de corps suivants [1]:

CaO 62 - 67 %

SiO_2 19 - 25 %

Al_2O_3 2 - 9 %

Fe_2O_3 0 - 3 %

$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 0 - 1,5 %

I.1 GENERALITES

Les ciments Portland artificiels sont des poudres fines constituées de silicates et d'aluminates qui se structurent, en présence d'eau au cours de l'hydratation, pour former une pierre artificielle.

Le ciment Portland résulte de la mouture de clinker, qui est obtenu à partir d'un mélange convenablement dosé et homogénéisé de calcaire (environ 80%) et d'argile (environ 20%) cuit à une température de l'ordre de 1450°C . Pour obtenir des caractéristiques bien définies d'un ciment, il convient de doser avec précision la silice, l'alumine, le fer et la chaux lesquels se combinent pour donner des silicates et des aluminates de chaux dont le plus important est le silicate tricalcique (C_3S).

♦ *Constituants du Ciment*

Le ciment est un mélange finement broyé de clinker et de gypse. Ce dernier est introduit pour réguler la prise du ciment. Le clinker est constitué de quatre principaux minéraux:

- Silicate tricalcique C_3S (alite)
- Silicate bicalcique C_2S (bélite)
- Aluminate tricalcique C_3A
- Aluminoferrite tétracalcique C_4AF .

Outre ces quatre principaux minéraux, on peut rencontrer d'autres éléments mineurs dans le clinker qui, en général, abaissent la qualité du ciment; les plus fréquents sont: CaO , K_2O , MgO , Na_2O . Certains oxydes, tels que CaO et MgO , connus pour leur caractère expansif, sont en général limités respectivement à 2% et 5%.

* Composition chimique du ciment

Le ciment est constitué par un mélange, en proportions convenables, de corps suivants [1]:

CaO	62 - 67 %
SiO_2	19 - 25 %
Al_2O_3	2 - 9 %
Fe_2O_3	1 - 5 %
MgO	0 - 3 %
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0 - 1.5 %

* Composition minéralogique du ciment

La composition minéralogique du ciment peut être appréciée par la formule de BOGUE [2]:

$$\text{C}_3\text{S} = 4.071\text{CaO} - 7.6 \text{SiO}_2 - 6.781\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.403\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2.852\text{SO}_3$$

$$\text{C}_2\text{S} = 2.867 \text{SiO}_2 - 0.754 \text{C}_3\text{S}$$

$$\text{C}_3\text{A} = 2.650 \text{Al}_2\text{O}_3 - 1.692 \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{C}_4\text{AF} = 3.043 \text{Fe}_2\text{O}_3$$

Pour un ciment Portland ordinaire, les constituants minéralogiques sont compris dans les limites suivantes:

C_3S	50 - 75 %
C_2S	7 - 30 %
C_3A	0 - 16 %
C_4AF	0 - 20 %

Suivant les proportions de ces éléments, le ciment pourra avoir des propriétés très différentes, par exemple:

- un ciment sans aluminoferrite tétracalcique, C_4AF , sera un ciment blanc;
- un ciment à forte teneur en silicate tricalcique, C_3S , aura de fortes résistances mécaniques;
- un ciment à faible teneur en aluminat tricalcique aura une très bonne résistance à l'action des eaux agressives.

I. 2 GENERALITES SUR LE PROCESSUS D'HYDRATATION

Deux théories ont été proposées à la fin du siècle dernier; l'une par LECHATELIER en 1887 (ou mécanisme par passage en solution); l'autre par MICHAELIS en 1893 (ou mécanisme sans passage en solution).

D'après LECHATELIER, l'hydratation des liants hydrauliques se fait par dissolution des éléments du produit anhydre dans l'eau interstitielle suivie d'une cristallisation des hydrates par combinaison des ions présents dans la solution ainsi formée.

Pour MICHAELIS, l'hydratation se fait par migration de l'eau vers le grain anhydre à travers un gel solide formé à la surface des grains.

Ces deux théories s'accordent sur la dissolution des aluminates ainsi que sur le rôle prépondérant du silicate tricalcique, mais différent par l'appréciation du rôle joué par la silice.

Le mécanisme d'hydratation au cours des premières étapes est resté un point de divergence entre les chercheurs, en particulier l'hydratation précoce du C_3S et ce, jusqu'à l'introduction de nouvelles techniques physiques de résolution, parmi lesquelles on peut citer: la microscopie électronique à très haute tension (DOUBLE et al 1978, JENNING et al 1979, BIRCHALL et al 1978) et la Spectrométrie de photoélectrons émis par Rayons X (XPS) ou ESCA (Electron Spectroscopy for chemical Analysis, THOMASSIN et al 1979, MENETRIER et al 1979). La première technique a permis de savoir que, dès le contact avec l'eau, une membrane se forme autour des grains de C_3S et ne laisse passer que les ions de Ca^{2+} . La seconde a permis la détermination de la composition de la couche

superficielle des grains de C_3S dès la cinquième seconde. Pour le C_3A (BARRET, 1978) a pu mettre en évidence que son hydratation se fait par passage en solution [3].

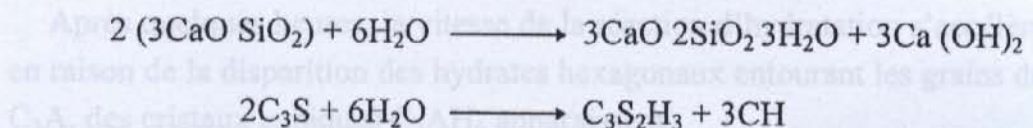
I. 2. 1 Hydratation des composants du ciment

La réaction d'hydratation du ciment Portland combine les réactions d'hydratation des principaux composants du clinker et éventuellement de ces composants secondaires. Ces réactions sont plus complexes du fait des interactions chimiques et thermiques qui se produisent au cours du processus d'hydratation.

♦ Hydratation du C_3S

Durant la réaction du C_3S avec l'eau, il se forme des cristaux de portlandite $Ca(OH)_2$ et des fibres longues de silicates de calcium hydraté gélatineux ou presque amorphes. Ce gel de silicates de calcium hydraté est noté C-S-H sans préciser la composition vu que cette dernière peut varier au cours de l'hydratation, elle dépend de la teneur en eau (E/C) et de la température de cure.

A l'hydratation complète, la réaction peut être représentée, sans prendre en considération la complexité de la réaction, par l'équation suivante [2]:



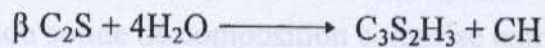
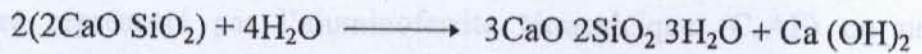
Les réactions précédentes se poursuivent pendant quelques heures à vitesse constante, le produit initial formé (C-S-H) enrobe les grains de C_3S . Par la suite, ces réactions reprennent de la vitesse.

Après une dizaine d'heures, la couche formée sur la surface de C_3S atteint une épaisseur suffisante pour ralentir la diffusion des ions et de l'eau; la réaction se poursuit mais à une vitesse de plus en plus faible. La réaction n'est atteinte qu'après de nombreuses années.

♦ Hydratation du C_2S

Le silicate bicalcique C_2S existe sous quatre formes différentes: γ , β , α et α' . Toutefois, dans un ciment Portland la forme β est, généralement, la plus fréquente; c'est cette dernière forme qui est attaquée par l'eau; la forme α ou α' est occasionnelle.

La réaction d'hydratation de C_2S aboutit à des produits de même type que ceux obtenus par le C_3S mais avec une vitesse beaucoup plus lente. La réaction d'hydratation complète peut être donnée par l'équation suivante [2]:

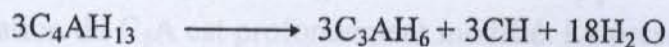


♦ Hydratation du C_3A

Lorsque l'aluminate tricalcique C_3A est mis en présence de l'eau, une réaction accélérée se produit et conduit à la formation d'un gel (alumine hydratée) et des aluminates C_2AH_8 et C_4AH_{13} qui apparaissent sous forme de plaquettes hexagonales.



Après quelques heures, la vitesse de la réaction d'hydratation s'accélère en raison de la disparition des hydrates hexagonaux entourant les grains de C_3A , des cristaux cubiques C_3AH_6 apparaissent.



L'hydratation à l'autoclave de C_3A , ou même dans l'eau à $50^\circ C$ aboutit à la formation directe de C_3AH_6 sans passage par les hydrates en plaquettes hexagonales [2]. Le C_3AH_6 peut également se former très rapidement à température ambiante lorsque C_3A est mélangé à une petite quantité d'eau, car il se produit une élévation de température favorisant la formation de C_3AH_6 . L'hydratation complète d'une telle pâte est atteinte

lentement en raison de la protection fournie au grain anhydre par la pellicule d'hydrate cubique [2].

L'aluminate tricalcique C_3A a une précipitation rapide ce qui bloque l'hydratation des autres constituants du clinker et en particulier celle de C_3S ; pour cette raison on ajoute, en général, un régulateur de prise qu'est le gypse.

♦ *Hydratation du C_4AF*

Le processus d'hydratation de la phase ferrite d'un ciment Portland peut être représenté par l'aluminoferrite tétracalcique (C_4AF) ou un élément de la série des éléments des solutions solides $C_2A_{1-x}F_x$ [3]; c'est-à-dire, une solution solide de composition comprise entre C_6AF_2 et C_6A_2F .

Une fois le C_4AF mélangé à l'eau des cristaux plats hexagonaux se forment rapidement; ces cristaux hexagonaux apparaissent le plus souvent en rosaces [2].

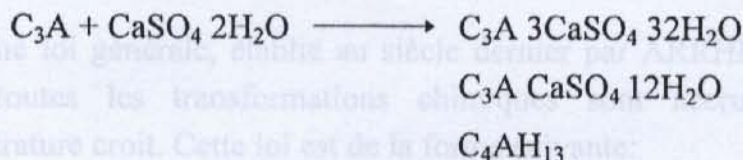
L'hydratation de l'aluminoferrite tétracalcique aboutit à la formation de sulfoaluminates et de sulfoferrates de calcium hydratés similaires à ceux produit par l'aluminate tricalcique C_3A ; cependant le C_4AF s'hydratent plus lentement que le C_3A .

♦ *Action du Gypse*

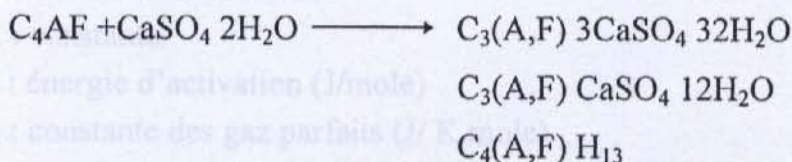
En présence du sulfate de calcium $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ (gypse), les produits d'hydratation du C_3S et du β - C_2S sont légèrement modifiés; par contre le processus d'hydratation du C_3A est profondément modifié. La présence du gypse permet de réguler l'hydratation du C_3A , la réaction devient alors lente à cinétique variable.

L'hydratation du C_3A , en présence du gypse, donne naissance à une série de sulfoaluminates. Au début il y a formation de trisulfoaluminate de calcium hydraté ou ettringite qui apparaît généralement sous forme de fines aiguilles et recouvre les grains anhydres d'une couche semi-perméable qui freine l'hydratation.

D'autres réactions se produisent, après épuisement du gypse, et donnent naissance au monosulfoaluminate et à l'aluminate hydraté qui se présentent en plaquettes hexagonales.



Dans le cas de C_4AF , l'hydratation en présence de gypse conduit à une solution solide de sulfoaluminates et de sulfoferrates.



I. 2. 2 Cinétique de l'hydratation

La cinétique d'hydratation des ciments est très complexe, car les divers composants du ciment présentent des différences importantes à cet égard.

L'hydratation du silicate tricalcique C_3S est très rapide mais reste toujours moins rapide que celle de l'aluminate tricalcique C_3A ; par contre l'hydratation du silicate bicalcique C_2S et surtout celle de l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF est plutôt lente. Les réactions de ces quatre minéraux ne présentent pas une succession mais un échelonnement; autrement dit, certaines réactions peuvent commencer avant que d'autres ne se terminent.

La cinétique de l'hydratation des composants du clinker varie largement en fonction de la température, de la surface spécifique et dans une moindre mesure, de la quantité d'eau de gâchage.

♦ Température

La température joue un rôle important dans la cinétique de l'hydratation; elle favorise les réactions entre l'eau et les constituants anhydres du ciment.

Il est bien connu que l'abaissement de température allonge la période dormante d'un ciment. Pour des températures inférieures à -10°C les réactions chimiques ne se produisent plus [3]; pour y remédier il est nécessaire d'ajouter des adjuvants accélérateurs ou de chauffer la pâte.

Une loi générale, établie au siècle dernier par ARRHENIUS, montre que toutes les transformations chimiques sont accrues lorsque la température croît. Cette loi est de la forme suivante:

$$k = A.e^{-\frac{E}{R.T}} \quad (\text{I. 1})$$

k : vitesse de la réaction

A : constante

E : énergie d'activation (J/mole)

R : constante des gaz parfaits (J/ K.mole)

T : température ($^{\circ}\text{K}$)

Pour les réactions d'hydratation des liants hydrauliques, l'énergie d'activation R est de l'ordre de 8.31 J/ K.mole [4].

La constante A est un facteur qui dépend de la nature de ciment utilisé, Elle se détermine expérimentalement à partir d'un grand nombre d'essais, on peut retenir les valeurs suivantes données au tableau I.1:

Tableau I. 1 Valeurs de « A » pour différents ciments
(d'après [5])

Type du ciment	A
THR	1.20
CPA 55R	1.30
CPA 55	1.40
CPJ 45R	1.50
CPJ 45	1.70
CLK	2.05

Ces valeurs montrent bien que le coefficient **A** peut être directement lié à la classe vraie du ciment à l'âge de deux jours [5]: plus la résistance est importante, plus le coefficient **A** est faible.

L'énergie d'activation **E** peut être mesurée à partir de la loi d'ARRHENIUS en déterminant expérimentalement les vitesses de réactions « **k** » (eq. I.1) à différentes températures [6]; on peut tracer alors le graphe $\text{Log } k = f(1/T)$ qui est une droite de pente $(- E/R)$. On en déduit **E**.

I.2.3 L'eau dans la pâte de ciment

L'énergie d'activation peut aussi être considérée comme fonction de température, elle est donnée par les expressions suivantes proposées par HANSEN et PEDERSEN (1977) [7].

$$E = 33.5 + 1.47 \times (20 - T) \text{ kJ/mole} \quad \text{pour } T < 20^\circ \text{C} \quad (\text{I.2})$$

$$E = 33.5 \text{ kJ/mole} \quad \text{pour } T \geq 20^\circ \text{C}$$

Dans une étude réalisée par BRESSON, l'énergie d'activation **E**, et plus précisément le rapport **E/R** a été déterminé pour différents ciments. Au tableau I.2 sont regroupés les valeurs de **E/R** obtenues.

Tableau I. 2 Valeurs de « **E/R** » pour différents ciments
(d'après [5])

Type du ciment	E/R
THR	3540
CPA 55R	3970
CPA 55	4150
CPJ 45R	4810
CPJ 45	5530
CLK	6700

♦ *Surface Spécifique*

Il est évident que l'hydratation d'un ciment est d'autant plus rapide que sa surface spécifique est élevée puisque la réaction chimique est proportionnelle à l'étendu de la surface de contact.

Par ailleurs, il est bien connu qu'un grain de taille supérieure à 30 μm ne s'hydratent jamais complètement.

I. 2. 3 L'eau dans la pâte de ciment

En général, dans un matériau hydraulique l'eau peut exister sous trois formes: eau libre, eau adsorbée, eau combinée.

♦ *L'eau libre*

L'eau libre, ou interstitielle, est l'élément déformable dans lequel s'effectuent les écoulements et les cisaillements lors de la mise en œuvre du matériau. La structure poreuse du matériau est le résultat de la migration de cette eau ou de son élimination lors du ressuage, de l'évaporation et de la dessiccation.

♦ *L'eau adsorbée*

L'adsorption est un phénomène, physique (physisorption) ou chimique (chimisorption) qui tend à réduire l'énergie libre superficielle par fixation de molécules du milieu extérieur [8].

* La physisorption

Ce phénomène se manifeste, dans le cas de l'eau, par la formation de quelques couches moléculaires bien réparties à la surface de l'adsorbant. Ainsi les propriétés physiques de cette eau seront modifiées et on assiste à l'augmentation de sa viscosité et à sa densité. L'adsorption physique joue un rôle important dans l'écoulement de l'eau à l'intérieur des capillaires de la pâte de ciment.

* La chimisorption

La chimisorption correspond, dans le cas général à la formation d'une liaison chimique entre les atomes de la surface du solide et

les molécules de l'adsorbant; dans le cas de l'eau elle se traduit par une dissociation par rupture de la liaison covalence O-H.

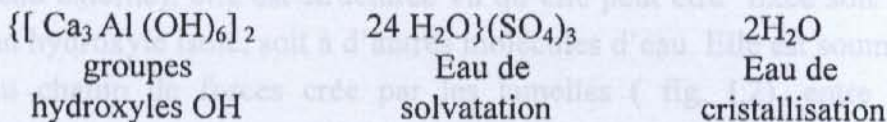
La chimisorption est un phénomène lent qui peut se produire à la suite de l'adsorption physique, aussi, l'énergie mise en jeu dans la chimisorption est plus importante que dans la physisorption vu que la structure de la molécule est modifiée.

♦ L'eau combinée

A l'état combinée, l'eau existe sous forme d'eau de solvation et d'eau de cristallisation, comme elle peut être sous forme de groupements hydroxyles. Deux types de structures sont donnés en exemple: l'ettringite et le C-S-H.

* L'eau dans l'ettringite:

L'ettringite ou trisulfoaluminate de calcium présente la formule développée suivant [8]:



Au cours de la cristallisation, les ions $[\text{Ca}_3 \text{Al} (\text{OH})_6 12 \text{H}_2\text{O}]^{3+}$ forment les colonnes parallèles au grand axe des aiguilles à base hexagonale (produit de la cristallisation de L'ettringite). Entre ces colonnes se placent quatre canaux, trois contiennent les ions SO_4^{2-} et le quatrième les molécules d'eau de cristallisation [8] (fig. I.1).

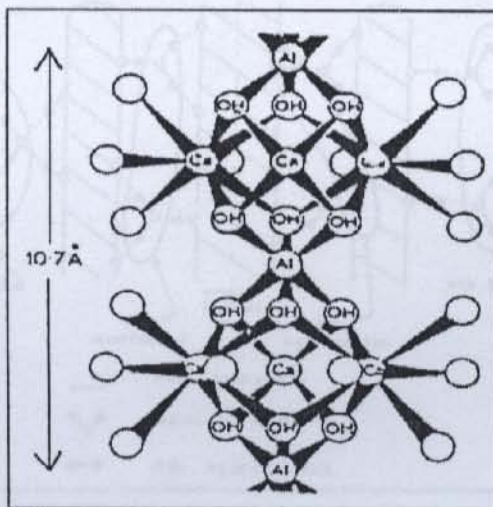


Figure I. 1 Structure de L'ettringite (d'après [8])

Les cercles vides représentent les molécules d'eau de solvation

* L'eau dans le C-S-H:

Dans la pâte de ciment Portland, le C-S-H est le principal constituant de la pâte hydratée. La majorité des chercheurs estime que la particule élémentaire de C-S-H se présente sous forme de fibres composées de lamelles enroulées sur elles mêmes. Chaque lamelle est formée de deux ou trois fibres.

Dans cette structure l'eau peut apparaître sous trois formes: hydroxylique, interfeuille et interlamellaire.

Cette structuration a été mise en évidence par SIERRA (1974) en s'appuyant sur un grand nombre de techniques expérimentales (thermogravimétrie, spectrométrie d'absorption infrarouge,...).

- *L'eau interfeuille*: cette eau est fixée entre les feuillets par l'intermédiaire de ponts hydrogènes avec les hydroxyles(fig. I.1).

- *L'eau interlamellaire*: cette eau est située entre les lamelles (eau externe); elle est structurée vu qu'elle peut être fixée soit sur un hydroxyle isolé, soit à d'autres molécules d'eau. Elle est soumise au champ de forces crée par les lamelles (fig. I.2). entre les feuillets par l'intermédiaire de ponts d'hydrogènes avec les hydroxyles.

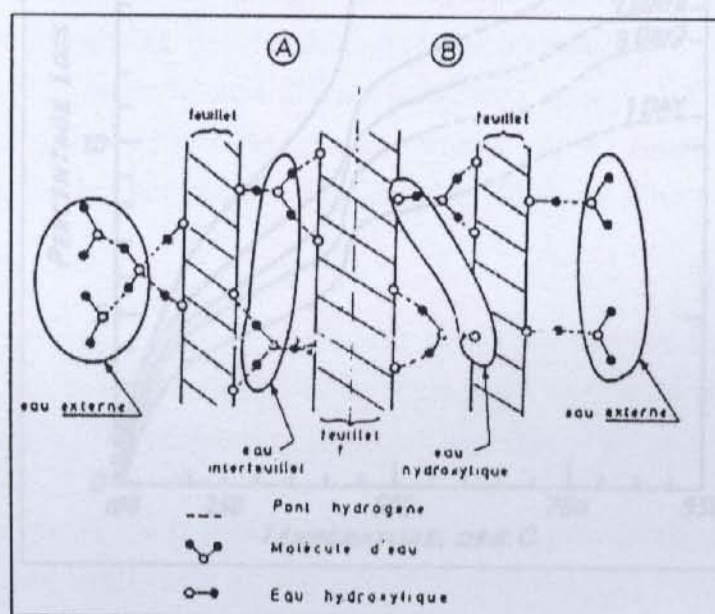


Figure I. 2 Schéma illustrant la répartition de l'eau dans l'unité structurale de C-S-H (SIERRA 1974, cité par [9])

- *L'eau hydroxylique*: les hydroxyles OH sont situés sur les faces internes et externes des feuillettes. Ils sont liés aux atomes Si ou aux atomes Ca.

Enfin, plusieurs tentatives ont été faites, par de nombreux chercheurs, pour connaître la distribution de l'eau dans la pâte de ciment durcie; cela a permis de séparer l'eau contenue dans la pâte de ciment de la manière suivante: eau capillaire (ou eau libre), eau adsorbée et eau combinée chimiquement.

Dans la pâte de ciment durcie, la teneur en eau retenue après séchage dépend de la vitesse d'hydratation du ciment, du rapport eau/ciment, des conditions de séchage et de l'âge.

Les courbes de perte d'eau par chauffage sont présentées sur les figures I.3 et I.4, obtenues sur une pâte ayant un rapport initial E/C = 0.22.

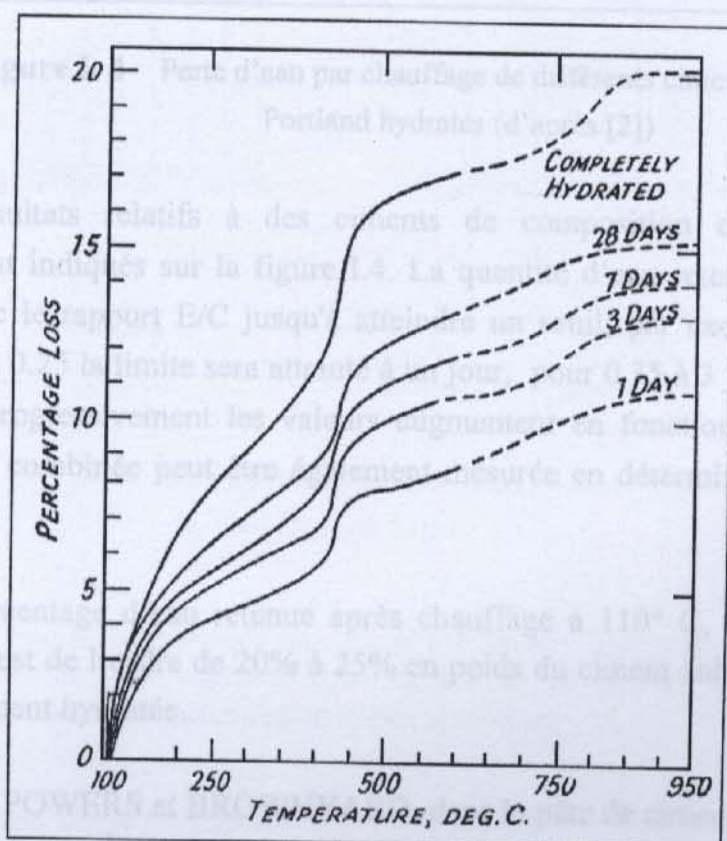


Figure I.3 Perte d'eau par chauffage d'un ciment Portland hydraté (d'après [2])

Les courbes de la figure I.3 montrent la perte en poids lorsque cette pâte de ciment, broyée puis séchée à 110°C , est chauffée jusqu'à 950°C .

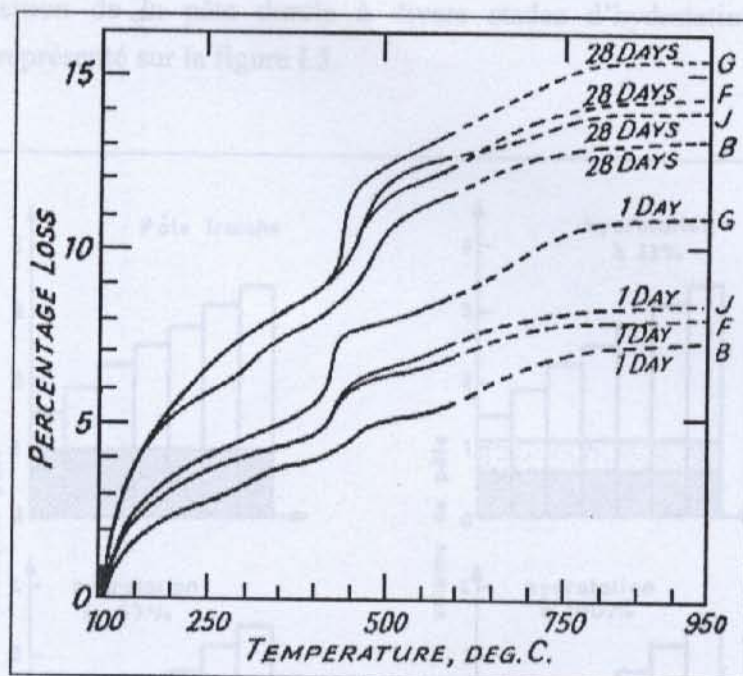


Figure I. 4 Perte d'eau par chauffage de différents ciments Portland hydratés (d'après [2])

Les résultats relatifs à des ciments de composition et de finesses différentes sont indiqués sur la figure I.4. La quantité d'eau retenue à 110°C augmente avec le rapport E/C jusqu'à atteindre un seuil; par exemple pour un rapport E/C de 0.25 la limite sera atteinte à un jour, pour 0.35 à 3 jours, pour 0.5 à 7 jours et progressivement les valeurs augmentent en fonction de l'âge. La quantité d'eau combinée peut être également mesurée en déterminant l'eau non évaporable.

Le pourcentage d'eau retenue après chauffage à 110°C , pour une pâte bien hydratée, est de l'ordre de 20% à 25% en poids du ciment anhydre pour une pâte complètement hydratée.

D'après POWERS et BROWNYARD, dans la pâte de ciment durcie, l'eau est séparée en eau évaporable et eau non évaporable. L'eau évaporable désigne, en grande partie, l'eau qui est présente dans les pores capillaires, cette eau diminue au cours d'hydratation. L'eau non évaporable est considérée comme

étant une mesure de l'eau combinée chimiquement qui augmente progressivement au cours d'hydratation [2].

La composition de la pâte durcie à divers stades d'hydratation peut être schématiquement représenté sur la figure I.5.

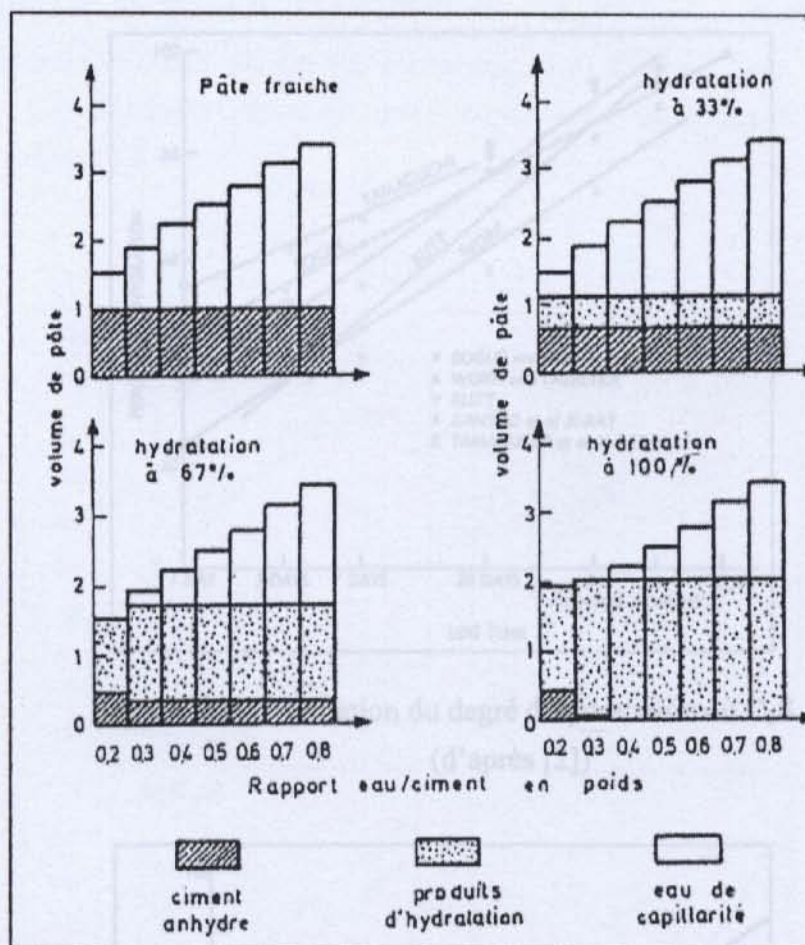


Figure I. 5 Divers états dans l'hydratation d'un ciment Portland hydraté (d'après [2])

Cette figure montre les volumes des ciments anhydres, des produits hydratés ainsi que les volumes de l'eau capillaire dans un volume de pâte de ciment pour différents E/C à divers stades d'hydratation de la pâte de ciment.

I. 3 DEGRE D'HYDRATATION

Dans un ciment, il existe plusieurs réactions chimiques qui consomment de l'eau de gâchage, ces réactions sont en compétition au cours de l'hydratation de la pâte de ciment.

Plusieurs chercheurs ont proposé de différencier le degré d'hydratation des différents composants du ciment en partant de l'hypothèse suivante: le rapport CaO/SiO_2 du C-S-H produit à partir de C_3S et de C_2S varie au cours de l'hydratation [3]. Une étude comparative de l'hydratation de ces deux minéraux est donnée aux figures I.6 et I.7.

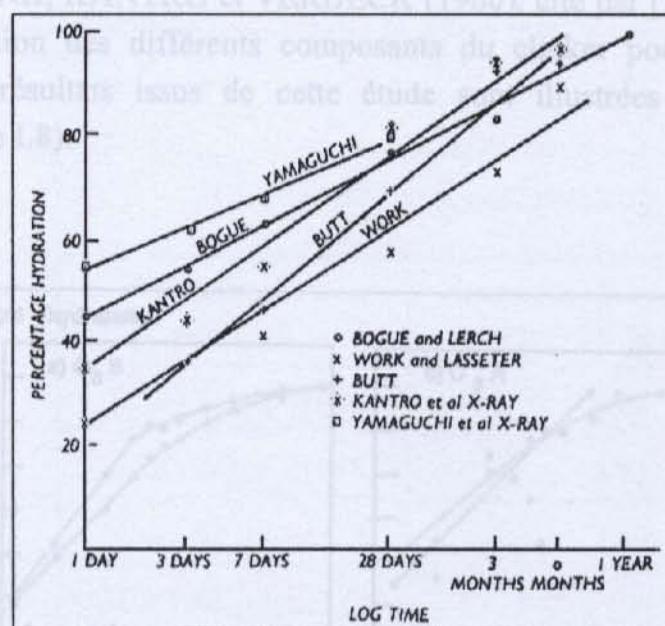


Figure I. 6 Variation du degré d'hydratation du C_3S
(d'après [2])

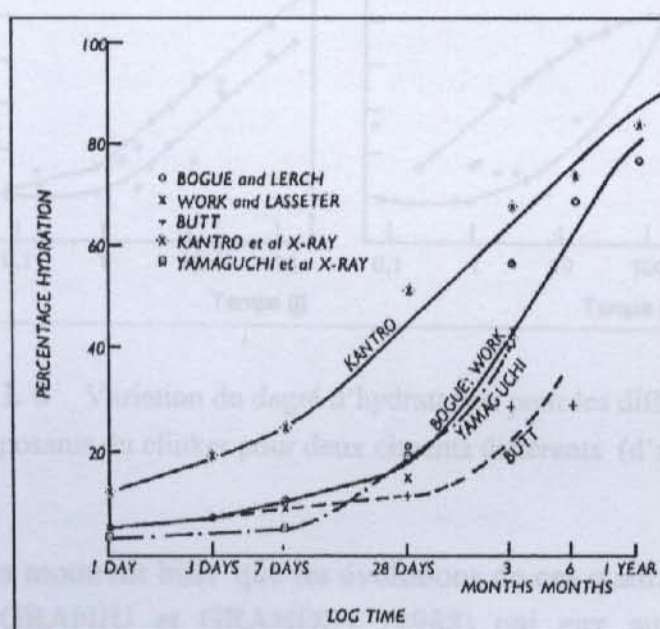


Figure I. 7 Variation du degré d'hydratation du C_2S
(d'après [2])

On peut noter ici que les valeurs données par ces courbes sont beaucoup plus importantes que celles disponibles dans la littérature qui évalue le pourcentage d'hydratation du C_3S de 15 à 55 % à 1 jour, de 35 à 60 % à 3 jours et de 40 à 70 % à 7 jours. Pour le C_2S ces valeurs sont de 0 à 20 % à 3 jours, de 8 à 25 % à 7 jours, de 11 à 50 % à 1 mois et de 20 à 75 % à 3 mois.

COPELAND, KANTRO et VERBECK (1960), cité par [10], ont étudié le degré d'hydratation des différents composants du clinker pour deux ciments différents. Les résultats issus de cette étude sont illustrées sur les figures suivantes (figure I.8).

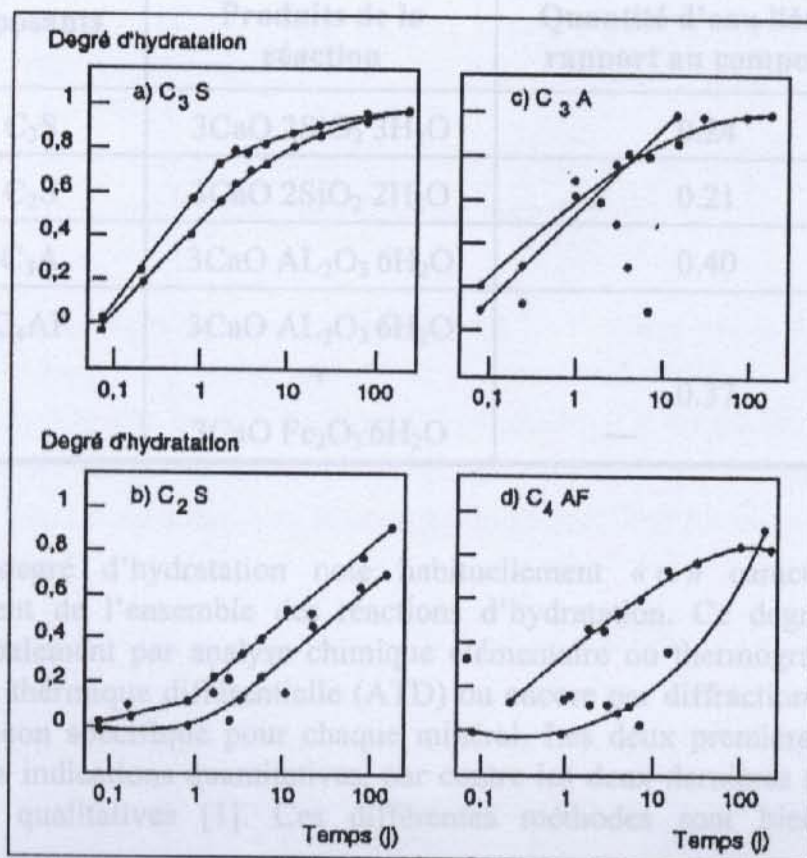


Figure I. 8 Variation du degré d'hydratation pour les différents composants du clinker pour deux ciments différents (d'après [10])

Ces courbes montrent bien que les évolutions de ces quatre minéraux sont très différentes. GRANJU et GRANDET (1988) ont eux aussi proposé de différencier le degré d'hydratation des silicates de calcium et celui des aluminates.

Toutefois, d'un point de vue pratique, il nous paraît évident que lors de la considération du degré d'hydratation d'un liant, la non distinction des réactions d'hydratation des différents composants anhydres reste la voie la plus simple. De plus, la plupart des résultats expérimentaux globalisent ces réactions d'hydratation. Cette solution de globaliser les réactions d'hydratation est due au fait que les composants majeurs du clinker, C_3S et de C_2S , donnent les mêmes produits en consommant approximativement la même quantité d'eau (tableau I.3).

Tableau I. 3 Quantité d'eau liée en fonction des hydrates
(CZERMIN 1959, citée par [10])

composants	Produits de la réaction	Quantité d'eau liée par rapport au composant
C_3S	$3CaO \ 2SiO_2 \ 3H_2O$	0.24
C_2S	$3CaO \ 2SiO_2 \ 2H_2O$	0.21
C_3A	$3CaO \ Al_2O_3 \ 6H_2O$	0.40
C_4AF	$3CaO \ Al_2O_3 \ 6H_2O$ + $3CaO \ Fe_2O_3 \ 6H_2O$	0.37

Le degré d'hydratation noté habituellement « α » caractérise l'état d'avancement de l'ensemble des réactions d'hydratation. Ce degré peut être estimé globalement par analyse chimique élémentaire ou thermogravimétrique; par analyse thermique différentielle (ATD) ou encore par diffraction aux rayons X d'une façon spécifique pour chaque minéral. Les deux premières méthodes donnent des indications quantitatives, par contre les deux dernières donnent des indications qualitatives [1]. Ces différentes méthodes sont bien détaillées dans [11].

Différentes définitions ont été proposées pour apprécier le degré d'hydratation; la plus générale est celle qui le définit comme le rapport de la quantité de ciment hydraté à la quantité totale de ciment .

$$\alpha = \frac{\text{quantité de ciment hydraté}}{\text{quantité totale de ciment}} \quad (I. 3)$$

La détermination de la quantité de ciment hydraté s'avère difficile car les produits des réactions d'hydratation sont complexes. Pour surmonter ce problème, c'est la quantité de ciment non hydraté qui a été le plus souvent déterminé, puisqu'il est possible de distinguer clairement la partie hydratée de la partie anhydre. La relation donnant le degré d'hydratation est alors de la forme suivante:

$$\alpha = 1 - \frac{\text{quantité de ciment non hydraté}}{\text{quantité totale de ciment}} \quad (\text{I. 4})$$

D'autres définitions ont été proposées, notamment, POWERS et BROWNYARD (1948) qui considèrent « α » comme étant le rapport de la quantité d'eau combinée au temps (t) à la quantité d'eau combinée au temps (t = ∞):

$$\alpha = \frac{\text{quantité d'eau combinée au temps (t)}}{\text{quantité d'eau combinée au temps (t = } \infty \text{)}} \quad (\text{I. 5})$$

Ici, la quantité d'eau combinée au temps (t) s'obtient par la différence de poids entre l'éprouvette séchée à 105° C et chauffée à 1050° C. Par contre la quantité d'eau liée à la fin des réactions d'hydratation (t = ∞) est estimée à partir de la consommation de la quantité d'eau combinée par chaque minéral (tableau I.4) en tenant compte de la composition minéralogique du ciment.

Tableau I. 4 Estimation de la quantité d'eau nécessaire pour l'hydratation complète d'un ciment Portland type

(CZERMIN 1962, selon la méthode de BOGUE 1955, citée par [10])

Composants	Composition minéralogique (%)	Eau liée / Constituants
C ₃ S	54.10	0.130
C ₂ S	16.60	0.035
C ₃ A	10.80	0.043
C ₄ AF	9.10	0.034
Quantité d'eau combinée au temps (t = ∞) = 0.241		

Il est possible aussi de suivre l'évolution du degré d'hydratation en déterminant la chaleur d'hydratation du liant vu que les réactions d'hydratation sont fortement exothermiques. Pour mesurer cette quantité de chaleur deux méthodes peuvent être utilisées: la première méthode requiert des conditions isothermes (température constante pendant la prise); par contre dans la deuxième méthode s'opère sous des conditions adiabatiques (pas de perte de chaleur pendant la prise).

$$\alpha = \frac{\text{quantité de chaleur dégagée à } (t)}{\text{quantité de chaleur dégagée à } (t = \infty)} \quad (\text{I. 6})$$

Les trois définitions (I.4, I.5, I.6) donnant le degré d'hydratation ont fait l'objet d'une étude comparative par COPELAND, KANTRO et VERBECK, et DANIELSON (1974). Cette dernière étude a montré que les degrés d'hydratation évalués suivant les différentes méthodes sont approximativement identiques. Pratiquement cela signifie que le degré d'hydratation peut être apprécié d'une manière satisfaisante par les différentes méthodes.

I. 4 QUELQUES TENTATIVES DE MODELISATION DU DEGRE D'HYDRATATION

Les premières tentatives de description du processus d'hydratation par un modèle mathématique sont apparues au début de ce siècle. Dès 1928, WERNER et HEDSTRÖM, cités par [12], ont prédit ce phénomène à partir de la distribution des dimensions des particules. Cette contribution a été suivie, plus loin à partir des années soixante, par d'autres auteurs ; mais tous les modèles mathématiques proposés pour la description du processus d'hydratation du ciment et de ses composants ont montré des insuffisances compte tenu de l'agencement et de l'enchevêtrement des réactions chimiques d'hydratation.

Dans des études similaires, VENUAT, FIERENS et VERHAEGEN, cités par [12], ont axé leur recherche sur le processus d'hydratation à court terme; par contre le modèle proposé par VENUAT, CHAND et MITSUDA ainsi que OYEFESOBI et ROY, ont décrit ce processus à long terme.

FRONSDORFF, FREIER et JOHNSON, cités par [12], ont donné une description mathématique au processus en prenant les mesures de certaines caractéristiques des composants du ciment comme données.

Malgré les grands progrès réalisés ces dernières années pour la compréhension détaillée de l'hydratation du ciment, les modèles représentatifs de ce processus restent encore rares.

Cette dernière décennie a été marquée par des tentatives de prévision des caractéristiques des matériaux hydrauliques à partir du degré d'hydratation du liant.

Actuellement, en usine et sur chantier, on utilise une technique qui consiste à assimiler le degré d'hydratation au taux d'évolution de la résistance à un âge donné. Cette liaison est donnée par la relation suivante [13]:

$$\alpha = \frac{R_c}{R_{c28j}(T_{\text{réf}})} \quad (\text{I. 7})$$

R_c : résistance à la compression à un âge t

R_{c28j} : résistance à la compression à 28 jours à une température de référence: 20°C

Cette expression montre bien la linéarité qui existe entre le degré d'hydratation et la résistance mais reste toujours insatisfaisante car la résistance dépend a posteriori de la température de cure.

Dans ce même ordre d'idée, D'ALOÏA [13] a proposé une relation qui prend en considération l'influence de la température sur le degré d'hydratation et la résistance, et qui admet que la résistance est une fonction affine, décroissante de la température de cure isotherme. Cette dernière relation s'écrit:

$$\alpha = \frac{R_c}{R_{c28j}(T)} = \frac{R_c}{R_{c28j}(20^\circ\text{C})[1 - k(T - 20)]} \quad (\text{I. 8})$$

T : température (°C)

k : constante

R_c : résistance à la compression à un âge t

$R_{c28j}(T)$: résistance à la compression à 28 jours sous une température de cure T .

Donc, pour déterminer « α » à partir de ce modèle, il suffit d'estimer la résistance développée à 28 jours à n'importe quelle autre température de cure, de connaître la constante « k » et la résistance développée à 28 jours sous cure isotherme (en général 20°C). D'ALOÏA détermine « k » statistiquement à partir des valeurs disponibles dans la bibliographie disponible pour des températures comprises entre 20 et 40° C. La valeur de « k » retenue par D'ALOÏA est:

$$k = 10.2 \times 10^{-3}$$

Une étude bibliographique a montré que ce modèle (eq. I.8) présente des imperfections dans la prévision de résistance notamment, à court terme et aussi pour des âges très élevés.

Un autre modèle de prévision de résistance proposé par BYFORS, citée par [13], prend bien en compte de la transition d'un état de prise à celui du durcissement par un changement de concavité. Ce modèle est de la forme suivante:

$$R_c(t) = \frac{a \times t^b}{1 + c \times t^d} \quad (I. 9)$$

Ce modèle paraît représentatif, toutefois il présente l'inconvénient de renfermer 4 paramètres qui doivent être identifiés; mais on s'accorde à reconnaître qu'il décrit d'une façon plus au moins satisfaisante l'évolution du degré d'hydratation..

D'autres chercheurs, HENNING et HUPFER [12], ont déterminé l'évolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour différents ciments. Pour dresser leur modèle, HENNING et HUPFER, ont employé une équation contenant deux paramètres « k » et « n »:

$$\alpha = 1 - (1 - k \times t^n)^3 \quad (I. 10)$$

« k » et « n » sont deux paramètres déterminés expérimentalement et ne sont constants que pendant des intervalles de temps limités. Pour cette raison, trois valeurs ont été données à « n »:

De 6 heures à 24 heures	$n = 1$
De 1 jour à 6 jours	$n = 0.5$
De 6 jours à 28 jours	$n = 0.2$

Compte tenu du fait que les paramètres sont constants dans des intervalles bien définis, ce modèle ne peut donc prévoir l'évolution du degré d'hydratation, de manière satisfaisante, que si les valeurs de « n » à 12 et 24 heures sont connues.

Récemment un autre modèle a été mis au point par KNUDSEN et BERJAK, cité par [14], qui donne le degré d'hydratation en fonction du temps équivalent (t_{eq}) sous conditions isothermes, mais ce dernier ne s'applique que pour des valeurs élevées du degré d'hydratation. Sa forme générale est la suivante:

$$\alpha = \frac{1}{\left(1 + \left[\frac{t_0}{t_c - t_1}\right]^n\right)} \quad (I. 11)$$

Où t_0 , t_1 , n sont des paramètres calculés, propres au modèle considéré.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

chapitre II

1.1 INTRODUCTION

Au cours de notre travail, nous nous sommes basés sur des résultats expérimentaux obtenus lors de nos travaux de thèse.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Cette étude détermine expérimentalement l'évolution de la quantité d'eau combinée dans les pâtes de ciment Portland, pour de différents rapports E/C, en fonction de l'âge et dans des conditions de cure différentes. Les délais de prise correspondants ont été systématiquement mesurés sur les différents échantillons.

II.2 MATERIAUX UTILISES

Ces essais utilisaient un ciment de type CPA 35R. Ses compositions chimiques et minéralogiques sont rapportées au tableau II.1. La surface spécifique a été de l'ordre de 3200 cm²/g.

Tableau II.1 Caractéristiques du ciment utilisé
(CPA 55R)

Composition chimique		Composition minéralogique	
Insoluble			
SiO ₂			
Al ₂ O ₃	5.30	C ₃ A	10
Fe ₂ O ₃	2.30	C ₄ AF	7
CaO	64.00		
MgO	1.40		
K ₂ O	0.49		
	0.04		
SO ₃	2.98		
	0.01		

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I.1 INTRODUCTION

Au cours de notre travail, nous nous sommes basés sur des résultats expérimentaux réalisés dans les Laboratoires de l'I.N.S.A. de Toulouse.

Ces résultats sont ceux d'une étude expérimentale qui traite de la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciment Portland [15].

Cette étude détermine expérimentalement l'évolution de la quantité d'eau combinée dans les pâtes de ciment Portland, pour de différents rapports E/C, en fonction de l'âge et dans des conditions de cure différentes. Les délais de prise correspondants ont été systématiquement mesurés sur les différents gâchées.

II.2 MATERIAUX UTILISES

Le mode opératoire est le suivant :

Ces essais utilisent un ciment de type CPA 55R. Ses compositions chimiques et minéralogiques sont rapportées au tableau II.1. La surface spécifique a été de l'ordre de 3200cm²/g.

• Le mélange est filtré sous vide à l'aide d'une trompe à eau.

Tableau II. 1 Caractéristiques du ciment utilisé
(CPA 55R)

Composition chimique (%)		Composition minéralogique (d'après BOGUE)	
Insolubles	1.08	C ₃ S	55
SiO ₂	21.40	C ₂ S	24
Al ₂ O ₃	5.30	C ₃ A	10
Fe ₂ O ₃	2.30	C ₄ AF	7
CaO	64.00		
MgO	1.40		
K ₂ O	0.49		
Na ₂ O	0.04		
SO ₃	2.98		
Perte au feu	1.02		
Cl ⁻	0.01		
S	0.01		

II. 3 TECHNIQUE D'APPRECIATION DE L'EAU COMBINEE

La technique proposée dans cette étude, pour la mesure de la quantité d'eau combinée dans les pâtes de ciment Portland, est une technique d'extraction par solvant.

Le mode opératoire est le suivant :

- ♦ La pâte fraîche ou la pâte durcie (broyée jusqu'à une granulométrie inférieure à 100 μ) est mélangée avec une grande quantité d'acétones de manière à extraire l'eau libre et à bloquer la réaction d'hydratation.
- ♦ Le mélange est filtré sous vide à l'aide d'une trompe à eau.

- ♦ L'échantillon est placé dans un creuset en porcelaine puis séché à 48° C afin d'éliminer l'excès d'acétone pendant 20 à 24 heures, temps après lequel le poids du creuset et de son contenu se stabilisent.
- ♦ Les échantillons sont, ensuite, calcinés dans un four à 900° C, pendant 1 heure, de manière à décomposer tout le produit d'hydratation et à éliminer l'eau combinée.

Soit m_1 : poids du creuset vide
 m_2 : poids du creuset et de son contenu après étuvage
 m_3 : poids du creuset et de son contenu après calcination
 $m_2 - m_3$: représente la quantité d'eau combinée dans l'échantillon
 $m_3 - m_1$: représente la quantité de ciment anhydre utilisé

Le pourcentage d'eau combinée est donné, par la relation suivante:

$$\text{Eau combinée (\%)} = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \times 100$$

$$= \frac{\text{quantité d'eau chimiquement liée}}{\text{quantité de ciment anhydre}} \times 100 \quad (\text{II. 1})$$

II. 4 DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU COMBINEE

Nous donnons ci-dessous les résultats de cette étude.

II. 4. 1 Influence du rapport eau/ciment

Les essais ont été effectués à différents âges, dès les premières heures de conservation. Les rapports étudiés ont été: E/C = 0.25, 0.27, 0.29 , 0.31 , 0.40.

Dans ces essais, les échantillons ont été conservés dans une enceinte saturée en humidité à une température de $20 \pm 0.2^\circ \text{ C}$. Les résultats sont rapportés au tableau II.2 et sur la figure II.1.

Tableau II. 2 Quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C

Age (heures)	Pourcentage d'eau combinée				
	T = 20°C E/C = 0.25	T = 20°C E/C = 0.27	T = 20°C E/C = 0.29	T = 20°C E/C = 0.31	T = 20°C E/C = 0.40
0.083	2.82	2.65	2.77	2.56	2.92
1	3.18	3.14	3.25	3.09	3.26
2	3.47	3.46	-	3.42	3.50
3	-	3.87	3.96	3.73	-
4	4.30	-	-	-	-
5	4.78	-	4.61	4.55	4.68
6	5.42	-	5.15	5.05	5.19
7	6.175	5.91	5.93	5.54	5.80
8	6.87	6.52	6.69	6.51	6.56
11	-	8.70	8.54	8.99	-
12	9.52	-	-	-	8.61
14	10.18	10.29	10.08	9.98	9.63
17	11.29	12.33	11.81	12.19	10.49
20	12.01	12.59	-	12.08	11.33
24	13.27	12.48	12.39	12.71	14.64
36	-	15.03	15.29	15.49	-
48	15.03	15.62	16.04	16.62	17.01
7j	17.69	18.10	18.71	19.02	20.99
14j	-	18.69	19.01	20.22	-
28j	17.67	-	19.73	-	24.00
77j	-	18.92	20.42	21.28	25.40
79j	18.15	-	-	-	-

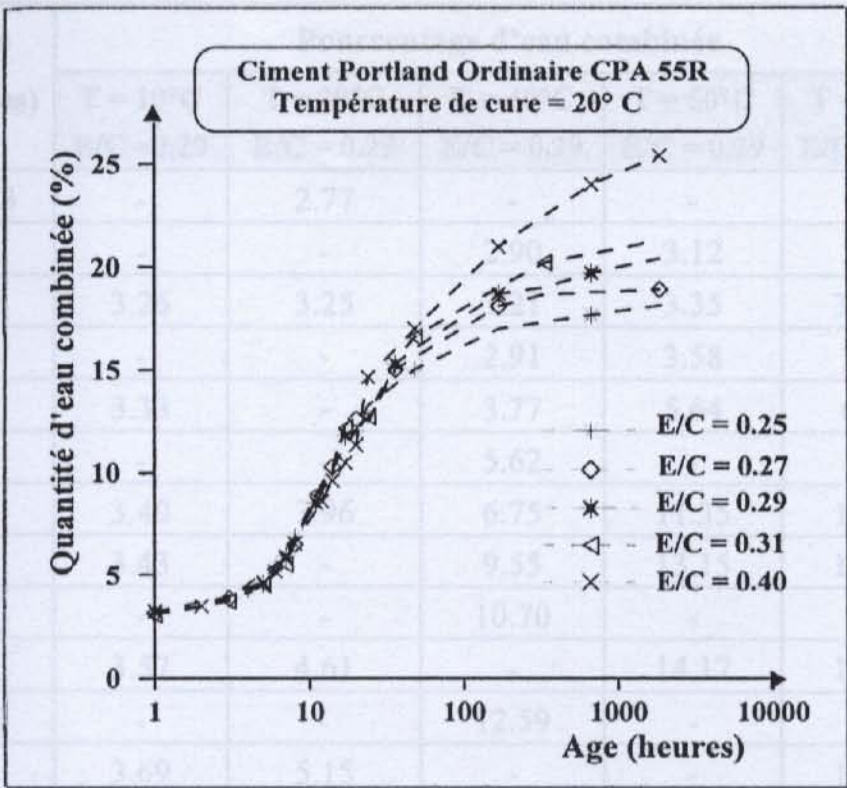


Figure II. 1 Evolutions des quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C (d'après [15])

II. 4. 2 Influence de la Température

Dans ces essais le rapport $E/C = 0.29$ a été maintenu constant. Les échantillons sont préparés à partir de matériaux dont la température a été stabilisée à 20° C. Les températures de cure ont été : $T = 10 \pm 1^\circ \text{ C}$, $20 \pm 0.2^\circ \text{ C}$, $40 \pm 2^\circ \text{ C}$, $50 \pm 2^\circ \text{ C}$, $58 \pm 2^\circ \text{ C}$.

La figure II.2 illustre les résultats obtenus et le tableau II.3 donne les valeurs numériques correspondantes.

Tableau II. 3 Quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cure

Age (heures)	Pourcentage d'eau combinée				
	T = 10°C E/C = 0.29	T = 20°C E/C = 0.29	T = 40°C E/C = 0.29	T = 50°C E/C = 0.29	T = 58°C E/C = 0.29
0.083	-	2.77	-	-	-
0.5	-	-	2.90	3.12	2.76
1	3.26	3.25	3.21	3.35	3.105
1.5	-	-	2.91	3.58	3.65
2	3.33	-	3.77	5.64	6.23
2.5	-	-	5.62	-	-
3	3.40	3.96	6.75	11.35	12.41
4	3.43	-	9.55	13.15	13.60
4.5	-	-	10.70	-	-
5	3.57	4.61	-	14.17	14.42
5.50	-	-	12.59	-	-
6	3.69	5.15	-	-	15.21
6.50	-	-	13.47	-	-
7	3.79	5.93	-	15.49	16.07
7.5	-	-	14.73	-	-
8	3.91	6.69	-	16.33	-
11	-	8.54	-	-	-
14	-	10.08	-	-	-
16	5.32	-	-	-	18.03
17	-	11.81	-	-	-
21	6.57	-	17.42	-	-
24	7.17	12.39	17.55	18.00	18.39
36	-	15.29	-	-	-
40	-	-	17.99	-	18.69
48	11.70	16.04	18.93	18.43	18.28
7j	15.30	18.71	-	19.42	19.79
14j	18.12	19.01	19.74	20.39	20.59
28j	-	19.73	20.40	-	21.42
31j	-	-	-	20.88	-
77j	-	20.42	-	-	-

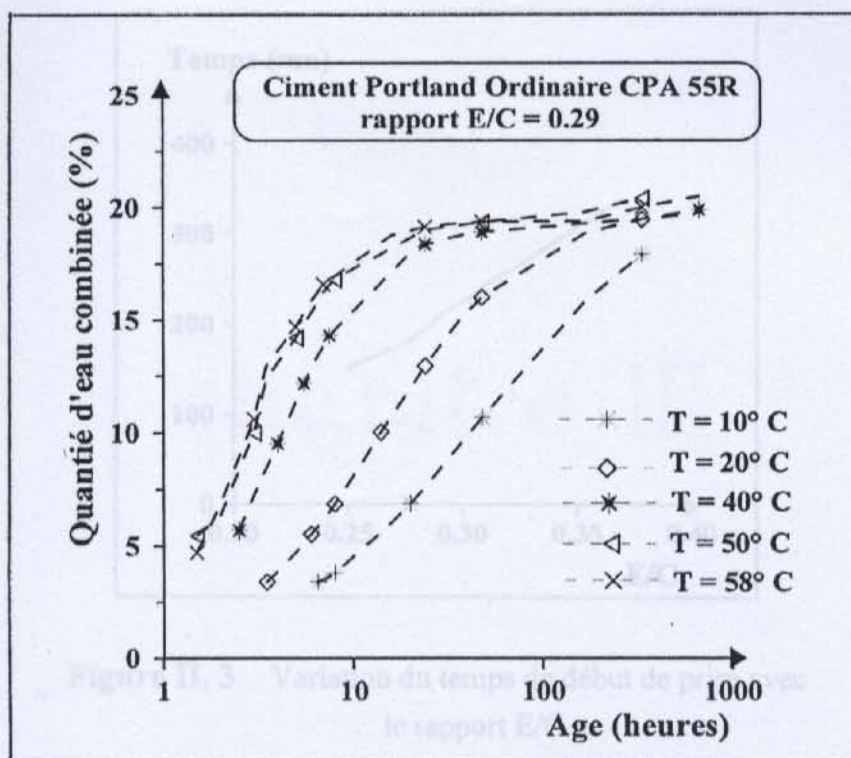


Figure II. 2 Evolution des quantités d'eau combinées en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cure (d'après [15])

II. 5 DETERMINATION DU TEMPS DE DEBUT DE PRISE

Le début de prise a été déterminé à l'aide de l'appareil de Vicat. Il est caractérisé par l'augmentation brusque de la viscosité de la pâte. Le début de prise varie de quelques minutes à quelques heures selon les conditions de cure et de gâchage.

La figure II.3 illustre la variation du début de prise en fonction du rapport E/C; et la figure II.4 montre cette variation lorsque la température varie.

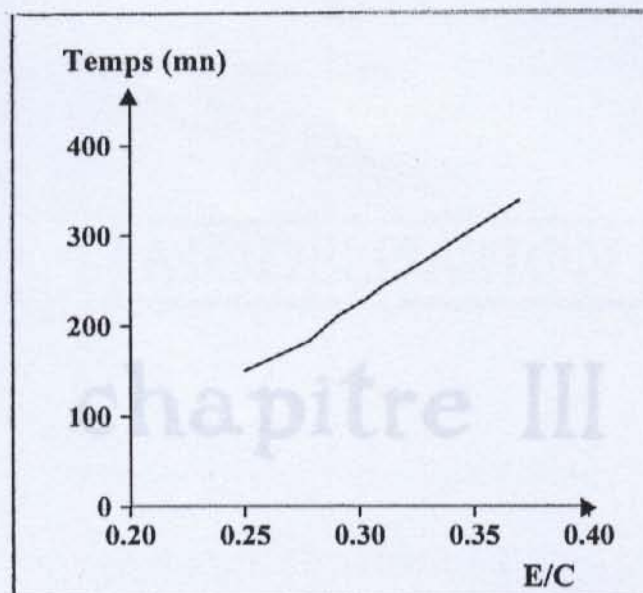


Figure II. 3 Variation du temps de début de prise avec le rapport E/C

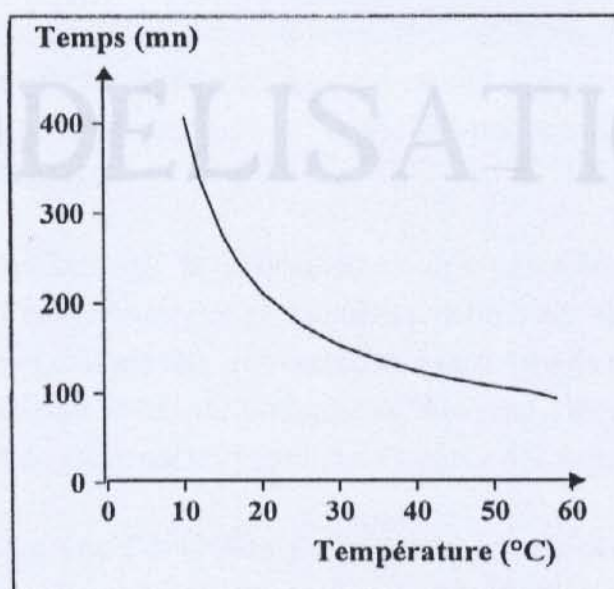


Figure II. 4 Variation du temps de début de prise avec la température de cure

MODELISATION

chapitre III

III.1 INTRODUCTION

Dans les divers domaines de la science, on a souvent à expliquer et/ou à analyser des phénomènes dont on ne connaît le comportement qu'à partir de mesures expérimentales. Pour cette raison, il est intéressant de synthétiser un

MODELISATION

Dans certains cas, la connaissance des paramètres du modèle et des conditions de l'expérience des phénomènes permettent de proposer un modèle mathématique nommé *modèle déterministe*. Mais, dans la plupart part des cas, on ignore le mécanisme précis du phénomène. On peut alors concevoir un *modèle statistique* dont on estimera les paramètres à partir des échantillons de mesures.

Dans notre cas, l'évolution de la teneur en eau combinée est décrite par des courbes qui débutent par une forme exponentielle puis s'infléchissent pour atteindre, à la fin, un seuil asymptotique. Ces courbes sont obtenues à partir des résultats expérimentaux [15] et sont illustrées sur les figures II. 1 et II. 2.

Nous nous sommes proposés pour cette représentation graphique de considérer quelques modèles non linéaires qui paraissent, a priori, les mieux adaptés, à savoir: le modèle de Gompertz, le modèle de Richards, le modèle de Weibull, le modèle logistique,...

III.2 CHOIX DU MODELE

A partir des résultats expérimentaux, précédemment cités et auxquels nous avons eu recours, nous avons cherché le modèle de prévision le mieux adapté au phénomène étudié qui est, l'évolution de la teneur en eau combinée. Ceci s'opère en procédant à l'estimation statistique des paramètres du modèle lesquels seront par la suite utilisés pour l'estimation du coefficient de corrélation correspondant. Ceci est réalisé par des méthodes d'optimisation.

MODELISATION

III.2.1 Identification des paramètres des modèles

La phase d'estimation des paramètres des modèles retenus, pour caractériser le phénomène à étudier, nécessite le choix d'un critère d'ajustement. Le problème d'optimisation des données par une forme non linéaire est relativement plus complexe que celle d'un problème linéaire.

III.1 INTRODUCTION

Dans les divers domaines de la science, on a souvent à expliquer et/ou à analyser des phénomènes dont on ne connaît le comportement qu'à partir de mesures expérimentales. Pour cette raison, il est intéressant de synthétiser un modèle mathématique dont le comportement soit analogue au phénomène réel. Cette manière de faire permet, en outre, de montrer l'influence de certains paramètres mal connus.

Dans certains cas, la connaissance des paramètres du modèle et des conditions de l'expérience des phénomènes permettent de proposer un modèle mathématique nommé *modèle déterministe*. Mais, dans la plupart part des cas, on ignore le mécanisme précis du phénomène. On peut alors concevoir un *modèle statistique* dont on estimera les paramètres à partir des échantillons de mesures.

Dans notre cas, l'évolution de la teneur en eau combinée est décrite par des courbes qui débutent par une forme exponentielle puis s'infléchissent pour atteindre, à la fin, un seuil asymptotique. Ces courbes sont obtenues à partir des résultats expérimentaux [15] et sont illustrées sur les figures II. 1 et II. 2.

Nous nous sommes proposés pour cette représentation graphique de considérer quelques modèles non linéaires qui paraissent, à priori, les mieux adaptés, à savoir: le modèle de Gompertz, le modèle de Richards, le modèle de Weibull, le modèle logistique,...

III. 2 CHOIX DU MODELE

A partir des résultats expérimentaux, précédemment cités et auxquelles nous avons eu recours, nous avons cherché le modèle de prévision le mieux adapté au phénomène étudié qui est, l'évolution de la teneur en eau combinée. Ceci s'opère en procédant à l'estimation statistique des paramètres du modèle lesquels seront par la suite évalués à partir de l'erreur et du coefficient de corrélation correspondants. Ces derniers seront justifiés par des méthodes d'optimisation.

III. 2. 1 Identification des paramètres des modèles

La phase d'estimation des paramètres des modèles retenus, pour caractériser le phénomène à étudier, nécessite le choix d'un critère d'ajustement puis son optimisation. Le problème d'optimisation des données par une forme non linéaire est relativement plus complexe que celle d'un problème linéaire.

Plusieurs méthodes d'optimisation ont été envisagées pour résoudre ce problème de modélisation: la méthode de Gauss Newton, la méthode du gradient, la méthode de Marquardt-Levenberg, la méthode de Powel,...

La méthode de Newton présente l'avantage de converger quadratiquement mais nécessite pour cela une bon estimé initial de la solution. La méthode du gradient est de convergence linéaire: elle est donc lente par rapport à la convergence de Newton, mais se contente, généralement, d'un estimé moins précis.

Dans notre cas, la méthode de Marquardt-Levenberg s'est avérée satisfaisante. Elle présente, en outre, l'avantage de condenser deux méthodes différentes: la méthode du gradient et la méthode de Newton.

La méthode de Marquardt-Levenberg est la plus employée dans les problèmes de modélisation non linéaires.

Méthode de Marquardt-Levenberg:

Les méthodes d'optimisation consistent à former une suite $x(0)$, $x(1)$,....., $x()$ convergeant vers un optimum local de ψ en partant d'un point de départ $x(0) \in \mathbb{R}^m$.

A chaque étape de k , $x(k+1)$ est définie par:

$$x(k+1) = x(k) + \lambda(k).d(k) \quad (\text{III. 1})$$

Où, $d(k)$: direction de déplacement, choisie, de façon qu'elle soit une direction de descente.

$\lambda(k)$: pas de déplacement

ψ est une fonction réelle de m variables réelles $x_1, \dots, x_m$, chacune de ces valeurs pouvant prendre n'importe quelle valeur dans $\mathbb{R}$.

$$\begin{array}{ccc} \text{Soit} & \psi : \mathbb{R}^m & \longrightarrow \mathbb{R} \\ & x & \longrightarrow \psi(x) = \psi(x_1, \dots, x_m) \end{array} \quad (\text{III. 2})$$

On cherche à résoudre,

$$\begin{cases} \text{Min } \psi(x) \\ x \in \mathbb{R}^m \end{cases} \quad (\text{III. 3})$$

L'Hessien de $\psi(x)$ s'écrit sous la forme suivante:

$$\nabla^2 \psi(x) = 2.E^T(x).E(x) + 2 \sum_{i=1}^n f_i(x). \nabla^2 f_i(x) \quad (\text{III. 4})$$

Dans le cas où $\|f\|$ et / ou $\|\nabla^2 f\|$ tend vers zéro; le terme $\sum_{i=1}^n f_i(x). \nabla^2 f_i(x)$ est négligé (méthode de Gauss Newton).

Le système à résoudre à chaque étape k devient alors:

$$E^T(x(k)).E(x(k)).[x(k+1) - x(k)] = E^T(x(k)).F(x(k)) \quad (\text{III. 5})$$

Où, le vecteur $F = (f_1, f_2, \dots, f_n)$, et $E^T(x(k))$ est la transposée de la matrice jacobienne du vecteur F au point $x(k)$.

La méthode de Marquardt-Levenberg traite le problème de la singularité possible de $E^T.E$. Pour rendre la matrice $E^T.E$ définie positive, une matrice multiple à la matrice identité est rajoutée à $E^T.E$, soit:

$$A = E^T.E + \lambda.Id \quad (\text{III. 4})$$

Où, λ est un scalaire positif choisi minimal avec la contrainte que A est forcée à devenir positive (pour une valeur de λ grande on retrouve la méthode du gradient).

D'où le système linéaire à résoudre à chaque étape:

$$A(x(k)).[x(k+1) - x(k)] = -E^T(x(k)).F(x(k)) \quad (\text{III. 5})$$

La formule itérative est du type:

$$x(k+1) = x(k) + \mu(k).[x(k+1) - x(k)] \quad (\text{III.6})$$

Le réglage du facteur $\lambda(x)$ s'effectue au cours du processus de factorisation de la matrice $E^T.E$ par la méthode de Cholesky.

Généralement, on détermine une approximation du scalaire $\mu(k)$ à partir de l'algorithme suivant:

- 1) on pose $T = x(k+1) - x(k)$ (i)
- 2) Si $\psi(x(k)) + \alpha.T < \psi(x(k))$ (ii) alors: $x(k+1) = x(k) + \alpha.T$
- 3) Sinon $\alpha = \alpha / 2$ retour à (ii) (iii)

III. 2. 2 Validité du modèle

Pour apprécier la validité d'ensemble d'un modèle, on calcule généralement l'erreur ainsi que le coefficient de corrélation.

L'erreur est évaluée à partir de la formule suivante:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_i^n (y - y_i)^2}{n - p}} \quad (\text{III. 7})$$

avec, y : valeurs obtenues à partir du modèle
 y_i : valeurs expérimentales
 n : nombre de points expérimentaux
 p : nombre de paramètres du modèle

Le coefficient de corrélation R est donnée à partir d'un calcul de son carré.

$$R^2 = \frac{S_t - S}{S_t} \quad (\text{III. 8})$$

$$\text{avec, } S_t = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\bar{y} - y_i)^2}{n - 1}} \quad (\text{III. 9})$$

où, la moyenne des valeurs expérimentales ($\bar{y}$) est donnée par:

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_i^n y_i$$

N : taille de l'échantillon

Les qualités d'un modèle augmentent quand l'erreur « S » s'approche de zéro, et le coefficient de corrélation « R » s'approche de l'unité.

III. 2. 3 Modèle choisi

Parmi les modèles cités ci-dessus et que nous avons testés, le modèle logistique s'avère le mieux adapté pour décrire le phénomène étudié, c'est à dire l'évolution de la teneur en eau combinée. Les autres modèles présentent certains inconvénients, à savoir:

- le modèle de Weibull diverge pour l'ensemble des essais lorsque la température ou le rapport E/C varie.

- **le modèle de Richards** présente un problème de convergence pour deux essais seulement: $T = 20^{\circ} \text{C} - E/C = 0.40$ et $T = 10^{\circ} \text{C} - E/C = 0.29$.

- **le modèle de Gompertz** converge pour l'ensemble des essais sauf pour $T = 10^{\circ} \text{C} - E/C = 0.29$.

- **le modèle logistique** converge dans tous les cas et offre des résultats très satisfaisants. Il est donc le mieux adapté pour décrire l'évolution de la teneur en eau combinée des pâtes de ciments. Il a une expression mathématique beaucoup moins complexe que celle des autres modèles disponibles dans la littérature et ne renferme, par ailleurs, que trois paramètres à identifier.

C'est donc, le modèle logistique qui a été retenu pour décrire l'évolution de la teneur en eau combinée. Nous l'avons adapté aux ciments et nous l'appelons par la suite « **M.L.A.C** » (Modèle Logistique Adapté au Ciment).

Figure III.1 Evolutions des quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C

$$y = \frac{a}{1 + b e^{-c t}}$$

où, a,b,c: paramètres du modèle

t : temps

Les évolutions des teneurs en eau combinée prévues par ce modèle sont rapportées sur les figures III.1 et III.2.

La figure III.1 montre que l'influence du rapport E/C. Aux très jeunes âges l'influence du rapport E/C est minime. La distinction entre les influences des différents rapports E/C n'apparaît qu'aux âges avancés.

La figure III.2 illustre l'influence de la température de cure. Les mesures ont été effectuées dès les premières heures de conservation. Il apparaît clairement sur cette dernière figure que la température influe fortement sur la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciment. Toutefois, la valeur finale de la quantité d'eau combinée est sensiblement la même. Ceci est logique puisque les échantillons ont été conservés de façon étanche.

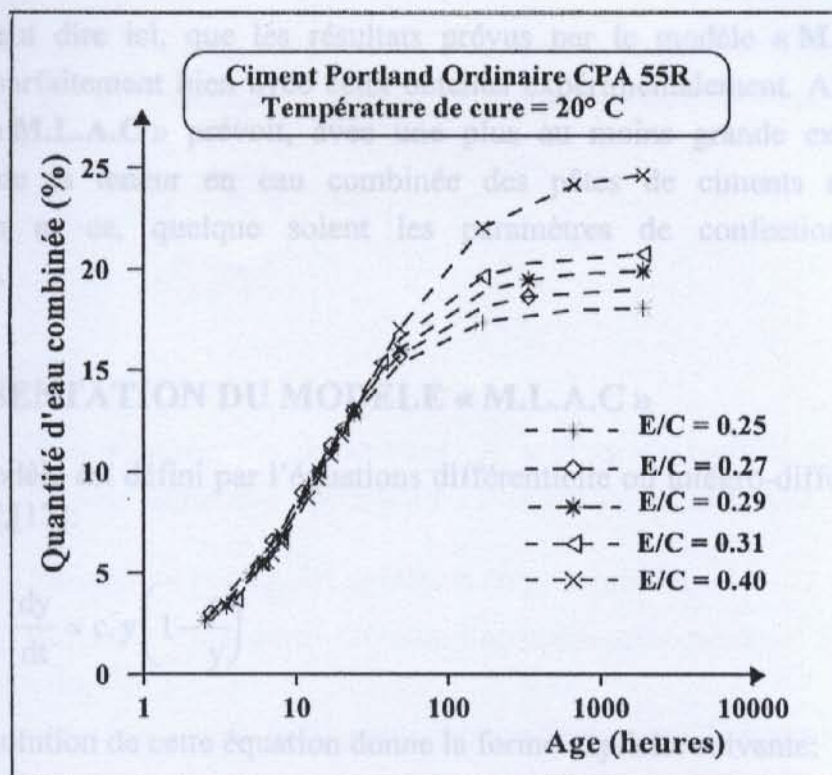


Figure III. 1 Evolutions des quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différents rapports E/C

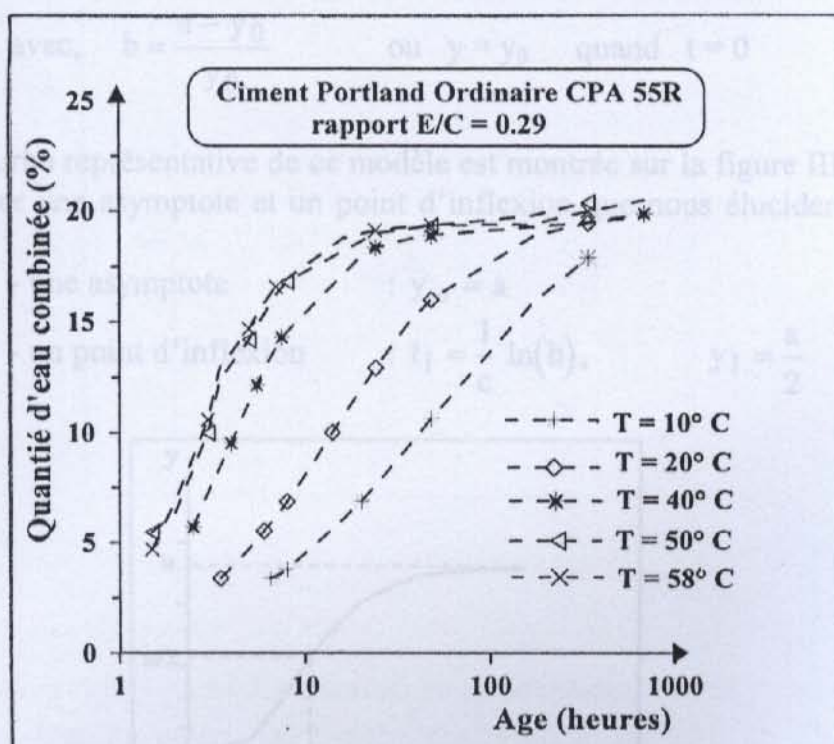


Figure III. 2 Evolutions des quantités d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour de différentes températures de cure

On peut dire ici, que les résultats prévus par le modèle « M.L.A.C » concordent parfaitement bien avec ceux obtenus expérimentalement. Autrement le modèle « M.L.A.C » prévoit, avec une plus au moins grande exactitude, l'évolution de la teneur en eau combinée des pâtes de ciments au cours d'hydratation et ce, quelque soient les paramètres de confection et de conservation.

III. 3 PRESENTATION DU MODELE « M.L.A.C »

Ce modèle est défini par l'équations différentielle ou intégrale-différentielle suivante [16],[17]:

$$\frac{dy}{dt} = c.y \left(1 - \frac{a}{y} \right) \quad \text{(III. 11)}$$

La résolution de cette équation donne la forme explicite suivante:

$$y = \frac{a}{1 + b e^{-ct}} \quad \text{(III. 12)}$$

$$\text{avec, } b = \frac{a - y_0}{y_0} \quad \text{ou } y = y_0 \quad \text{quand } t = 0 \quad \text{(III. 13)}$$

La courbe représentative de ce modèle est montrée sur la figure III.3. Il est caractérisé par une asymptote et un point d'inflexion que nous éluciderons plus loin.

- une asymptote : $y_{\infty} = a$
- un point d'inflexion : $t_I = \frac{1}{c} \ln(b)$, $y_I = \frac{a}{2}$

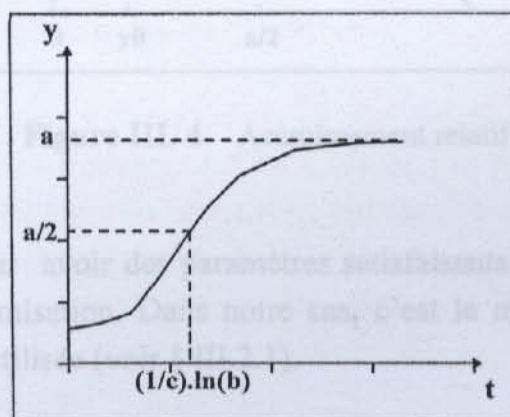


Figure III. 3 Courbe représentative du modèle

De l'équation III.12 on peut aboutir à une autre forme en remplaçant le paramètre « b » par son expression (eq. III.13). L'équation devient alors:

$$y = y_0 e^{c.t} \left[\frac{a}{a - y_0 + y_0 e^{c.t}} \right] \quad (\text{III. 14})$$

Ajustement

Dans le but d'estimer les paramètres a, c et y_0 du modèle donné par l'équation (III.12), une démarche empirique en trois pas peut être utilisée :

- connaître « y_0 » : point de départ du phénomène.
- estimer « c » à partir du taux d'accroissement maximal du départ (fig. III.4).
- estimer « a » par la moyenne des derniers points d'observation.

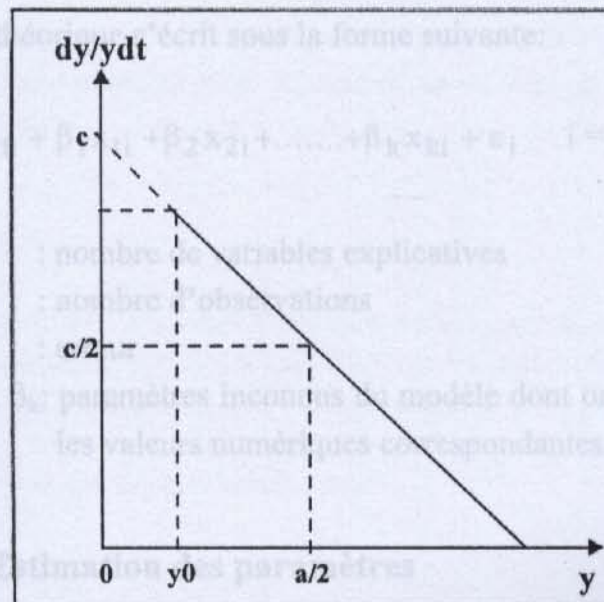


Figure III. 4 Accroissement relatif

Cependant pour avoir des paramètres satisfaisants, on fait toujours appel aux méthodes d'optimisation. Dans notre cas, c'est la méthode de Marquardt-Levenberg qui a été utilisée (voir § III.2.1).

III. 4 MODELISATION DES PARAMETRES DU MODELE « M.L.A.C »

Dans le but de modéliser les paramètres a , b et c du modèle « M.L.A.C », nous faisons intervenir conjointement les facteurs les plus influents, à savoir: la température, le rapport E/C et la nature du ciment. Leurs modélisation a été possible grâce à la *régression multiple*.

III. 4. 1 Présentation du modèle de régression

La régression est un outil statistique qui utilise une relation mathématique entre deux variables ou entre une variable et plusieurs autres variables.

Un modèle de régression permet alors de donner la relation qui existe entre une variable expliquée « y » et une ou plusieurs variables explicatives « x_i », et permet en outre de donner les variations de la variable expliquée à partir des variables explicatives.

Le modèle théorique s'écrit sous la forme suivante:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_{1i} + \beta_2 x_{2i} + \dots + \beta_k x_{ki} + \varepsilon_i \quad i=1..N \quad (\text{III. 15})$$

où, k : nombre de variables explicatives

N : nombre d'observations

ε_i : erreur

$\beta_0, \dots, \beta_k$: paramètres inconnus du modèle dont on cherche à calculer les valeurs numériques correspondantes.

III. 4. 2 Estimation des paramètres

La méthode la plus appropriée et la plus simple, pour l'estimation des paramètres des modèles linéaires, est la méthode des *moindres carrés*. Cette méthode consiste à minimiser les écarts entre la droite de régression et la variable expliquée « y »; en d'autres termes, elle minimise la somme des carrés appelée aussi « *somme des carrés des résidus* » notée « *SCR* ».

$$SCR = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i^2 \quad (\text{III. 16})$$

avec, $\varepsilon_i = y_i - \hat{y}_i$: erreur commise au point i entre la valeur mesurée et la valeur calculée.

L'estimateur $\hat{\beta}$ est la valeur de β qui rend minimale l'expression (III. 16).

$$y_i = \hat{\beta}_0 + \hat{\beta}_1 x_{1i} + \hat{\beta}_2 x_{2i} + \dots + \hat{\beta}_k x_{ki} + \varepsilon_i \quad (\text{III. 17})$$

La forme matricielle de cette expression est:

$$y_N = X_{Nk} \cdot \hat{\beta}_k + \varepsilon_N \quad (\text{III. 18})$$

La résolution de système (eq. III.18) permet de déterminer l'estimateur $\hat{\beta}$.

$$\hat{\beta} = (X' \cdot X)^{-1} X' \cdot Y \quad (\text{III. 19})$$

III. 4. 3 Evaluation des modèles

Il est fréquent que l'on utilise en parallèle plusieurs variantes d'un modèle théorique, le problème consiste alors à juger de la validité des différents modèles estimés. Cette validité est réalisable à l'aide des critères de décision suivants:

♦ *Ecart type*

L'écart type est une caractéristique de dispersion qui permet d'estimer dans quelle mesure les observations (ou les valeurs) s'écartent les unes des autres ou s'écartent de leur valeur centrale.

L'écart type est évalué comme suit:

$$\text{Ecart type} = \sigma = \sqrt{\text{VAR}} \quad (\text{III. 20})$$

où, VAR :est la variance, qui a son tour est donnée par la formule suivante:

$$\text{VAR} = \frac{1}{N} \sum_i^k (x_i - \bar{x})^2 \quad \text{avec} \quad \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_i^k x_i$$

$$\text{ou, VAR} = \frac{1}{N} \sum_i^k x_i^2 - \bar{x}^2 \quad (\text{III. 21})$$

♦ **Coefficient de détermination R^2**

Ce coefficient est défini par la relation suivante:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_t - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_t - \bar{y})^2} \quad (\text{III. 22})$$

Notons que R^2 ne renseigne pas sur la précision des coefficients de régression, mais uniquement sur la dispersion autour de la droite des points représentatifs des données. Ce coefficient est proche de la valeur absolue de 1 lorsqu'une large part de la variance de y est expliquée par le modèle.

♦ **Coefficient de détermination ajusté $\bar{R}^2$**

Soit $\bar{R}^2$ le coefficient de détermination ajusté du nombre de degrés de liberté, il est défini par l'équation ci-après:

$$\bar{R}^2 = 1 - \frac{N-1}{N-k} (1 - R^2) \quad (\text{III. 23})$$

Ce coefficient facilite la comparaison entre plusieurs régressions de la même variable expliquée ceci, lorsque ces régressions varient suivant le nombre de variables explicatives ou par la taille de l'échantillon. Le modèle le mieux adapté est celui qui a le coefficient $\bar{R}^2$ le plus élevé.

♦ **Tests sur la qualité des estimateurs**

* **Test de Student**

C'est un test de signification portant sur un élément β_i de β . Il permet de connaître l'influence de la variable explicative x_i sur la variable dépendante y . Il repose sur les deux hypothèses suivantes [18]:

$$\begin{aligned} H_0: \beta_i &= 0 \rightarrow \text{Hypothèse de base} \\ H_1: \beta_i &\neq 0 \rightarrow \text{Hypothèse alternative} \end{aligned}$$

Ce test est basé sur la statistique de Student:

$$T_{\text{Student}} = \frac{\hat{\beta}_i - \beta_i}{S(\hat{\beta}_i)} \quad (\text{III. 24})$$

où, $\hat{\beta}_i$ est l'estimateur de β_i et $S(\hat{\beta}_i)$ est l'estimateur de l'écart type

Sous l'hypothèse H_0 , T_{Student} suit une loi de Student à $(N - k)$ degré de liberté a un niveau de risque α .

Si $T_{\text{Student}} < T_{\text{Student}}(N-k, \alpha) \rightarrow$ on accepte H_0 , le coefficient $\beta_i = 0$

Si $T_{\text{Student}} > T_{\text{Student}}(N-k, \alpha) \rightarrow$ on rejette H_0 , le coefficient $\beta_i \neq 0$

La valeur $T_{\text{Student}}(N-k, \alpha)$ est relative à la distribution de Student $(N - k)$ degrés de liberté et un niveau de risque α .

* Test de Fisher

Le test de Fisher est un test d'évaluation globale, il permet de savoir si l'ensemble des variables explicatives « x_i » permet de bien expliquer « y ».

La statistique de ce test est la suivante:

$$T_{\text{Fisher}} = \frac{\frac{R^2}{k-1}}{\frac{1-R^2}{N-k}} \quad (\text{III. 25})$$

Cette statistique a une distribution de Fisher à $(k-1)$ et $(N-k)$ degrés de liberté avec un seuil de risque « α ».

Les règles de décision de ce test sont:

Si $T_{\text{Fisher}} < T_{\text{Fisher}}(k-1, N-k) \rightarrow$ on décide que le modèle n'est pas globalement significatif.

Si $T_{\text{Fisher}} > T_{\text{Fisher}}(k-1, N-k) \rightarrow$ on décide que le modèle est significatif

III. 4. 4 Test des modèles

Le degré de validité d'un modèle de régression s'appuie sur les conditions suivantes:

- ♦ Les écarts type des coefficients doivent être les plus faibles par rapport aux valeurs estimés des coefficients.
- ♦ $\bar{R}^2$ doit être le plus élevé possible
- ♦ Les tests de Student et de Fisher doivent fournir des résultats acceptables

A partir de l'ensemble des observations sur les variables du modèle retenu au cours de notre étude, nous avons proposé plusieurs expressions par régression multiple donnant les paramètres du modèle « **M.L.A.C** » (eq. III.12); les expressions définitives retenues sont données par les relations suivantes:

$$a = \frac{1}{\text{Log}(k)} \cdot \left[\beta_1 + \frac{\beta_2}{E/C} + \beta_3(T) \right]$$

$$b = \beta_4 + \beta_5.(T).(E/C)$$

$$c = \beta_6 + \beta_7.(T).(E/C)$$

avec, $k = A \cdot e^{\frac{E}{R(273+T)}}$

k : constante d'ARRHENIUS

A : facteur correspondant au ciment utilisé (Tableau I.1)

E : énergie d'activation apparente (Tableau I.2)

R : constante des gaz parfaits (8.31 j/k.mole)

T : température (° C)

Les tests et les constantes correspondants à ces expressions sont résumés dans le tableau III.1-a, 1-b, 1-c.

Les constantes β_1 , β_2 , β_3 , β_4 , β_5 , β_6 et β_7 sont spécifiques au ciment utilisé (CPA55R):

Tableau III. 1-a tests du paramètre « a »

	Coeff. du modèle	Ecart type	Test de Student		Test de Fisher		coeff. de corrélation	
			T _{student}	P(S)*	T _{Fisher}	P(F)**	R ²	$\bar{R}^2$
β_1	-215.67	2.520	-85.56	0.000	663.49	0.000	0.9837	0.9822
β_2	24.75	0.704	35.16	0.000				
β_3	0.570	0.020	28.32	0.000				

Tableau III. 1-b tests du paramètre « b »

	Coeff. du modèle	Ecart type	Test de Student		Test de Fisher		coeff. de corrélation	
			T _{student}	P(S)*	T _{Fisher}	P(F)**	R ²	$\bar{R}^2$
β_4	27.61	3.45	28.33	0.000	291.44	0.000	0.9268	0.9237
β_5	-1.430	0.086	-16.64	0.000				

Tableau III. 1-c tests du paramètre « c »

	Coeff. du modèle	Ecart type	Test de Student		Test de Fisher		coeff. de corrélation	
			T _{student}	P(S)*	T _{Fisher}	P(F)**	R ²	$\bar{R}^2$
β_6	1.740	0.0592	29.409	0.000	809.90	0.000	0.9724	0.9712
β_7	0.137	0.005	28.459	0.000				

* P(T) : Probabilité de signification de chaque coefficient estimé

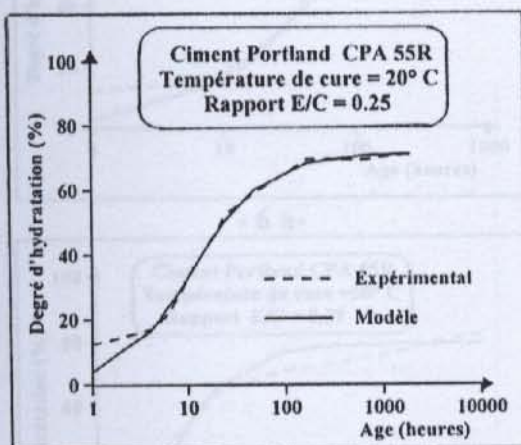
** P(F) : Probabilité de signification associée à la valeur T_{Fisher}

III.5 VALIDITE DU MODELE

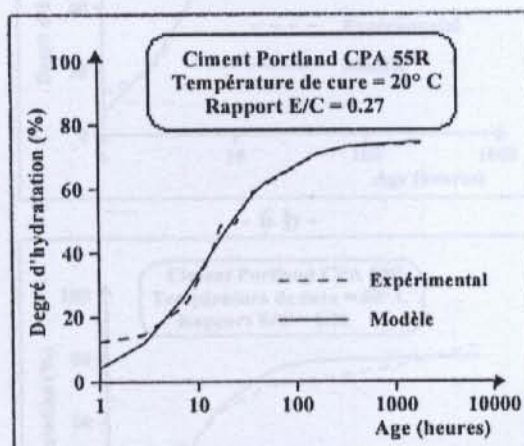
Nous avons vu précédemment que le modèle « M.L.A.C » donnant l'évolution de la teneur en eau combinée du liant hydraulique en fonction du temps est très satisfaisant étant comparé aux résultats expérimentaux correspondants.

Pour valider notre modèle « **M.L.A.C** », nous introduisons la notion du degré d'hydratation noté « α ». Ce degré caractérise bien l'état d'avancement des réactions d'hydratation.

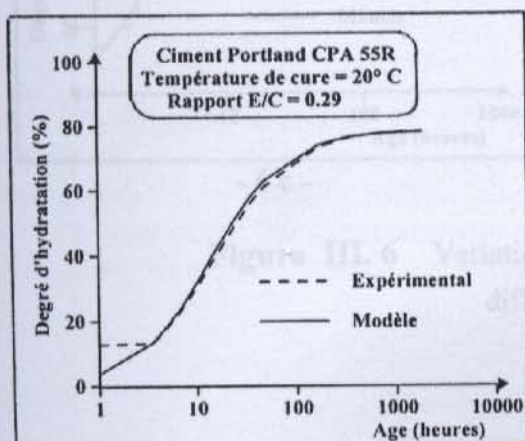
Pour définir le degré d'hydratation nous avons retenu, au cours de notre travail, la définition (eq. I.5) dans laquelle la quantité d'eau combinée au temps « t » est donné par le rapport de la quantité d'eau combinée dans l'échantillon rapportée à la quantité de ciment anhydre de départ. La quantité d'eau combinée au temps « $t = \infty$ » est estimée à partir des formules de BOGUE, elle est de 24.83% (valeur ne prenant que les quatre principaux minéraux, les éléments secondaires sont ici négligés). Dans nos conditions de travail la quantité d'eau totale combinée à « $t = \infty$ » est prise égale à 25.5% conformément aux valeurs expérimentales. Les figures III.5 et III.6 montrent une comparaison entre les évolutions des degrés d'hydratation obtenus expérimentalement et ceux prévus par le modèle « **M.L.A.C** » que nous avons développé.



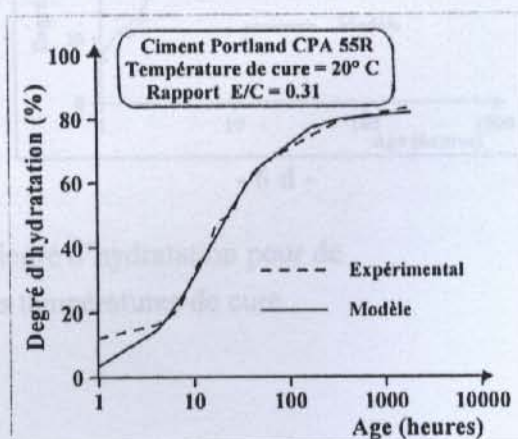
- 5 a -



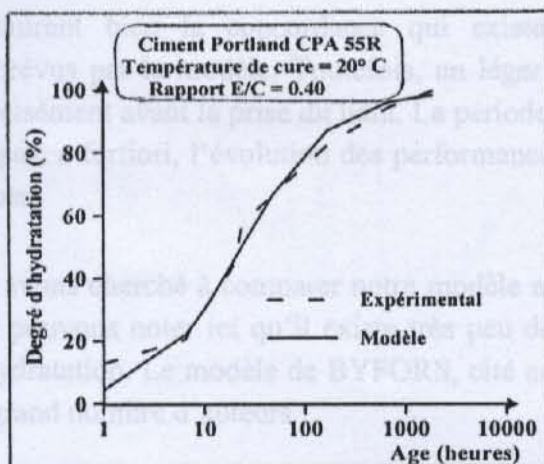
- 5 b -



- 5 c -

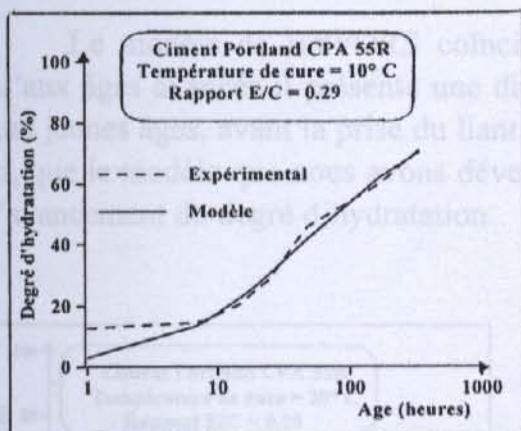


- 5 d -

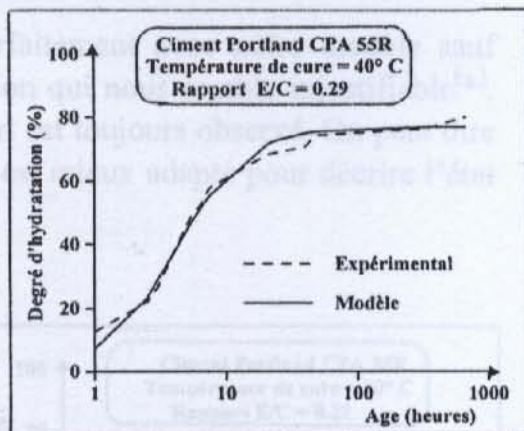


- 5 e -

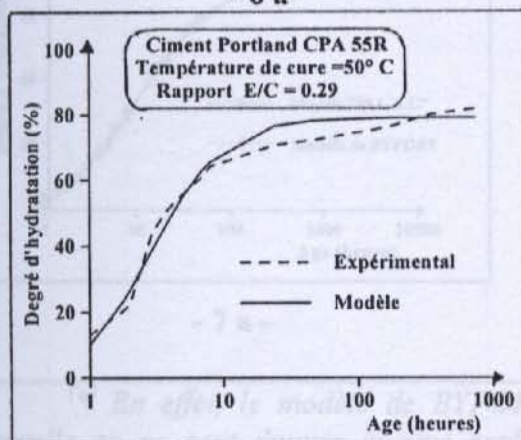
Figure III. 5 Variation du degré d'hydratation pour de différents rapports E/C



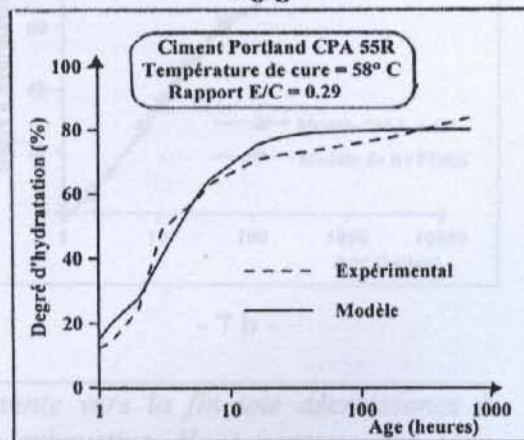
- 6 a -



- 6 b -



- 6 c -



- 6 d -

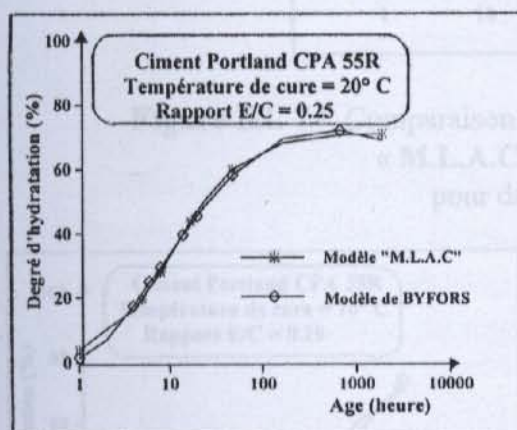
Figure III. 6 Variation du degré d'hydratation pour de différentes températures de cure

Ces courbes montrent bien la concordance qui existe entre les résultats expérimentaux et ceux prévus par le modèle. Toutefois, un léger écart est observé au très jeune âge et plus précisément avant la prise du liant. La période avant prise est assez complexe et n'intéresse pas, a fortiori, l'évolution des performances physico-chimiques des matériaux hydrauliques.

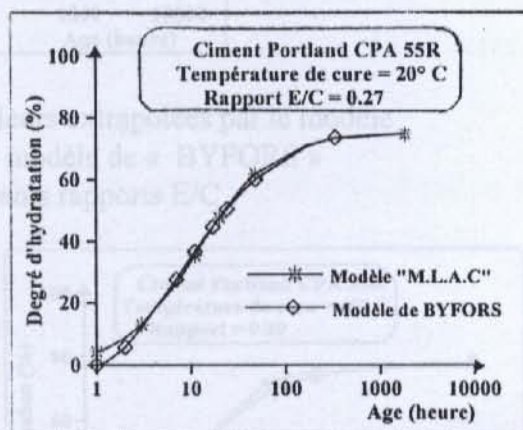
Par ailleurs nous avons cherché à comparer notre modèle avec ceux disponibles dans la littérature. Nous pouvons noter ici qu'il existe très peu de modèles traitant de l'évolution du degré d'hydratation. Le modèle de BYFORS, cité au chapitre I (eq. I.9), est recommandé par un grand nombre d'auteurs.

Nous donnons aux figures III.7 et III.8 une comparaison entre le modèle « M.L.A.C » et le modèle de BYFORS.

Le modèle de BYFORS coïncide parfaitement avec notre modèle sauf qu'aux âges avancés il présente une diminution qui nous semble injustifiable^(*). Aux jeunes âges, avant la prise du liant, l'écart est toujours observé. On peut dire ici, que le modèle que nous avons développé est mieux adapté pour décrire l'état d'avancement du degré d'hydratation.

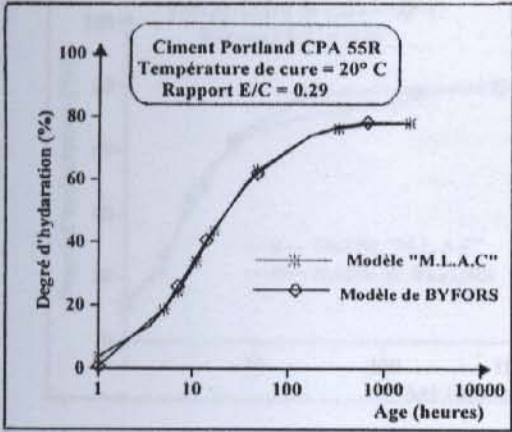


- 7 a -

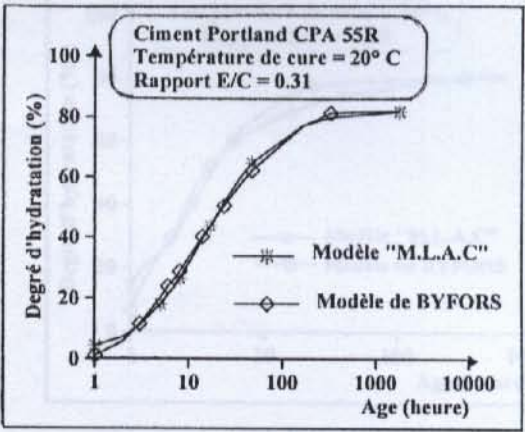


- 7 b -

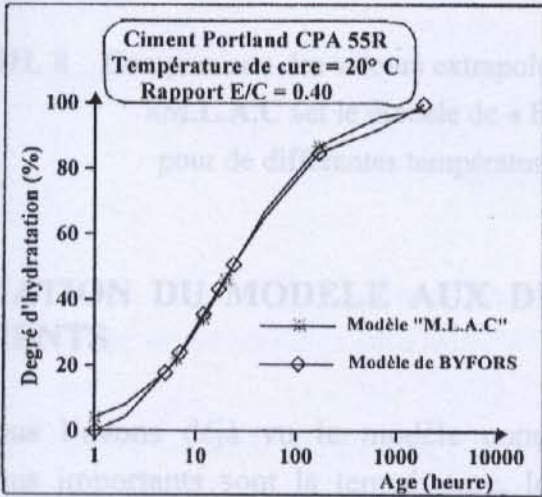
^(*) En effet, le modèle de BYFORS présente vers la fin une décroissance à laquelle on ne peut donner aucune explication exhaustive. Nous pensons que cette décroissance est injustifiable puisque dans la pratique cette décroissance se traduirait par une diminution des caractéristiques mécaniques du matériau, en l'absence de chargement. Ce qui est à notre connaissance n'a jamais été observé.



- 7 c -

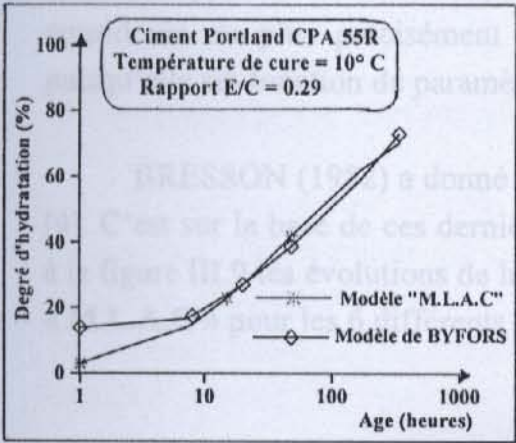


- 7 d -

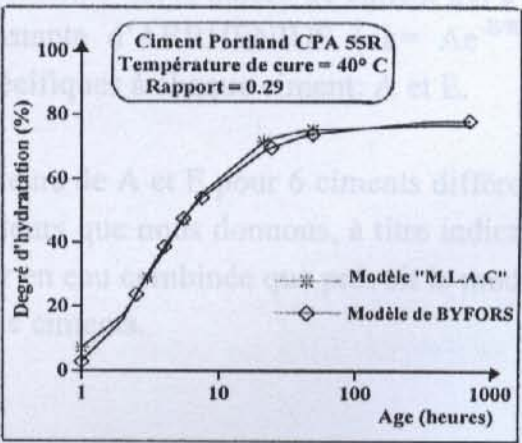


- 7 e -

Figure III. 7 Comparaison des valeurs extrapolées par le modèle « M.L.A.C » et le modèle de « BYFORS » pour de différents rapports E/C



- 8 a -



- 8 b -

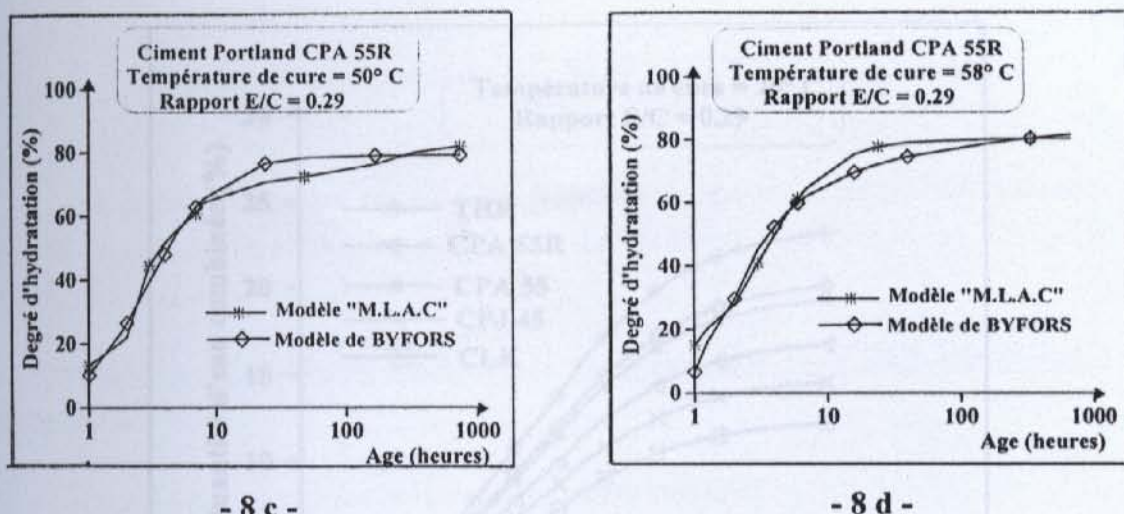


Figure III. 8 Comparaison des valeurs extrapolées par le modèle «M.L.A.C.» et le modèle de «BYFORS» pour de différentes températures de cure

III. 6 APPLICATION DU MODELE AUX DIFFERENTS TYPES DE CEMENTS

Comme nous l'avons déjà vu le modèle conçu dépend de plusieurs paramètres; les plus importants sont la température, le rapport E/C, l'énergie d'activation,...

Pour vérifier notre modèle, nous avons essayé d'étendre l'application aux différents types de ciments. Dans le cas présent c'est la nature de ciment qui a été considérée ou plus précisément la constante d'ARRHENIUS ($k = Ae^{-E/RT}$) puisqu'elle est fonction de paramètres spécifiques à chaque ciment: A et E.

BRESSON (1982) a donné des valeurs de A et E pour 6 ciments différents [4]. C'est sur la base de ces dernières valeurs que nous donnons, à titre indicatif, à la figure III.9 les évolutions de la teneur en eau combinée que prévoit le modèle «M.L.A.C.» pour les 6 différents types de ciments.

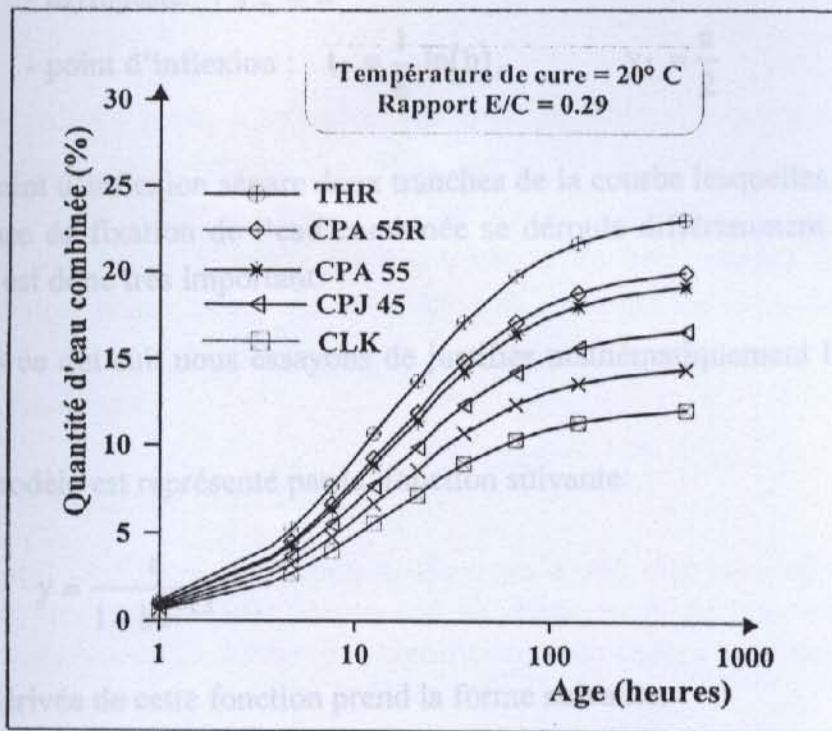


Figure III. 9 Variation de la quantité d'eau combinée en fonction de la durée de conservation pour les différents types de ciments

En effet, on observe sur cette figure que l'amplitude des teneurs en eau combinées des différents types de ciments dépend des valeurs de A et E qui, à leur tour, semblent être étroitement liés à la composition chimique du liant considéré. Ceci montre bien que le modèle « M.L.A.C » conçu est bien adapté pour décrire les évolutions des teneurs en eau combinées des différents types de ciments.

III. 7 PARTICULARITE DU MODELE

L'expression du modèle « M.L.A.C » présente deux caractéristiques essentielles; une asymptote qui correspond à la valeur finale de la quantité d'eau combinée, et un point d'inflexion ayant une ordonnée qui coïncide avec la moitié de la teneur finale en eau combinée finale. La courbe est alors symétrique par rapport à ce point.

- asymptote : $y_{\infty} = a$

- point d'inflexion : $t_I = \frac{1}{c} \ln(b)$, $y_I = \frac{a}{2}$

Le point d'inflexion sépare deux tranches de la courbe lesquelles indiquent que la vitesse de fixation de l'eau combinée se déroule différemment. Ce point d'inflexion est donc très important.

Dans ce qui suit nous essayons de justifier mathématiquement l'existence de ce point.

Le modèle est représenté par la fonction suivante:

$$y = \frac{a}{1 + be^{-ct}}$$

La dérivée de cette fonction prend la forme suivante:

$$y' = \frac{abc e^{-ct}}{(1 + be^{-ct})^2}$$

E dérivant, une seconde fois cette même fonction, on obtient:

$$y'' = \frac{e^{-ct}}{(1 + be^{-ct})^3} [-abc^2 + ab^2 c^2 e^{-ct}]$$

Cette dernière expression s'annule si $\Rightarrow$
$$\begin{cases} \frac{e^{-ct}}{(1 + be^{-ct})^3} = 0 & \text{(i)} \\ \text{ou} \\ -abc^2 + ab^2 c^2 e^{-ct} = 0 & \text{(ii)} \end{cases}$$

Quand l'expression (ii) s'annule $\Rightarrow -1 + be^{-ct} = 0 \Rightarrow t = \frac{1}{c} \ln(b)$

Pour $t = \frac{1}{c} \ln(b) \Rightarrow y = \frac{a}{2}$

L'existence du point d'inflexion est donc justifiée. Ce point est d'une grande importance; nous verrons plus loin que la fin de prise ou le début de durcissement du liant. C'est donc un point qui sépare l'évolution de la teneur en eau combinée des liants en cours de l'hydratation en deux phases distinctes. Durant la première phase, la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciments est plus importante ce qui peut expliquer la fissurabilité, aux jeunes âges, des matériaux hydrauliques.

Variations du point d'inflexion

Comme il a été constaté l'ordonnée du point d'inflexion est toujours fixé à « $a/2$ », par contre son abscisse correspond au changement de concavité. Nous avons par la suite cherché à donner une signification physique à ce phénomène.

- La figure III. 10 montre la variation du point d'inflexion avec le rapport E/C.

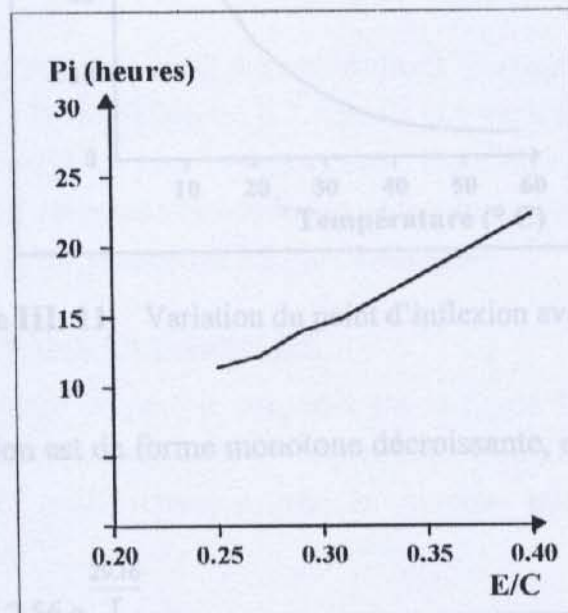


Figure III. 10 Variation du point d'inflexion avec le rapport E/C

On peut constater une dépendance presque linéaire entre la variation du point d'inflexion et du rapport E/C. Pour décrire cette dépendance, nous proposons la relation suivante:

$$P_I = -7.61 + 74.21(E/C) \quad (\text{III. 26})$$

Où, P_I : temps correspondant au point d'inflexion

- La figure III.11 illustre la variation du point d'inflexion avec la température.

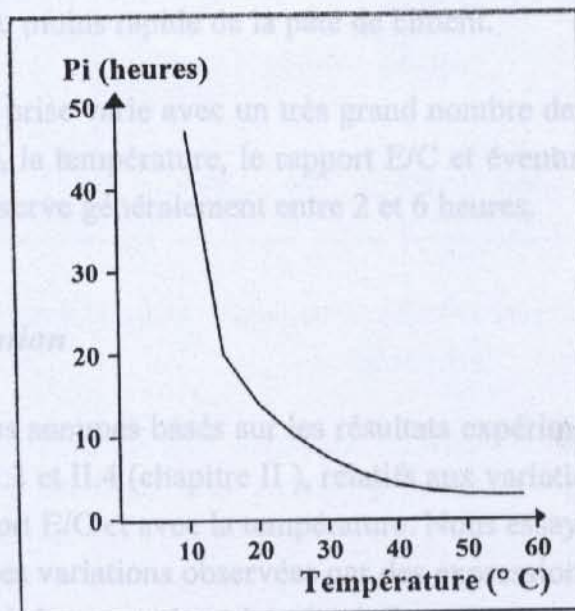


Figure III. 11 Variation du point d'inflexion avec la température

Cette variation est de forme monotone décroissante, on peut lui attribuer la relation suivante:

$$P_I = 2.56 e^{\frac{29.16}{T}} \quad (\text{III. 27})$$

Où, P_I : temps correspondant au point d'inflexion
 T : température de cure (°C)

III. 8 IDENTIFICATION DES AUTRES PARAMETRES LIES A L'HYDRATATION

Le point d'inflexion précédemment défini sépare deux phénomènes de l'évolution de la teneur en eau combinée qui se déroulent différemment.

Il nous paraît que la variation du point d'inflexion peut avoir une relation avec d'autres phénomènes liés à l'hydratation, plus précisément les délais de prise.

Les phénomènes qui interviennent, dès l'instant où l'eau est ajoutée au ciment, et qui se poursuivent dans le temps sont très complexes. Du point de vue pratique, leur manifestation la plus importante est la *prise*, c'est-à-dire le raidissement plus ou moins rapide de la pâte de ciment.

Le temps de prise varie avec un très grand nombre de paramètres tels que: la nature de ciment, la température, le rapport E/C et éventuellement la présence d'adjuvants. Il s'observe généralement entre 2 et 6 heures.

♦ *Modélisation*

Nous nous sommes basés sur les résultats expérimentaux, présentés sur les figures II.3 et II.4 (chapitre II), relatifs aux variations de début de prise avec le rapport E/C et avec la température. Nous essayons, dans la suite, de représenter les variations observées par des expressions mathématiques qui font intervenir les paramètres les plus influents.

* Influence du rapport E/C

Comme on peut le constater sur la figure II.3, le début de prise varie linéairement avec le rapport E/C. Une telle variation peut être décrite qualitativement par le modèle mathématique $D_p(E/C)$ suivant:

$$D_p = -4.4 + 27.15(E/C) \quad (\text{III. 28})$$

Où, D_p : temps correspondant au début de prise

Une confrontation, entre la relation (III.28) que nous proposons, et les résultats expérimentaux, est rapportée sur la figure III.12.

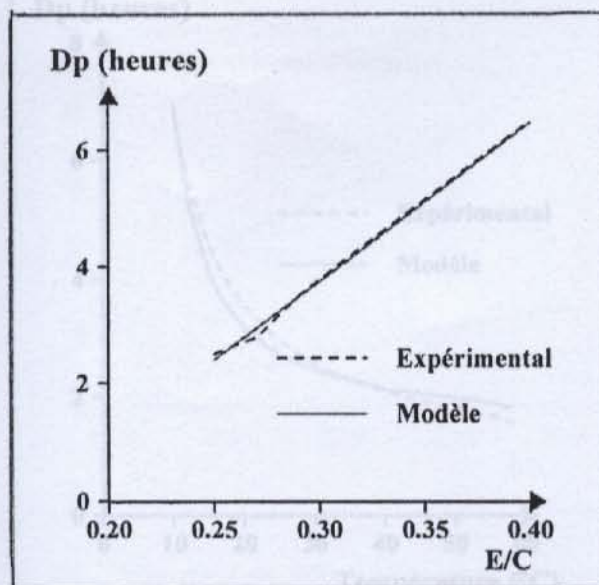


Figure III. 12 Variation du début de prise avec le rapport E/C

On observe que les deux courbes coïncident. L'expression (III.28) est donc bien adaptée pour décrire la relation qui existe entre le début de prise et le rapport E/C.

* Influence de la température

Les résultats expérimentaux (fig.II.4) montrent que le début de prise décroît de manière exponentielle avec l'augmentation de la température. Nous proposons l'expression (III.29) suivante pour décrire la dépendance qui existe entre le début de prise et la température.

$$D_p = 1.44 \times e^{\frac{15.7}{T}} \quad (III. 29)$$

Où, D_p : ordonnée du début de prise
 T : température de cure ($^{\circ}C$)

Sur la figure III.13 sont rapportés les résultats obtenus à partir de l'expression proposée (III.29) et les résultats expérimentaux.

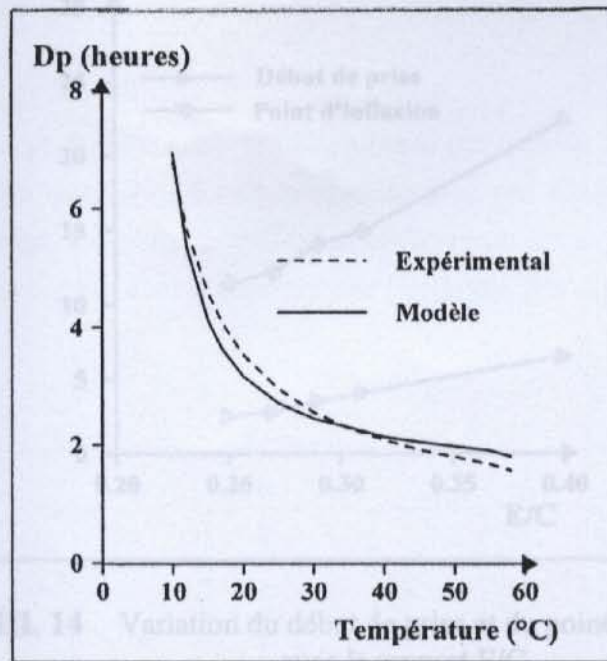


Figure III. 13 Variation du temps de début de prise avec la température

Cette figure montre clairement la validité de l'expression (III.29) que nous proposons pour décrire ce phénomène. On constate sur cette même figure que le début de prise est moins influencé lorsque la température dépasse un certain seuil.

III. 9 POINT D'INFLEXION ET DEBUT DE PRISE

Nous avons jugé utile de chercher une dépendance entre le début de prise (D_p) et le point d'inflexion (P_I). Les résultats sont regroupés aux figures III.14 et III.15.

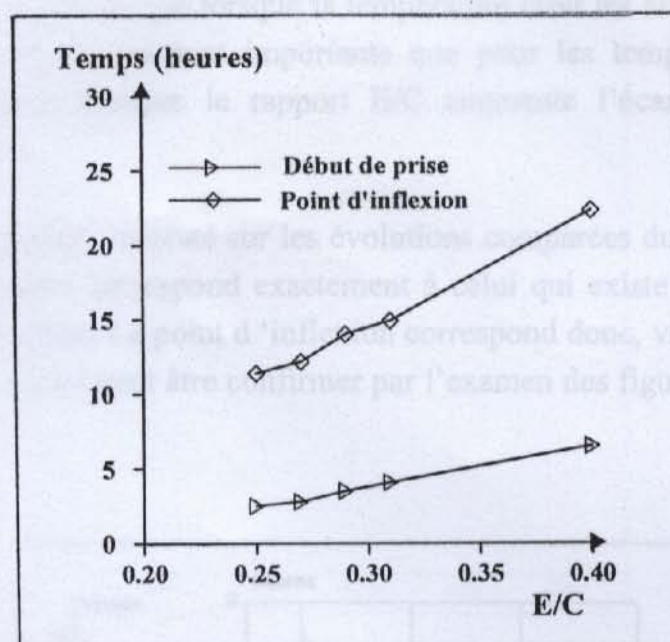


Figure III. 14 Variation du début de prise et du point d'inflexion avec le rapport E/C

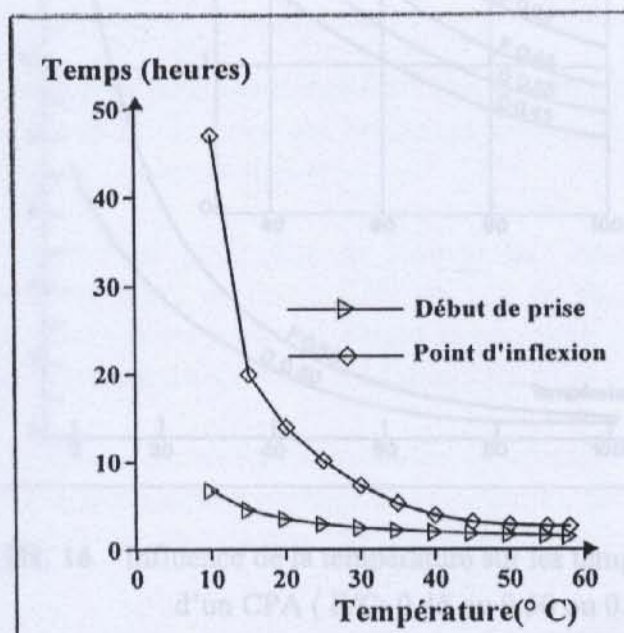


Figure III. 15 Variation du début de prise et du point d'inflexion avec la température

On peut constater que lorsque la température croît les écarts entre D_p et P_I diminuent. Les écarts ne sont importants que pour les températures les plus faibles. Par contre lorsque le rapport E/C augmente l'écart entre D_p et P_I augmente aussi.

Ce phénomène constaté sur les évolutions comparées du début de prise et du point d'inflexion correspond exactement à celui qui existe entre le début de prise et la fin de prise. Le point d'inflexion correspond donc, vraisemblablement, à la fin de prise. Ceci peut être confirmé par l'examen des figures III.16 et III.17 dues à [1].

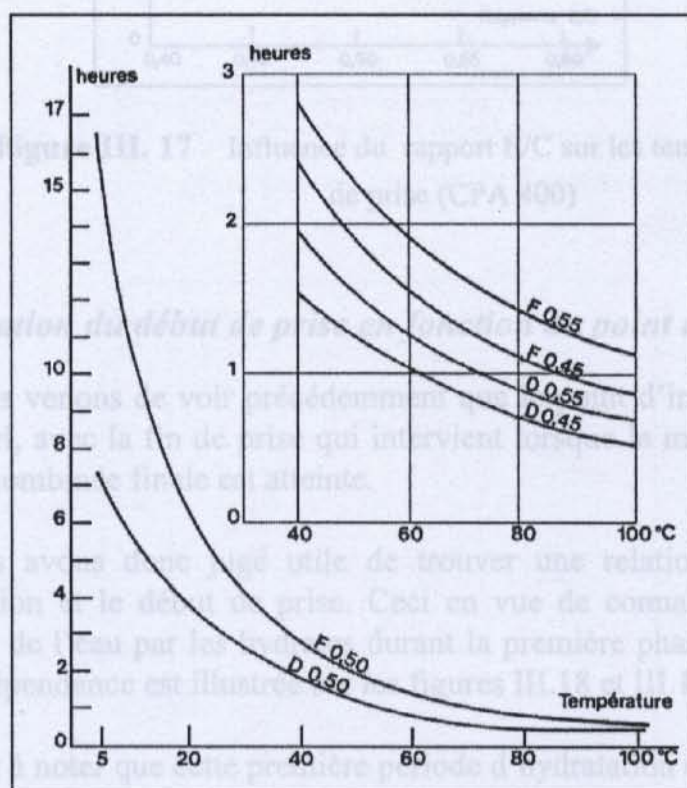


Figure III. 16 Influence de la température sur les temps de prise d'un CPA (E/C : 0.45 ou 0.50 ou 0.55)

D: début de prise

F: fin de prise

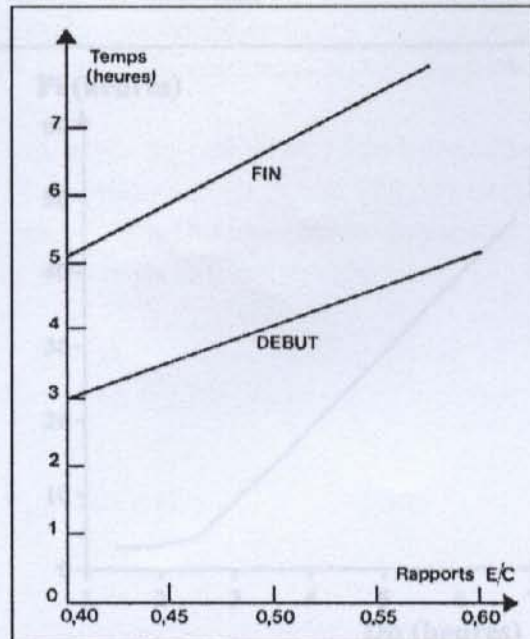


Figure III. 17 Influence du rapport E/C sur les temps de prise (CPA 400)

♦ Variation du début de prise en fonction du point d'inflexion

Nous venons de voir précédemment que le point d'inflexion coïncide, a fortiori, avec la fin de prise qui intervient lorsque la moitié de la teneur en eau combinée finale est atteinte.

Nous avons donc jugé utile de trouver une relation entre le point d'inflexion et le début de prise. Ceci en vue de connaître la vitesse de fixation de l'eau par les hydrates durant la première phase d'hydratation.. Cette dépendance est illustrée sur les figures III.18 et III.19,

Il est à noter que cette première période d'hydratation est d'une extrême importance puisque l'accroissement de la teneur en eau combinée au cours de cette dernière dépasse de très loin l'évolution des résistances de la pâte de ciment.

Cette phase de l'hydratation de ciments peut, à elle seul, expliquer la fissurabilité des matériaux hydrauliques aux jeunes âges; ce qui rend bien compte des performances du modèle « M.L.A.C » développé,

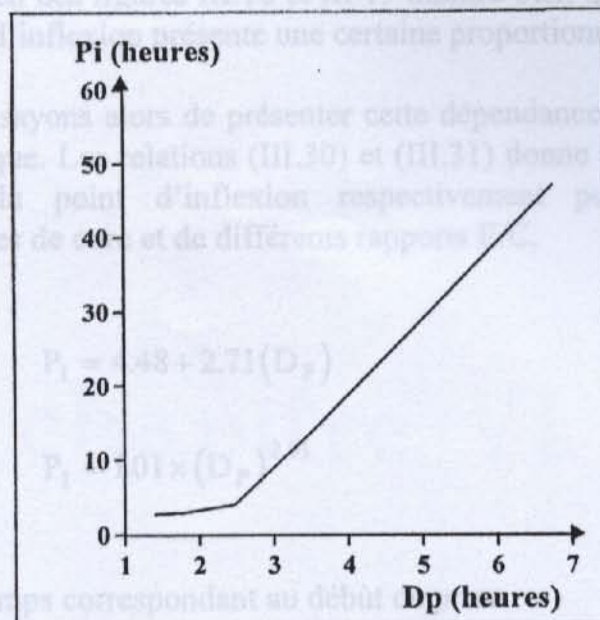


Figure III. 18 Variation du point d'inflexion en fonction du début de prise pour de différentes températures

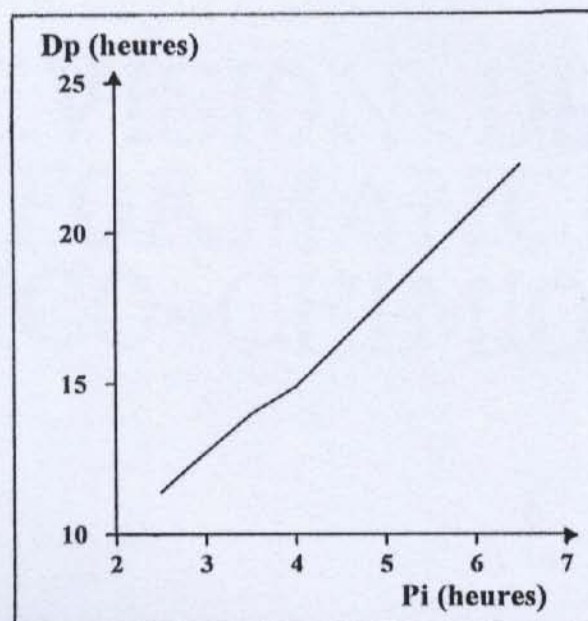


Figure III. 19 Variation du point d'inflexion en fonction du début de prise pour de différents rapports E/C

L'examen des figures III.18 et III.19 montre bien que le début de prise et le point d'inflexion présente une certaine proportionnalité entre eux.

Nous essayons alors de présenter cette dépendance par une expression mathématique. Les relations (III.30) et (III.31) donne le début de prise en fonction du point d'inflexion respectivement pour de différentes températures de cure et de différents rapports E/C.

$$P_1 = 4.48 + 2.71(D_p) \quad (\text{III. 30})$$

$$P_1 = 1.01 \times (D_p)^{2.01} \quad (\text{III. 31})$$

où, D_p : temps correspondant au début de prise
 P_1 : temps correspondant au point d'inflexion

PREVISION DES
PERFORMANCES
PHYSICO-CHIMIQUES

PREVISIONS DES PERFORMANCES PHYSICO-CHIMIQUES

chapitre VI

IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous jugeons utile de donner quelques indications prévisionnaires de certains paramètres des matériaux hydrauliques que l'on peut prévoir à la base de notre modèle « M.I.A.C », vu que ce dernier nous paraît assez satisfaisant. Nous essayons donc de montrer, ici, la nécessité de la prise en considération de l'aspect physico-chimique dans toutes les prévisions des caractéristiques des matériaux hydrauliques.

PREVISION DES PERFORMANCES PHYSICO-CHIMIQUES

IV.2 RESISTANCE A LA COMPRESSION

IV.2.1 Origine de l'évolution de la résistance des pâtes de ciment

La résistance mécanique d'une pâte de ciment durcie résulte de la nature des liaisons entre les différentes particules microscopiques qui forment cette pâte.

PREVISIONS DES PERFORMANCES PHYSICO-CHIMIQUES

IV. 1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous jugeons utile de donner quelques indications prévisionnaires de certains paramètres des matériaux hydrauliques que l'on peut prévoir à la base de notre modèle « M.L.A.C », vu que ce dernier nous paraît assez satisfaisant. Nous essayons donc de montrer, ici, la nécessité de la prise en considération de l'évolution du degré d'hydratation dans toutes les prévisions des caractéristiques des matériaux hydrauliques (béton dans le cas présent).

L'objectif de ce chapitre est alors, de donner une indication non exhaustive sur certains paramètres essentiels des matériaux hydrauliques.

Dans la suite, pour des raisons d'insuffisance d'information sur l'ensemble des caractéristiques du béton, nous nous sommes limité à la prévision de ses performances mécaniques.

IV. 2 RESISTANCE A LA COMPRESSION

IV. 2. 1 Origine de l'évolution de la résistance des pâtes de ciment

La résistance mécanique d'une pâte de ciment durcie résulte de la nature des liaisons entre les différentes particules microscopiques qui forment cette pâte.

SIERRA, cité par [9], classe les différents types de cohésion pour de tels solides de la manière suivante:

♦ **Modèle de cohésion par enchevêtrement des cristaux**

Pour le modèle de cohésion par enchevêtrement des cristaux, la résistance provient des clavetages formés et des frottements entre cristaux. Dans ce modèle, les meilleures résistances seraient obtenues avec les cristaux aciculaires les plus longs, or les seuls cristaux aciculaires que l'on rencontre dans la pâte de ciment sont les cristaux d'ettringite. Si ces cristaux étaient à l'origine de la cohésion, la résistance de la pâte devrait être inférieure à celle de l'ettringite pure or, la résistance de l'ettringite est beaucoup plus faible que celle de la pâte de ciment, donc ce modèle ne peut expliquer qu'une faible part de la résistance. Dans ce type de cohésion, la résistance à la traction est faible.

♦ **Modèle de cohésion par ponts de matière**

Ces ponts peuvent être de deux types:

* **par ponts solides:**

Les ponts solides sont créés par la cristallisation de la portlandite à l'extérieur des grains. Ce modèle aussi ne donne pas satisfaction, car la portlandite n'est pas la seule source de cohésion; si c'était le cas alors la résistance de la pâte de ciment, serait inférieure à celle de la portlandite, or ce n'est pas le cas.

* **par ponts liquides:**

Les ponts liquides sont assurés par des mécanismes ou des films liquides. Ce type de cohésion se rencontre dans les sables et argiles; mais disparaît si le corps est saturé en liquide.

♦ Modèle de cohésion par forces superficielles

Pour ce modèle de cohésion, on peut distinguer: les forces de Van der Waals et les liaisons par ponts d'hydrogène. Toutefois, ces forces sont très inférieures par rapport aux forces de liaison chimique.

* par forces de Van der Waals:

Ces forces sont présentes avec une grande part dans la cohésion entre les particules; elles assurent la cohésion des poudres compressées à sec.

* par ponts d'hydrogène :

Ces liaisons prennent une part importante dans la cohésion, elles interviennent dans la structuration de l'eau interfeuillet et interlamellaires.

Dans tous les cas, il y a formation des hydrates ou cristallisation simultanée des différents minéraux et principalement des C-S-H qui sont connus pour leur contribution aux développements de résistances. On peut donc concevoir que l'évolution de la résistance est due à la cristallisation et essentiellement à l'enchevêtrement de l'ensemble des cristaux formés de diverses natures.

IV. 2. 2 Résistance à la compression et degré d'hydratation

Dans une pâte de ciment durcie, le développement de la résistance est dû à son hydratation. La contribution de la résistance des différents composants du ciment est différente vu que leur hydratation n'est pas la même; ainsi le C_3S est considéré comme responsable majeur des premières résistances développées, C_2S s'hydrate lentement mais progressivement sa contribution suit un cours analogue. L'évolution de la résistance des différents composants du clinker est illustrée sur la figure IV.1 [10]; ce résultat est à nuancer selon la composition du ciment utilisé.

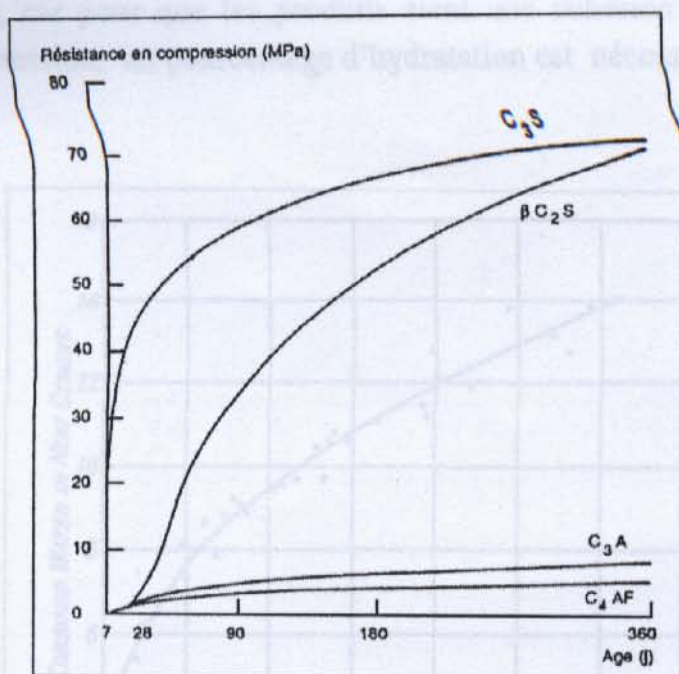


Figure IV. 1 Evolution des résistances pour chacune des réactions d'hydratation (d'après BOGUE 1955, cité par [10])

Il ressort des travaux de nombreux chercheurs que la résistance à la compression et le degré d'hydratation sont deux paramètres étroitement liés.

Pour certains, la résistance à la compression est proportionnelle soit au degré d'hydratation ou à son carré. Toutefois aucune de ces relations ne semble appropriée aux résultats expérimentaux, cela est bien illustré sur la figure IV. 2 où la concavité de la courbe montre que la résistance n'est pas directement proportionnelle au degré d'hydratation; la résistance augmente plus vite que le degré d'hydratation. En outre, la figure IV. 2 montre la résistance en compression de bétons en fonction de l'eau combinée existant aux mêmes âges dans une pâte de ciment ayant un rapport $E/C=0.25$. Les points de la courbe correspondent à 10 ciments différents testés entre 1 jour et 6 mois, et dont les compositions variaient de 29 à 51 % pour C_3S , 15 à 42 % pour C_2S , 7 à 18 % pour C_3A , 2 à 10 % pour C_4AF .

La courbe ne commence par l'origine mais à partir d'une valeur de 4% d'eau combinée, car pour que les produits aient une cohésion suffisante pour résister en compression, un pourcentage d'hydratation est nécessaire [2].

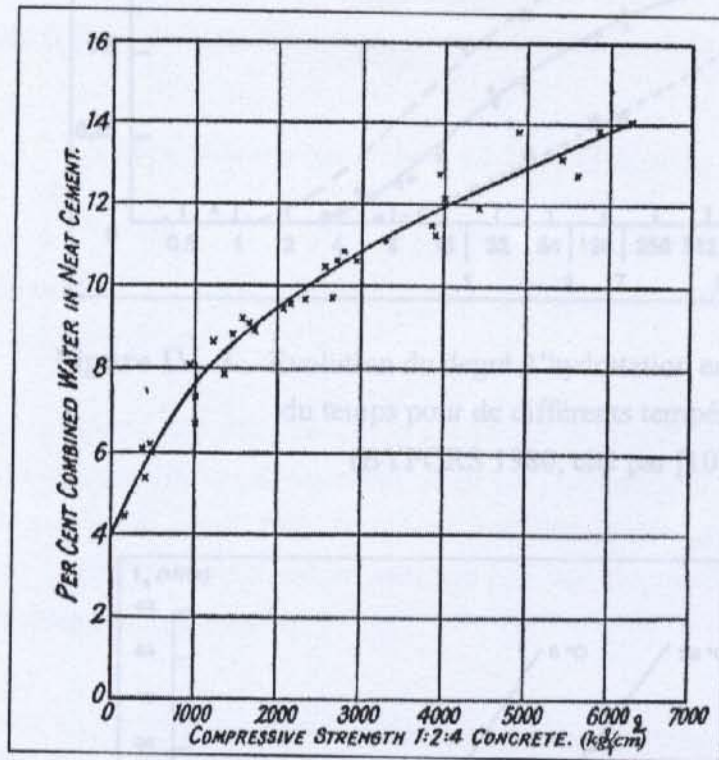


Figure IV. 2 Relation entre la résistance à la compression et la quantité d'eau combinée

Actuellement la relation, entre le degré d'hydratation et la résistance, la plus adaptée est celle due à BYFORS (1980). Pour ce dernier, et certains autres auteurs, la relation liant ces deux paramètres apparaît comme linéaire. Cette hypothèse a été confirmée par BYFORS par des essais sur des bétons à différent rapport E/C. La figure IV.3 montre l'évolution du degré d'hydratation pour différentes températures; la figure IV.4 illustre l'évolution de la résistance correspondante au degré d'hydratation.

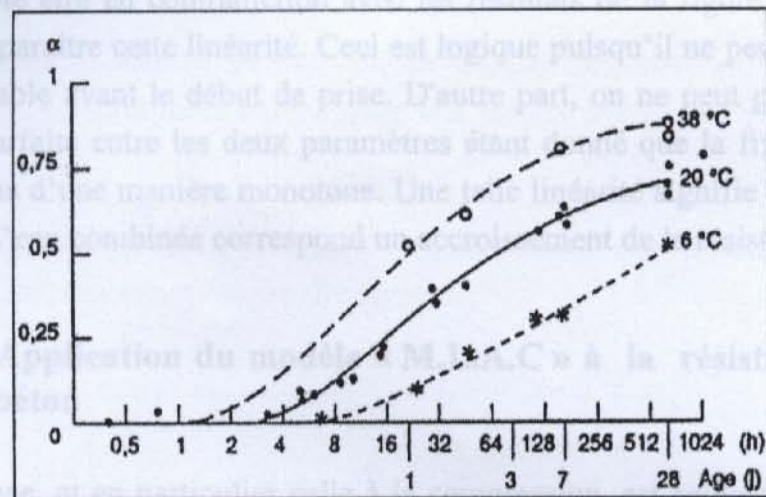


Figure IV. 3 Evolution du degré d'hydratation en fonction du temps pour de différentes températures (BYFORS 1980, cité par [10])

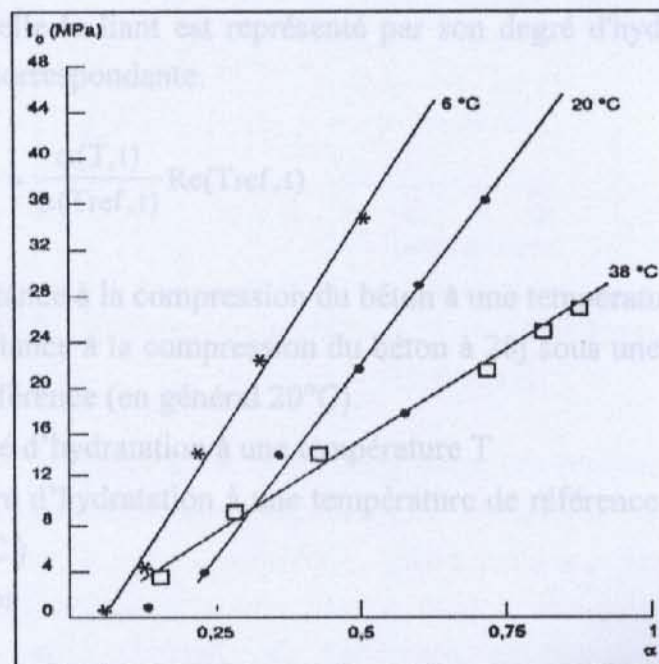


Figure IV. 4 Evolution du degré d'hydratation et de la résistance pour de différentes températures (BYFORS 1980, cité par [10])

Ceci semble être en contradiction avec les résultats de la figure IV.2 [2] qui ne fait pas apparaître cette linéarité. Ceci est logique puisqu'il ne peut y avoir de résistance notable avant le début de prise. D'autre part, on ne peut pas parler d'une linéarité parfaite entre les deux paramètres étant donné que la fixation de l'eau ne se fait pas d'une manière monotone. Une telle linéarité signifie que pour chaque quantité d'eau combinée correspond un accroissement de la résistance.

IV. 2. 3 Application du modèle « M.L.A.C » à la résistance du béton

La résistance, et en particulier celle à la compression, est souvent utilisée seule pour caractériser le béton.

Dans la plupart des cas, le liant constitue la seule phase active des matériaux hydrauliques (béton dans notre cas). La résistance à prévoir pour un béton quelconque peut alors être aisément estimée à partir de la relation ci-dessous dans laquelle le liant est représenté par son degré d'hydratation à la température de cure correspondante.

$$R_c(T, t) = \frac{\alpha(T, t)}{\alpha(T_{ref}, t)} R_c(T_{ref}, t) \quad (IV. 1)$$

$R_c(T)$: résistance à la compression du béton à une température T

$R_c(T_{ref})$: résistance à la compression du béton à 28j sous une température de référence (en général 20°C).

$\alpha(T)$: degré d'hydratation à une température T

$\alpha(T_{ref})$: degré d'hydratation à une température de référence (en général 20°C)

t : temps

Connaissant la courbe de référence donnant l'évolution de la résistance dans des conditions de cure isothermes (généralement 20°C); la résistance à prévoir pour un matériau hydraulique s'obtient donc par une affinité du rapport $\alpha(T, t) / \alpha(T_{ref}, t)$.

Application:

Nous donnons ci-dessous un exemple de ce que sera qualitativement le développement des performances mécaniques des bétons prévus par le modèle « M.L.A.C ».

Les figures IV.5 et IV.6 illustrent les évolutions des résistances en fonction de l'âge pour des températures différentes.

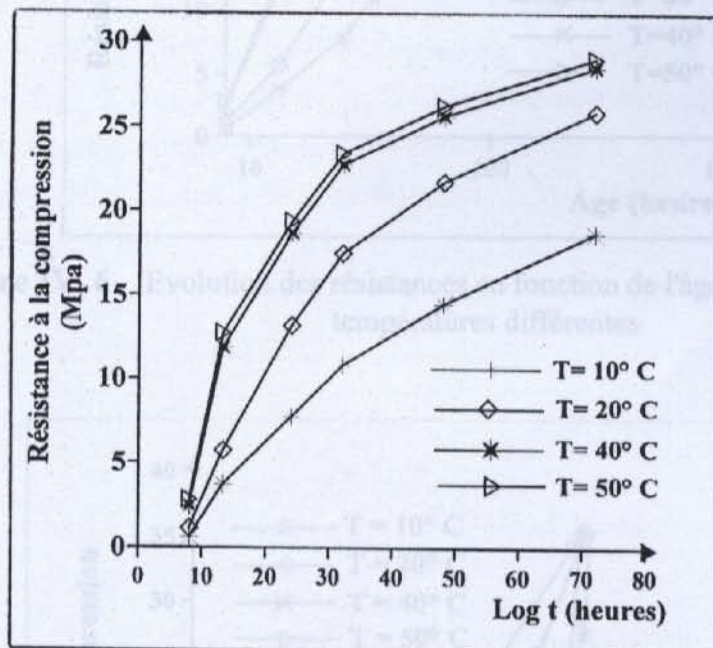


Figure IV. 5 Evolution des résistances au très jeune âge pour différentes températures

On constate, sur la figure IV.6, que à long terme les résistances sont les même pour les différentes températures de cure. Ceci s'explique par le fait que, en absence d'échange avec le milieu extérieur^(*), quelle que soit la température de cure le degré d'hydratation converge vers l'unité: c'est ce qui montre la figure IV.7 qui donne les accroissements de résistance en fonction du degré d'hydratation.

^(*) Dans le cadre des expériences réalisées à l'I.N.S.A de TOULOUSE [15], les éprouvettes ont été conservées de façon étanche.

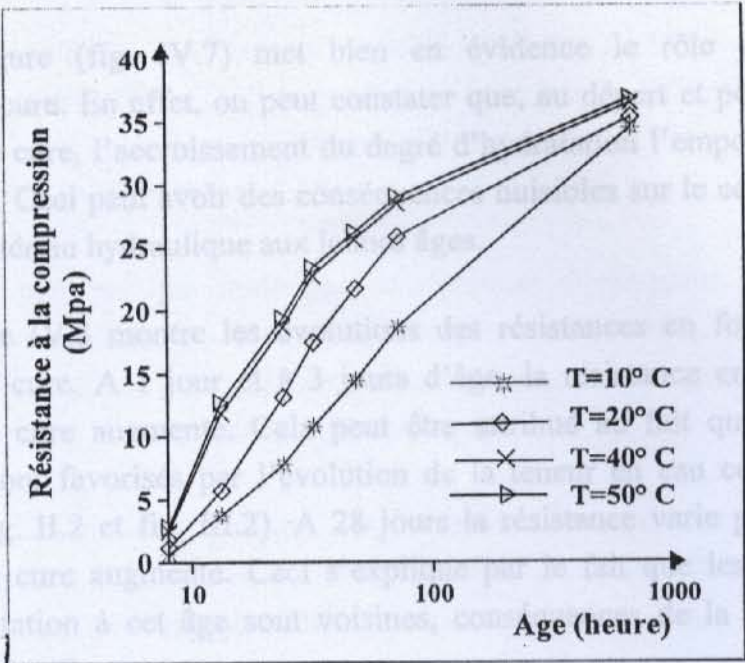


Figure IV. 6 Evolution des résistances en fonction de l'âge pour des températures différentes

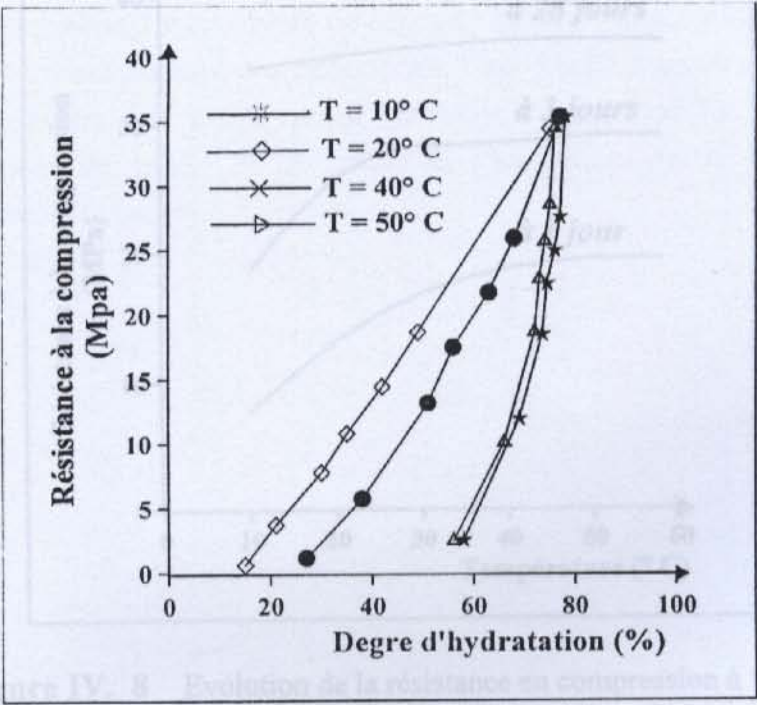


Figure IV. 7 Evolution des résistances en fonction du degré d'hydratation pour des températures différentes

Cette figure (fig. IV.7) met bien en évidence le rôle joué par la température de cure. En effet, on peut constater que, au départ et pour de fortes températures de cure, l'accroissement du degré d'hydratation l'emporte sur celui de la résistance. Ceci peut avoir des conséquences nuisibles sur le comportement spontané du matériau hydraulique aux jeunes âges.

La figure IV.8 montre les évolutions des résistances en fonction de la température de cure. A 1 jour et à 3 jours d'âge, la résistance croît quand la température de cure augmente. Cela peut être attribué au fait que les degrés d'hydratation sont favorisés par l'évolution de la teneur en eau combinée aux jeunes âges (fig. II.2 et fig. III.2). A 28 jours la résistance varie peu quand la température de cure augmente. Ceci s'explique par le fait que les valeurs des degrés d'hydratation à cet âge sont voisines, conséquences de la conservation étanche des échantillons.

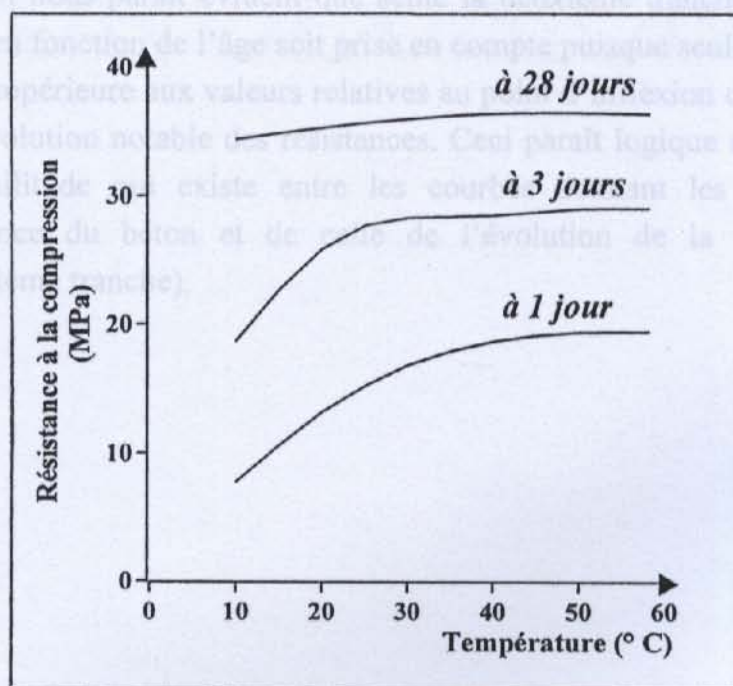


Figure IV. 8 Evolution de la résistance en compression à 1, 3 et 28 jours, à différentes températures

L'évolution de la résistance obtenue n'est donc qu'une affinité entre degrés d'hydratation: Cette technique se base sur le fait que par ailleurs tous les autres paramètres sont égaux. Cette manière de faire est, a fortiori, réservée à la préfabrication.

Nous pensons que nous pouvons prévoir directement la résistance mécanique du matériau à partir du modèle conçu « **M.L.A.C** », ceci en faisant l'hypothèse que pour chaque accroissement du degré d'hydratation correspond un accroissement de la résistance.

Par manque de données, sur le béton correspondant aux degrés d'hydratation, nous limitons notre étude à la possibilité de prévision des performances mécaniques à partir du modèle « **M.L.A.C** ».

Pour prévoir, d'une façon correcte, les performances mécaniques du béton il nous paraît évident que seule la deuxième tranche de courbe de « α » en fonction de l'âge soit prise en compte puisque seule les valeurs de « α » supérieure aux valeurs relatives au point d'inflexion correspondent à une évolution notable des résistances. Ceci paraît logique compte tenu de la similitude qui existe entre les courbes donnant les évolutions de résistance du béton et de celle de l'évolution de la teneur en eau (deuxième tranche).

CONCLUSION

Cette étude a permis d'aboutir à un modèle décrivant de façon satisfaisante l'évolution de la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciments Portland.

Le modèle bien se caractérise, d'une part, par son originalité et son applicabilité aux différents types de ciments qu'il met en évidence, et d'autre part, par sa simplicité. Il décrit d'un ciment l'histoire qui se déroule à des vitesses différentes.

En effet, la première phase est plus rapide; elle correspond vraisemblablement à la période de cristallisation. La deuxième phase de l'hydratation du liant est plus lente, elle accompagne le durcissement.

En outre, le modèle « M.L.A.C » présente l'avantage de ne contenir que trois paramètres que nous avons identifiés et représentés par des relations mathématiques bien adaptés.

Nous pouvons dire, ici, que le modèle « M.L.A.C » que nous avons édifié est le mieux adapté pour décrire l'évolution de la teneur en eau combinée des pâtes hydrauliques en cours d'hydratation. Ceci a été justifié précédemment par comparaison à d'autres modèles disponibles dans la littérature.

Par ailleurs, l'application du modèle « M.L.A.C » aux prévisions des performances du béton a montré de large possibilités.

En effet, cette étude a montré que, toutes choses égales par ailleurs, la résistance à prévoir pour un béton donné s'obtient par une affinité des degrés d'hydratation que défini d'une façon plus ou moins précise le modèle « M.L.A.C ».

CONCLUSION

Cette étude a permis d'aboutir à un modèle décrivant de façon satisfaisante l'évolution de la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciments Portland.

Le modèle bâti se caractérise, d'une part, par son originalité et son application aux différents types de ciments et, d'autre part, par le fait qu'il met en évidence l'existence de deux phases distinctes dans l'hydratation d'un ciment Portland qui se déroulent à des vitesses différentes.

En effet, la première phase est plus rapide ; elle correspond vraisemblablement à la période de cristallisation. La deuxième phase de l'hydratation du liant est plus lente, elle accompagne le durcissement.

En outre, le modèle « M.L.A.C » présente l'avantage de ne renfermer que trois paramètres que nous avons identifié et représenté par des relations mathématiques bien adaptés.

Nous pouvons dire, ici, que le modèle « M.L.A.C » que nous avons édifié est le mieux adapté pour décrire l'évolution de la teneur en eau combinée des liants hydrauliques en cours d'hydratation. Ceci a été justifié précédemment par comparaison à d'autres modèles disponibles dans la littérature.

Par ailleurs, l'application du modèle « M.L.A.C » aux prévisions des performances du béton a montré de large possibilités.

En effet, cette étude a montré que, toutes choses égales par ailleurs, la résistance à prévoir pour un béton donné s'obtient par une affinité des degrés d'hydratation que définit d'une façon plus au moins précise le modèle « M.L.A.C ».

RECOMMANDATIONS

Dans ce qui précède, il apparaît clairement que le modèle conçu peut être étendu à d'autres propriétés des matériaux hydrauliques.

Quant, la prévision des performances mécaniques, le modèle « M.L.A.C »

RECOMMANDATIONS

Enfin, nous pouvons dire, ici, que l'introduction du modèle « M.L.A.C » dans les calculs de prévisions physico-chimiques des matériaux hydrauliques est très recommandable. En effet, le modèle « M.L.A.C » a montré qu'il est plus juste de se considérer que la deuxième tranche de l'évolution de la teneur en eau combinée. La première n'intéressera, a fortiori, que la variation dimensionnelle spontanée des matériaux hydrauliques en cours de l'hydratation. La courbe totale donnant l'évolution de la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciment Portland et peut être considérée comme étant l'évolution de l'autodessiccation des matériaux hydrauliques.

RECOMMANDATIONS

Dans ce qui précède, il apparaît clairement que le modèle conçu peut être étendu à d'autres propriétés des matériaux hydrauliques.

Outre, la prévision des performances mécaniques, le modèle « **M.L.A.C** » donnera, sans aucun doute une entière satisfaction lors de son application aux variations dimensionnelles spontanées des matériaux hydrauliques.

Enfin, nous pouvons dire, ici, que l'introduction du modèle « **M.L.A.C** » dans les calculs de prévisions physico-chimiques des matériaux hydrauliques est très recommandables. En effet, le modèle « **M.L.A.C** » a montré qu'il est plus juste de ne considérer que la deuxième tranche de l'évolution de la teneur en eau combinée. La première n'intéressera, a fortiori, que la variation dimensionnelles spontanées des matériaux hydrauliques en cours de l'hydratation. La courbe totale donnant l'évolution de la vitesse de fixation de l'eau par les pâtes de ciments Portland et peut être considérée comme étant l'évolution de l'autodessication des matériaux hydrauliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] VERGÉSE J., *Le Béton*, 2^e Edition, Eyrolles, 1970.
- [2] REGOURD M., « L'Hydratation du Ciment Portland », *Le Béton Hydraulique: Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTERREY R., Paris, Presses de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.193-221, 1982.
- [3] GAUTHIER E. et REGOURD M., « Le Durcissement du Béton en Fonction de la Température », Colloque International sur le Béton Jeune, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Volume I, pp. 145-150, Paris, Avril 1982.
- [4] BRESSON J., « La Prédiction des Résistances des Produits en Béton », Colloque International sur le Béton Jeune, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Volume I, pp. 111-115, Paris, Avril 1982.
- [5] QUARLES R. et DEVALLEZ B., « Chimie Générale », Edition mise à jour, Office des Publications Universitaires.
- [6] CHENGQU G., « Maturity of Concrete : Method for Predicting Early-Stage Strength », *ACI Materials Journal*, Title N° 86 - M28, pp. 341-353, July-August 1989.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] VENUAT M., « **La Pratique des Ciments et des Bétons** », Edition du Moniteur des Travaux Publics et du Bâtiment, Janvier 1976.
- [2] LEA F.M., « **The Chemistry of Cement and Concrete** », Edward Arnold (Publishers), Third Edition, 1970.
- [3] REGOURD M., « **L'Hydratation du Ciment Portland** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.193-221, 1982.
- [4] GAUTHIER E. et REGOURD M., « **Le Durcissement du Béton en Fonction de la Température** », Colloque international sur le béton jeune, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Volume I, pp. 145-150, Paris, Avril 1982.
- [5] BRESSON J., « **La Prévision des Résistances des Produits en Béton** », Colloque international sur le Béton Jeune, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Volume I, pp. 111-115, Paris, Avril 1982.
- [6] OUAHES R. et DEVALLEZ B., « **Chimie Générale** », Edition mise à jour, Office des Publications Universitaires.
- [7] CHENGJU G., « **Maturity of Concrete : Method for Predicting Early-Stage Strength** », ACI Materials Journal, Title N° 86 - M28, pp. 341-353, July-August 1989

- [8] REGOURD M., « **L'Eau** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.59-68, 1982.
- [9] FOLLIOT A. et BUIL M., « **La Structure Progressive de la Pierre de ciment** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.223-236, 1982.
- [10] TORRENTI J.M., « **La Résistance du Béton au très Jeune Age** », Bulletin de Liaison des Laboratoire des Ponts et chaussées. N° 179, pp. 31- 41, Mai - Juin 1992.
- [11] DELOY F.X., « **L'Analyse du Béton Durci** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp. 531-541, 1982.
- [12] HENNING O. et HUPFER G., « **A Contribution to the Mathematical Modeling of the Hydration Process of Portland Cement** », Conférence Internationale sur le Béton Jeune, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Volume I, pp. 199-202, Paris, Avril 1982
- [13] CHANVILLARD G. et D'ALOÏA L., « **Prévision de la Résistance en Compression au jeune âge du béton: Application de la méthode du temps équivalent** », Bulletin de Liaison des Laboratoire des Ponts et Chaussées. N° 193, pp. 39-51, Septembre - Octobre 1994.
- [14] KADA-BENAMEUR H., DUTHOIT B. et LEJEUNE G., « **Dispositif d'Etude de la Cinétique d'Hydratation des Bétons par Calorimétrie Isotherme** », Bulletin des Laboratoire des Ponts et Chaussées. N° 210, pp. 31-40, Juillet - Août 1997.
- [15] PAPAMICHALI E., « **Etude de la Vitesse de Fixation de l'Eau dans les Pâtes de Ciment Portland** », Mémoire de D.E.A, 1980, I.N.S.A. Toulouse, 49p.
- [16] DRON R. D. et MILLIER C., « **Modèles Dynamiques Déterministes en Biologie** », Edition Masson,1982.
- [17] FRONTIER S., « **Méthode Statistique** », Edition Masson,1981.

- [18] JOHNSON J., « **Méthodes Econométriques** », Tome 1, Tome 2. Economica, 1985.
- [19] HUA C., ACKER P., EHRLACHER A., « **Retrait d'Autodessiccation du Ciment: Analyse et Modélisation Macroscopique** », Bulletin de Liaison, Laboratoire des Ponts et chaussées. N° 196, pp. 79-89, Mars-Avril 1995.
- [20] HUA C., EHRLACHER A., ACKER P., « **Retrait d'Autodessiccation du Ciment: Modélisation à l'Echelle des Grains en Cours d'Hydratation** » Bulletin de Liaison, Laboratoire des Ponts et chaussées. N° 199, pp. 35-41, Septembre - Octobre 1995.
- [21] BREUGEL K.V., « **Numerical Similuation of Hydration and Microstructural Development in Hardening Cement-Based Materials** » Cement and Concrete Research, Vol. 25, N° 3, pp. 522-530, 1995.
- [22] LEGRAND C., « **La Structure des Suspensions de Ciment** » Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.99-113, 1982.
- [23] VOINOVITCH I.A. et LOUVRIER J., « **L'Analyse et l'Identification des Constituants** » Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.83-94, 1982.
- [24] DRON R., VOINOVITCH I.A., « **L'activation Hydraulique des Laitiers, Pouzzolanes et Cendres Volantes** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.237-245, 1982.
- [25] GORISSE F., « **Les Essais Mécaniques** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.379-388, 1982.
- [26] MAMILLAN M., « **Traitement Thermique des Bétons** », Le Béton Hydraulique: *Connaissance et Pratique*, BARON J. et SAUTEREY R., Paris, Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, pp.261-269, 1982.