



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THÈSE

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : sciences des matériaux

Présentée par :

ROMAIN TRAUCHESSEC

Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland

Thèse soutenue publiquement le 13 novembre 2013 à Nancy devant le jury composé de :

Rapporteurs :

M. Jean Ambroise
M. Denis Damidot

Maître de conférences (HDR), INSA de Lyon
Professeur, École des mines de Douai

Examineurs :

Mme Ginette Arliguie
M. André Lecomte, directeur
M. Jean-Michel Mechling, codirecteur
M. Frank Winnefeld

Professeur, Université de Toulouse
Professeur, Université de Lorraine
Maître de conférences, Université de Lorraine
Senior Researcher, EMPA de Dübendorf, Suisse

Invités :

M. André Roux, encadrant

Ingénieur R&D, Italcementi Group, Guerville

Institut Jean Lamour (IJL), équipe 207 : Matériaux pour le Génie Civil
IUT Nancy-Brabois Le Montet - rue du Doyen Urion 54601 Villers-lès-Nancy

Université de Lorraine - Pôle M4 : matière, matériaux, métallurgie, mécanique

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Monsieur André Lecomte ainsi que mon codirecteur de thèse, Monsieur Jean-Michel Mechling pour le partage de leurs connaissances sur les matériaux cimentaires, de leur expérience ainsi que pour la chaleur de nos échanges quotidiens qui ont créé une atmosphère et un cadre propices à l'aboutissement de ce travail de recherche attrayant et motivant.

Je remercie Madame Ginette Arliguie d'avoir accepté de présider le jury, Monsieur Jean Ambroise et Monsieur Denis Damidot d'être rapporteurs.

Je remercie également l'ensemble des membres de l'équipe LAPS et le personnel du centre technique du groupe Italcementi, en particulier Monsieur André Roux pour m'avoir si bien accueilli et pour avoir favorisé mon intégration au sein du centre de recherche. Les nombreuses discussions avec Monsieur André Roux ainsi que l'expertise de Monsieur Claude Haehnel, Monsieur Bruno le Rolland et de Monsieur Maurizio Marchi sont pour beaucoup dans l'aboutissement de cette étude.

Je remercie Monsieur Franck Winnefeld d'être présent à ma soutenance, pour ses conseils et son hospitalité lors de ma visite à l'EMPA ainsi que du temps qu'il a consacré à ma formation.

Je remercie, le service du personnel, le secrétariat et les autres enseignants de l'IUT Nancy Brabois qui ont fait en sorte que cette thèse se déroule dans les meilleures conditions possibles. Je remercie tout particulièrement Paul, Laurent et Emmanuel dont le savoir-faire et réparations m'ont souvent rendu service.

J'exprime ma gratitude aux chercheurs, maître de conférences, ingénieurs et techniciens ayant participé ou m'ayant aidé pour la réalisation des essais. Je citerai notamment Madame Cécile Diliberto, Monsieur Jaafar Ghanbadja, Monsieur Pascal Villeger, Monsieur Gouthi Medjahdi, Monsieur Lionel Aranda, Mademoiselle Delphine Alloncle.

Je remercie Florian Morel pour le sérieux et la bonne humeur dont il a fait preuve durant son stage de M1 mais également l'ensemble des stagiaires, alternants, doctorants, post-doctorants avec qui j'ai pu partager mon bureau, un coin de paillasse ou un café, que ce soit au CTG ou à Nancy.

Bien évidemment, je remercie mes parents pour leur soutien (pas seulement financier) durant ces neuf années d'étude. Je remercie également de tout mon cœur mon épouse pour son aide inconditionnelle et pour les innombrables voyages de ces dernières années.

Table des matières

REMERCIEMENTS	III
TABLE DES MATIÈRES.....	V
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1. PREMIER CHAPITRE : ÉTAT DE L'ART	5
Sommaire du chapitre 1	6
Introduction	7
1.1. Le ciment Portland.....	8
1.1.1. Historique	8
1.1.2. Production	10
1.1.3. Hydratation	13
1.1.4. Impact du sulfate de calcium	16
1.1.5. Impact des ajouts	17
1.1.6. Stabilité dimensionnelle	19
1.1.7. Bilan	20
1.2. Le ciment sulfoalumineux	22
1.2.1. Historique	22
1.2.2. Production	25
1.2.3. Hydratation	27
1.2.4. Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland	28
1.2.5. Impact de la nature et de la quantité de sulfate de calcium	31
1.2.6. Rapport E/C.....	32
1.2.7. Ajouts	34
1.2.8. Mécanisme d'expansion	34
1.2.9. Bilan	37
1.3. Ettringite et strätlingite	39
1.3.1. L'ettringite	39
1.3.2. La strätlingite	43
1.3.3. Bilan	47
1.4. Conclusion et objectifs.....	48
2. DEUXIÈME CHAPITRE : MATÉRIAUX ET MÉTHODES	51
Sommaire du chapitre 2	52

Introduction	53
2.1. Matériaux	54
2.1.1. Ciments Portland	54
2.1.2. Clinker sulfoalumineux	57
2.1.3. Anhydrite et chaux.....	60
2.2. Formulations	62
2.2.1. Choix du pourcentage de ciment Portland.....	62
2.2.2. Choix de la quantité de sulfate de calcium	62
2.2.3. Choix de la proportion d'eau	65
2.2.4. Bilan	66
2.3. Essais sur mortiers	68
2.3.1. Résistances	68
2.3.2. Stabilité dimensionnelle	71
2.3.3. Perméabilité	72
2.4. Essais sur pâtes	77
2.4.1. Flux de chaleur	77
2.4.2. Analyse thermogravimétrique	78
2.4.3. Diffraction des rayons X	80
2.4.4. Analyse quantitative	81
2.4.5. Microscope électronique.....	84
2.4.6. Résonance magnétique nucléaire	86
2.4.7. Extraction	90
2.5. Modélisation thermodynamique	93
2.5.1. Principe	93
2.5.2. Mise en œuvre.....	96
2.6. Conclusion	100
 3. TROISIÈME CHAPITRE : IMPACT DU POURCENTAGE DE CIMENT PORTLAND.....	 101
Sommaire du chapitre 3	102
Introduction	103
3.1. Étude de l'hydratation	104

3.1.1. Modélisation de l'hydratation complète.....	104
3.1.2. Calorimétrie	107
3.1.3. Analyse thermogravimétrique	108
3.1.4. Diffraction des rayons X	111
3.1.5. Microscopie électronique	112
3.1.6. Résonance magnétique nucléaire	114
3.1.7. Solution interstitielle.....	116
3.1.8. Analyse semi-quantitative et modélisation de la cinétique d'hydratation	119
3.2. Étude sur mortiers	127
3.2.1. Chaleur d'hydratation	127
3.2.2. Résistance.....	128
3.2.3. Stabilité dimensionnelle	130
3.2.4. Perméabilité	133
3.3. Conclusion.....	142
4. QUATRIÈME CHAPITRE : IMPACT DE LA COMPOSITION DU CIMENT PORTLAND.....	145
Sommaire du chapitre 4	146
Introduction	147
4.1. Essais avec divers ciments Portland	148
4.1.1. Résistance.....	148
4.1.2. Stabilités dimensionnelle et massique.....	155
4.1.3. Chaleur d'hydratation	157
4.1.4. Impact des ajouts	157
4.2. Ciment E.....	161
4.2.1. Modélisation	162
4.2.2. Calorimétrie	164
4.2.3. Analyse thermogravimétrique	166
4.2.4. Diffraction des rayons X	168
4.2.5. Microscopie électronique.....	171
4.2.6. Solution interstitielle.....	173
4.2.7. Paramètres clés.....	175
4.3. Conclusion.....	180
5. CINQUIÈME CHAPITRE : IMPACT DU POURCENTAGE DE CHAUX ET D'ANHYDRITE	181
Sommaire du chapitre 5	182
Introduction	183

5.1. Impact de la quantité de chaux	184
5.1.1. Modélisation	184
5.1.2. Évolution des propriétés	185
5.1.3. Hydratation	188
5.2. Impact de la quantité d'anhydrite	200
5.2.1. Modélisation	200
5.2.2. Évolution des propriétés	205
5.2.3. Hydratation	209
5.3. Conclusion	215
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	217
ANNEXES	221
Annexe 1 : Notations	221
Annexe 2 : Réactions	222
Annexe 3 : Composition des ciments K et L	224
Annexe 4 : Structures utilisées	225
Annexe 5 : Détermination de la proportion d'amorphe	226
Annexe 6 : Analyse semi-quantitative	229
Annexe 7 : Résistance pour chaque ciment Portland	232
Annexe 8 : Conservation dans l'eau et à 50 % d'humidité relative	234
RÉFÉRENCES	235
TABLE DES FIGURES	247
TABLE DES TABLEAUX	254

Introduction générale

Le béton est aujourd'hui le matériau de construction le plus utilisé au monde pour la réalisation des ouvrages du génie civil qui façonnent notre environnement. Associé à des armatures métalliques, ce matériau a permis l'élaboration des constructions les plus audacieuses jamais réalisées.

Problématique

La cohésion des granulats contenus dans les bétons actuels est assurée par un liant hydraulique appelé ciment Portland. Lorsque ce ciment est mélangé avec de l'eau, des réactions chimiques induisent la formation d'hydrates permettant la solidification et la montée en résistance du béton. Les travaux de recherches réalisés depuis plus d'un siècle sur ces matériaux ont notamment permis l'optimisation des procédés de fabrication, l'ajustement de la composition des bétons en fonction des conditions d'utilisation (gel, attaque chimiques, etc.) ainsi que la description des mécanismes d'hydratation, de la microstructure et des pathologies de ce liant. Cependant, ce ciment Portland est obtenu par cuisson à haute température d'argile et de calcaire, ce qui génère des émissions importantes de dioxyde de carbone (CO₂).

A l'heure actuelle, le développement durable, la lutte contre le réchauffement climatique et la réduction des émissions de gaz à effet de serre tel que le CO₂ constituent des enjeux majeurs de notre société ayant conduit à l'adoption du protocole de Kyoto ratifié par la France. Cet accord international vise à réduire le rejet de gaz à effet de serre et illustre bien l'importance accordée au réchauffement climatique par la communauté internationale.

C'est ainsi que de nombreux travaux de recherche ces dernières décennies tentent de développer des bétons toujours aussi performants mais dont l'impact environnemental est moindre. Dans ce contexte, le ciment Portland est par exemple de plus en plus substitué par des matériaux pouzzolaniques tel que le laitier de haut fourneau. Une autre alternative possible est l'utilisation de bétons à base de ciments sulfoalumineux car leur production émet moins de dioxyde de carbone que celle du ciment Portland traditionnellement utilisé. De plus, ces ciments sulfoalumineux présentent une vitesse de prise et une montée en résistance pouvant être plus rapide que le ciment Portland, ce qui peut constituer un avantage dans de nombreuses applications. Néanmoins, les faibles quantités produites de ciment sulfoalumineux, actuellement, augmentent les coûts de production de ce produit de spécialité. De plus, la bauxite ou les autres sources d'aluminium utilisées comme matières premières sont généralement moins abondantes et plus onéreuses que le calcaire ou les argiles.

Il est cependant possible d'utiliser des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland, plus économiques, et qui permettent surtout de moduler certaines propriétés des bétons notamment aux jeunes âges. Ainsi, des mélanges font prise plusieurs heures après gâchage et sont dimensionnellement stables, alors que d'autres durcissent en une dizaine de minutes et sont expansifs. Comparée à l'utilisation du ciment Portland seul, celle de ces mélanges a également l'avantage de réduire substantiellement les émissions de CO₂.

Les ciments sulfoalumineux et Portland sont deux liants hydrauliques très différents qui n'ont pas la même composition, la même réactivité, et qui ne conduisent pas à la formation des mêmes hydrates. Le pourcentage de chaque ciment (sulfoalumineux et Portland) et le type de ciment utilisé (sulfoalumineux ou sulfoalumineux-bélitique, CEM I ou CEM II) jouent également un rôle important. Ainsi, pour contrôler les propriétés des liants hydratés ainsi que leurs évolutions, il est indispensable de bien connaître et de maîtriser les mécanismes d'hydratation de ces mélanges.

Contexte et objectifs de l'étude

L'étude de l'hydratation et des propriétés des ciments sulfoalumineux seuls ou mélangés à des ciments Portland est à l'origine d'une collaboration entre le Centre Technique du Groupe (CTG) Italcementi et l'Équipe Matériaux pour le Génie Civil de l'Institut Jean Lamour à l'Université de Lorraine. Elle a fait l'objet d'un stage de master réalisé en 2009 et de la présente thèse, débutée en octobre 2010.

Les travaux réalisés entre le CTG à Guerville et l'Équipe Matériaux pour le Génie Civil, ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'hydratation de plusieurs mélanges et d'identifier les paramètres clés pouvant influencer la vitesse de durcissement.

La thèse a pour but principal de cerner les facteurs conduisant à deux phénomènes observés industriellement sur l'évolution des résistances mécaniques de certains mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland : d'une part, une stagnation des performances mécaniques à moyen terme (durant les premières semaines) et d'autre part, une variation de la vitesse de durcissement selon la composition du ciment Portland utilisé.

Le premier chapitre de cette thèse présente les deux types de liants hydrauliques utilisés dans cette étude. Il permet notamment de faire le point sur les connaissances actuelles de l'hydratation des ciments sulfoalumineux et de leurs mélanges à des ciments Portland. Les caractéristiques de deux des principaux hydrates formés dans ces mélanges (ettringite et strätlingite) sont également présentées.

Le deuxième chapitre décrit la composition du clinker sulfoalumineux, de l'anhydrite et des ciments Portland sélectionnés ainsi que le choix des formulations utilisées

(pourcentage de ciment Portland, proportion de sulfate de calcium et quantité d'eau). La fin de ce deuxième chapitre présente les modes opératoires et les techniques de caractérisation utilisées durant la thèse.

Le troisième chapitre fait l'objet de l'étude de l'impact du pourcentage de ciment Portland sur l'hydratation et les propriétés (résistance, stabilité dimensionnelle, perméabilité) de trois formulations contenant différentes proportions de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland.

Le quatrième chapitre étudie les performances mécaniques de deux mélanges dans lesquels la composition du ciment Portland est modifiée. Pour ce faire, neuf ciments Portland provenant de diverses cimenteries sont utilisés. L'étude de l'hydratation de l'un de ces mélanges a permis de mettre en évidence le rôle de la chaux libre.

Enfin, le cinquième chapitre montre l'effet de la quantité de deux constituants : la chaux et le sulfate de calcium, pouvant être utilisés comme leviers pour ajuster les propriétés d'un mélange de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland.

Premier chapitre : État de l'art

Sommaire du chapitre 1

Introduction	7
1.1 Le ciment Portland	8
1.1.1. Historique	8
1.1.2. Production	10
1.1.3. Hydratation	13
1.1.4. Impact du sulfate de calcium	16
1.1.5. Impact des ajouts	17
1.1.6. Stabilité dimensionnelle	19
1.1.7. Bilan	20
1.2. Le ciment sulfoalumineux	22
1.2.1. Historique	22
1.2.2. Production	26
1.2.3. Hydratation	27
1.2.4. Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland	28
1.2.5. Impact de la nature et de la quantité de sulfate de calcium	31
1.2.6. Rapport E/C	32
1.2.7. Ajouts	34
1.2.8. Mécanisme d'expansion	34
1.2.9. Bilan	37
1.3. Ettringite et strätlingite	39
1.3.1. L'ettringite	39
1.3.2. La strätlingite	43
1.3.3. Bilan	47
1.4. Conclusion et objectifs	48

Introduction

Les travaux de recherches présentés dans cette thèse concernent les mélanges de deux liants hydrauliques, le ciment Portland et le ciment sulfoalumineux.

Le ciment Portland, étudié depuis plus d'un siècle, est décrit par une littérature vaste qu'il s'agisse d'études relatives à sa fabrication, son utilisation ou sa durabilité. Le but de la première partie de ce chapitre (1.1.) n'est pas d'être exhaustif quant aux connaissances liées au ciment Portland mais uniquement de présenter les principales caractéristiques de ce liant.

Le ciment sulfoalumineux, l'autre liant hydraulique utilisé dans les mélanges, est comparé au ciment Portland dans la deuxième partie de ce chapitre (1.2.). Bien que l'utilisation du ciment sulfoalumineux soit plus récente que celle du ciment Portland, il existe d'ores et déjà un nombre important d'articles scientifiques, de thèses ou de livres traitant de ses propriétés.

Après la présentation des propriétés des deux liants hydrauliques utilisés, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description de la structure et des conditions de formation de deux des principaux hydrates formés lors de l'hydratation du ciment sulfoalumineux (1.3.) : l'ettringite et la strätlingite.

Les notations et symboles utilisés dans cette étude sont détaillés dans l'annexe 1.

1.1. Le ciment Portland

Cette première partie est constituée d'un historique (1.1.1.) ainsi que de la description de la production (1.1.2.) et de l'hydratation (1.1.3.) du ciment Portland. Cette présentation est complétée par l'étude, d'une part de l'impact de la quantité de sulfate de calcium (1.1.4.), utilisée pour réguler la vitesse de prise et d'autre part, de l'effet des ajouts (1.1.5.) permettant de valoriser des produits industriels et de réduire l'impact environnemental. Enfin, la stabilité dimensionnelle (1.1.6.) des liants à base de ciment Portland est discutée.

1.1.1. Historique

Durant l'Antiquité, des monuments ont été construits à l'aide de chaux obtenue par cuisson du calcaire et extinction de la chaux vive formée avec de l'eau. Les Romains ont également conçu des mortiers capables de durcir sous l'eau (*i.e.* liant hydraulique) en mélangeant des cendres volcaniques de Pouzzoles ou des fragments de brique pilée avec de la chaux (réaction pouzzolanique).

L'hydraulicité (capacité d'un liant à s'hydrater et à durcir en présence d'eau) n'a été étudiée et comprise qu'au début du XIX^{ème} siècle, à la suite des travaux de Louis Vicat (1786-1861), qui a réalisé des ciments « artificiels » après cuisson d'un mélange de calcaire et de silice. A la même époque que Louis Vicat, l'Écossais Joseph Aspdin a déposé un brevet pour un ciment qu'il a appelé Portland en 1824 (Aspdin, 1824). Les toutes premières usines de ciment Portland ont alors vu le jour durant la première moitié du XIX^{ème} siècle.

Viaduc de Millau (France)



Le plus haut viaduc du monde présente des piles de plus de 200 mètres de hauteur.

Barrage des Trois-Gorges (Chine)



Le plus grand barrage du monde fait près de 140 mètres de hauteur et 2,3 kilomètres de long.

Figures 1. Exemples d'ouvrages en béton

Durant la fin du XIX^{ème} siècle, la combinaison d'armatures métalliques (béton armé) et du béton a permis d'allier les performances mécaniques du béton en compression

et de l'acier en traction. Enfin, durant le XX^{ème} siècle, le développement d'adjuvants (retardateur, plastifiant, superplastifiant, accélérateur de prise, etc.) a permis de moduler la rhéologie et les propriétés des bétons. Ces avancées technologiques ont rendu possible la construction d'ouvrages aux dimensions et aux formes absolument vertigineuses (figure 1).

En 2011, plus de 160 ans après la synthèse des premiers ciments Portland, la production annuelle dans l'Union Européenne de ciment était de 196 millions de tonnes (tableau 1), soit près de 5 % de la production mondiale (3 600 millions de tonnes). Depuis 10 ans, la production de ciment en Europe et en Amérique du Nord stagne, alors qu'elle augmente très fortement dans les pays émergents (Chine, Inde, Turquie).

	Production* annuelle de ciment des principaux producteurs (millions de tonnes)						
	2001	2005	2008	2009	2010	2011	2012 ^p
Chine	661	1069	1388	1644	1882	2063	2137
Inde	103	143	183	187	214	224	239
Union Européenne	226	248	252	201	191	196	156
États-Unis	89	99	86	64	66	67	73
Brésil	39	39	52	52	59	63	68
Turquie	30	43	51	54	63	63	64
Russie	29	49	54	44	50	56	53
Japon	76	69	63	55	52	52	55
République de Corée	52	47	52	50	47	48	51
Arabie Saoudite	20	26	37	38	43	48	47 ^e
Indonésie	31	34	39	37	40	45	54
Mexique	31	36	38	37	39	40	42
Allemagne	32	31	34	30	30	34	32
Italie	40	46	43	36	34	33	26
France	19	21	21	18	18	19	18
Canada	12	14	14	11	12	12	13
Argentine	6	8	10	9	10	12	11
Afrique du Sud	8	12	13	12	11	11	14
Australie	7	9	10	9	9	10	10 ^e
Royaume-Uni	12	12	11	8	8	9	8

Tableau 1. Production annuelle de ciment des principaux pays producteur (millions tonnes) d'après les données du rapport d'activité 2012 de Cembureau ¹

La consommation annuelle de ciment dans le monde en 2011 était donc de l'ordre de 500 kg par an et par personne (3 600 million de tonnes pour 7 milliards d'individus). Ce ciment est utilisé pour la fabrication du béton permettant la réalisation des ouvrages du génie civil. Un mètre cube de béton ordinaire contient en moyenne 250

¹ * : Production de ciment comprenant le ciment produit avec le clinker importé.

p : Chiffres préliminaires – e : Estimation

à 400 kg de ciment, 170 à 200 litres d'eau et des granulats (sable et gravillons). En moyenne, chaque individu utilise donc un peu plus de 1 m³ de béton par an.

Les granulats contenus dans le béton ont un coût et un impact environnemental uniquement liés à leur extraction, au transport et à la réhabilitation des carrières. Directement extraits des carrières, ils ne nécessitent presque aucune transformation (concassage éventuelle) et sont généralement utilisés localement. Leur impact environnemental est donc relativement modéré.

Le ciment Portland est, quant à lui, produit (1.1.2) dans une cimenterie à partir du mélange de clinker, d'ajouts (régulateur de prise, calcaire, etc.) et d'additifs (agent de moutures, réducteur de chrome VI, etc.). Le clinker est obtenu à partir de calcaire et d'argile, dont la cuisson à haute température est onéreuse et rejette des quantités importantes de dioxyde de carbone.

1.1.2. Production

Comme l'illustre la photographie d'une cimenterie ci-dessous (figure 2), la fabrication du ciment Portland peut être, de manière schématique, divisée en trois grandes étapes : la préparation des matières premières, la cuisson permettant d'obtenir le clinker, et le traitement du clinker à partir duquel le ciment est obtenu :

1. Préparation des matières premières

Un mélange d'argile (20 %) et de calcaire (80 %) est séché, broyé, homogénéisé et préchauffé à 800 °C. Environ une tonne et demie de matières premières est utilisée pour la production d'une tonne de ciment.



2. Cuisson

La cuisson a lieu dans un four rotatif à 1450 °C. On obtient ainsi le clinker.

3. Traitement du clinker

Le clinker est broyé finement avec des ajouts (gypse, calcaire, cendres, laitiers, etc.), dont les propriétés et les quantités déterminent la qualité du ciment.

Figure 2. Cimenterie de Calusco d'Adda, Italie. Italcementi Group

Le clinker Portland ainsi obtenu est principalement constitué d'alite (≈ 60 %, C₃S), de bélite (≈ 20 %, C₂S), d'aluminate tricalcique (≈ 5 à 15 %, C₃A) et d'alumino-ferrite tétracalcique (≈ 0 à 15 %, C₄AF ou brownmillerite). Le clinker est également composé de quelques pourcents de sulfates alcalins, de chaux libre ou encore de périclase.

Remarque : C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF correspondent à la notation simplifiée des composés selon la notation cimentière (annexe 1).

Lors de la production du ciment, les émissions de CO_2 sont causées, pour les deux tiers, par la décarbonatation du calcaire à plus de $800\text{ }^{\circ}C$ ($CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$) et, pour le tiers restant, par la combustion des matières fossiles permettant de chauffer le four à $1450\text{ }^{\circ}C$. Pour la fabrication d'un kilogramme de clinker, la décarbonatation est à elle seule responsable de l'émission d'environ 0,53 kg de CO_2 (Pardo *et al.*, 2011).

Le broyage (du cru et du clinker) mais surtout la cuisson sont les deux étapes de la fabrication du ciment qui entraînent la consommation d'énergie la plus importante. Le procédé de fabrication par la voie sèche (en opposition à la voie humide) est le procédé qui est privilégié aujourd'hui car il consomme moins d'énergie.

Afin de réduire l'impact environnemental et le coût de production des ciments ou d'ajuster les propriétés du liant, le ciment Portland peut être mélangé avec des ajouts permettant de valoriser des produits naturels (pouzzolanes naturelles ou calcaire) ou des sous-produits industriels (laitier de haut fourneau ou cendres volantes). Ces ajouts peuvent être mélangés au clinker (NF EN 197-1) ou bien lors de la fabrication des bétons (NF EN 206-1).

Ces ajouts au clinker Portland modifient le type de ciment au sens de la norme NF EN 197-1. En Europe, il existe ainsi cinq types de ciment :

- le CEM I (ciment Portland) qui est constitué de plus de 95 % de clinker ;
- les CEM II (A ou B) qui contiennent une proportion moindre de clinker (respectivement 80-94 % et 65-79 %) et un complément d'ajout qui peut être du laitier de haut fourneau (S), de la fumée de silice (D), des pouzzolanes naturelles (P) ou artificielles (Q), des cendres volantes siliceuses (V) ou calciques (W), du schiste calciné (T) ou du calcaire (L et LLL). Lorsque ces ajouts sont mélangés au clinker, on parle de ciment Portland composé ;
- les CEM III (A, B, ou C, ciment de haut fourneau) qui contiennent encore moins de clinker (respectivement entre 35 et 64 %, entre 20 et 34 % et entre 5 et 19 %). Le complément est un laitier de haut fourneau ;
- les CEM IV (A ou B, ciment pouzzolanique) qui contiennent moins de clinker (respectivement entre 65 et 89 % et entre 45 et 64 %) et un complément qui ne peut être que des pouzzolanes : de la fumée de silice, des pouzzolanes naturelles ou artificielles, des cendres volantes siliceuses ou calciques ;
- les CEM V (A ou B, ciment composé) contiennent également moins de clinker (respectivement de 40 à 64 % et de 20 de 38 %) et un complément de laitier de haut fourneau et de pouzzolanes (pouzzolanes naturelles ou artificielles et des cendres volantes siliceuses).

Comme le montre la figure 3, la majeure partie (près de 60 %) du ciment Portland consommée en Europe est un ciment de type CEM II. Ce phénomène s'est amplifié ces dix dernières années.

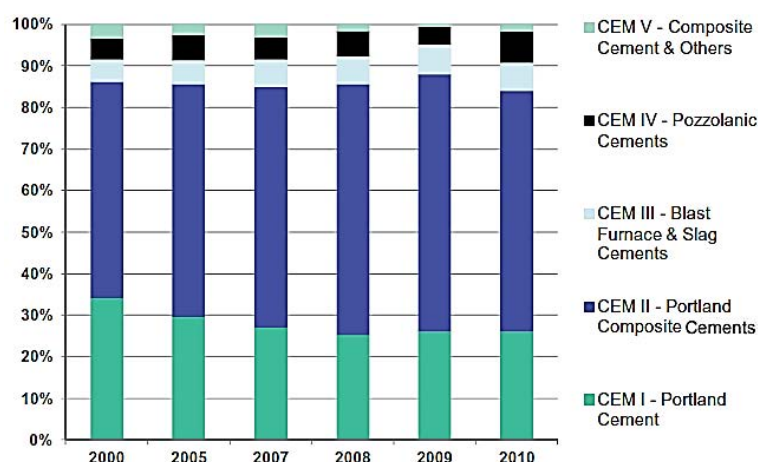


Figure 3. Type de ciment Portland consommé en Europe² depuis 2000 (en pourcent), Cembureau publication, *Cements for a low-carbon Europe*, January 2013

Chacun de ces ciments comporte aussi 5 % de constituants secondaires, qui peuvent être un de ces ajouts ou un filler (laitiers, calcaire, etc.). Les ciments contiennent également quelques pourcents d'un régulateur de prise (sulfate de calcium) et moins d'un pourcent d'additifs, tels qu'un agent de mouture ou encore un réducteur de chrome VI.

Pour l'ensemble de ces ciments, les propriétés des liants (mécanique, composition chimique, etc.) doivent répondre à certaines exigences. Les ciments sont alors labélisés selon les normes européennes. La résistance en compression sur mortiers normalisé à 28 jours (NF EN 196-1) est un des critères importants permettant de classer les ciments (tableau 2 : classes 32,5, 42,5 et 52,5). En complément de la classe de résistance à 28 jours, les lettres N ou R indiquent si le ciment présente une résistance élevée (R) ou normale (N) à court terme (2 jours ou 7 jours).

Classe	Résistance (MPa)		
	2 jours	7 jours	28 jours
32,5 N	-	≥ 16	≥ 32,5
32,5 R	≥ 10	-	≤ 52,5
42,5 N	≥ 10	-	≥ 42,5
42,5 R	≥ 20	-	≤ 62,5
52,5 N	≥ 20	-	≥ 52,5
52,5 R	≥ 30	-	

Tableau 2. Classes de résistances

² Les valeurs ne prennent pas en compte la Slovaquie, Chypre et Malte. Pour l'année 2008 les données n'incluent pas la Bulgarie, le Danemark, la France et la Pologne

En France, la désignation des ciments indique également des caractéristiques complémentaires :

- ES ou PM : pour des ciments contenant moins de C_3A et de sulfates. Ces ciments sont alors destinés aux milieux agressifs (ES : eaux à haute teneur sulfatée et PM : eaux riche en chlorures) ;
- CP : signifie que la teneur en ions sulfures est limitée pour la fabrication de bétons précontraints ;
- LH : ciment à faible dégagement de chaleur utilisé par exemple pour la fabrication d'ouvrages massifs.

Par exemple, le ciment désigné par les symboles CEM II/B-M (S-L) 42,5 R CE CP2 NF est un ciment contenant au moins 65 % de clinker (CEM II/B) et un mélange de laitiers de haut fourneau (S) et de calcaire (L). La résistance sur mortiers à 2 jours doit être supérieure à 20 MPa et comprise entre 42,5 et 62,5 MPa à 28 jours (42,5 R). Ce ciment répond aux exigences de la réglementation européenne (CE), des normes françaises (NF) et peut être utilisé pour la fabrication de béton précontraint (CP2).

Outre la réduction des émissions de CO_2 , les ajouts modifient la composition des ciments ce qui peut permettre de modifier certaines propriétés du ciment Portland telles que la durabilité (résistance à des attaques chimiques).

Après la description des réactions d'hydratation du ciment Portland (1.1.3 et 1.1.4.), il sera discuté de l'impact des ajouts sur l'hydratation (1.1.5.).

1.1.3. Hydratation

Bien qu'étudiés depuis plusieurs décennies, les mécanismes réactionnels qui se produisent dans les ciments sont particulièrement complexes et ne sont à l'heure actuelle pas encore complètement connus (Bullard *et al.*, 2011). Cette complexité résulte du nombre important de composés présents (anhydres et hydratés) et des divers mécanismes réactionnels entrant en jeu durant le processus de durcissement (dissolution des anhydres, nucléation et croissance des hydrates, diffusion des ions dans les pores ou encore adsorption de composés).

Lors du mélange de l'eau avec le ciment, les composés anhydres du clinker qui sont solubles se dissolvent et enrichissent la solution en ions (principalement calcium, silicium, aluminium et soufre). Lorsque celle-ci est sursaturée, des hydrates moins solubles que le clinker précipitent et sont en équilibre thermodynamique avec la solution interstitielle. Ces réactions sont dites hétérogènes car elles ont lieu dans deux milieux distincts : un milieu liquide (l'eau) et un milieu solide (les hydrates). Ces équilibres chimiques ont permis la modélisation thermodynamique de l'hydratation des ciments (section 2.5.).

Les réactions de dissolution sont des phénomènes exothermiques qui peuvent être suivis par calorimétrie (figure 4). Schématiquement, dans des conditions standards, l'hydratation d'un ciment Portland comprend quatre périodes (Bullard et *al.*, 2011) :

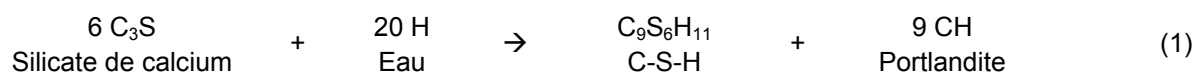
- d'abord, les réactions initiales (durant les premières minutes). Lorsque les composés du clinker Portland sont mélangés avec de l'eau, un fort dégagement de chaleur a lieu ; il correspond à la dissolution rapide d'une partie du clinker, notamment les sulfates alcalins (Na_2SO_4 , K_2SO_4) ;

- ensuite, une phase dormante de près d'une heure (entre 1 à 2 heures après gâchage) durant laquelle le flux de chaleur est faible. Les composés anhydres se dissolvent alors très lentement. Plusieurs théories (formation d'une barrière d'hydrates métastable ou activation lente de la dissolution) tentent d'expliquer ce phénomène. Durant cette période, le ciment n'a pas encore durci, ce qui permet sa mise en œuvre ;

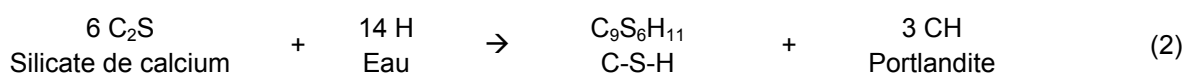
- puis, une période dite d'accélération de près de 9 heures : après la période dormante, les réactions s'accroissent brutalement et libèrent une forte quantité de chaleur. Cette accélération peut être expliquée par la rupture de la barrière d'hydrates métastables, la nucléation et la croissance de gel amorphe (CSH) ou de la portlandite. Les hydrates formés (CSH et portlandite) recouvrent les granulats, forment un réseau poreux et assurent la cohésion du béton, entraînant un durcissement et une montée en résistance ;

- enfin une période de ralentissement (après 9 heures) au cours de laquelle le flux de chaleur diminue progressivement. L'hydratation est alors contrôlée par diffusion et se poursuit durant plusieurs mois. Le manque d'eau, la formation de la matrice cimentaire et l'épuisement des grains les plus fins expliquent ce ralentissement qui se traduit aussi par une montée en résistance lente.

Comme indiqué sur la figure 4, l'hydratation de l'alite, qui est le composé majoritaire ($\text{C}_3\text{S} \approx 60\%$), débute très tôt. Elle conduit à la formation de portlandite (CH) et de « gel » de CSH (réaction 1, stœchiométrie approximative de la phase jennite). Les CSH sont des hydrates dont la cristallinité est très faible (composés amorphes) et dont la composition peut fortement varier (rapport Ca/Si, alcalins, aluminium et quantité d'eau). Leur composition est proche de celle de phases cristallisées telles que la jennite ($\text{C}_9\text{S}_6\text{H}_{11}$), la tobermorite ($\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_{11}$) et l'afwillite ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$).



La bélite ($\text{C}_2\text{S} \approx 20\%$) réagit plus lentement que l'alite et conduit également à la formation de CSH et de portlandite mais à plus long terme (réaction 2).



Remarque : l'ensemble des réactions présentées sont listées dans l'annexe 2.

Durant l'hydratation, de l'ettringite et du monosulfoaluminate (noté AFm sur la figure 4) se forment également. Ces produits d'hydratation sont formés à partir de

l'aluminate tricalcique ($C_3A \approx 5$ à 15%). L'ettringite apparaît durant les premières heures d'hydratation dans les ciments (réaction 3) et lorsque le sulfate de calcium est épuisé, le C_3A forme du monosulfoaluminate (SO_4 -AFm, réaction 4). L'impact de la quantité de sulfate est plus amplement discuté dans le paragraphe 1.1.4.

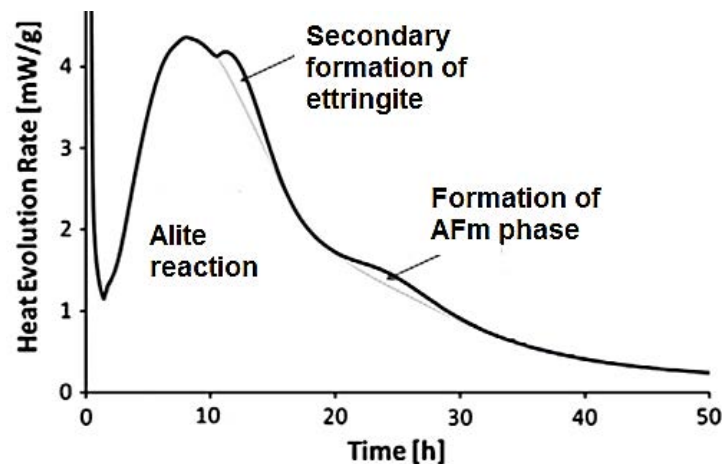
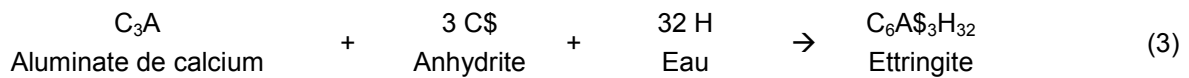


Figure 4. Flux de chaleur (mW/g) typique d'un ciment Portland en fonction du temps en heures (Bullard et al., 2011)

La brownmillerite (≈ 0 à 15% , C_4AF) s'hydrate (réaction 5) à long terme et forme du monosulfoaluminate (noté ici SO_4 -AFm) dans lequel le fer peut se substituer à l'aluminium (SO_4 -AFm-Fe). De l'ettringite pourrait également être formée mais le régulateur de prise (sulfate de calcium) n'est pas présent en quantité suffisante pour former cet hydrate à long terme.



Remarque : dans un ciment, les phases SO_4 -AFm et SO_4 -AFm-Fe ne forment pas des particules distinctes l'une de l'autre mais des solutions solides dans lesquelles les proportions d'aluminium et de fer sont variables (1.3.2.).

Le volume occupé par les hydrates formés au cours de ces 5 réactions est plus faible que celui occupé par leurs composés anhydres respectifs et l'eau (tableau 3). Lors de son hydratation, le ciment Portland présente donc une contraction volumique qui peut être à l'origine d'un retrait chimique. La stabilité dimensionnelle des liants hydrauliques fait l'objet de la section 1.1.6.

Réactions	1	2	3	4	5
Contraction volumique (cm ³ /mol)	32	11	98	16	0

Tableau 3. Contraction volumique pour chaque réaction d'hydratation du ciment Portland (calculée à partir de la masse molaire et de la masse volumique des différents constituants)

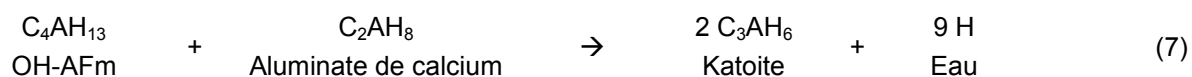
1.1.4. Impact du sulfate de calcium

Lors du broyage du clinker Portland, quelques pourcents d'une source de sulfate de calcium sont toujours ajoutés : gypse (C\$H₂), anhydrite (C\$) ou hemihydrate (C\$H_{0,5}).

Cet ajout est nécessaire afin d'éviter la « prise flash » du ciment Portland. En effet, en l'absence de sulfate, le C₃A réagit directement avec l'eau (réaction 6). Il se forme alors des aluminates de calcium hydratés tels que C₄AH₁₃ (qui est une phase AFm, OH-AFm) et C₂AH₈ dont la vitesse de formation est trop rapide pour que la mise en place des bétons soit possible :

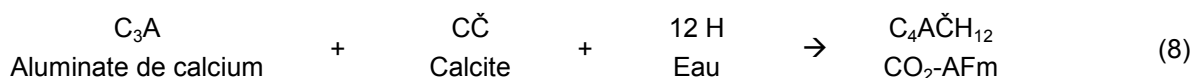


Ces composés métastables peuvent par la suite se convertir en katoite (réaction 7) :



L'ajout de sulfate permet la formation d'ettringite (réaction 3). Lorsque le sulfate de calcium est épuisé, le monosulfoaluminate est formée lors de l'hydratation du C₃A restant et du C₄AF (réactions 4 et 5). L'ettringite initialement formée est alors tout ou partiellement convertie en monosulfoaluminate.

L'ettringite peut être stabilisée par l'ajout de quelques pourcents de calcite (CČ) induisant la formation (réaction 8) de monocarboaluminate (C₄AČH₁₂, CO₂-AFm) et non du monosulfoaluminate (réaction 4) :



Il existe un optimum de gypse pour obtenir les meilleures propriétés de résistance à la compression, de stabilité dimensionnelle et de dégagement de chaleur. Ainsi, la quantité de sulfate doit être ajustée pour chaque clinker : plus un ciment contient d'alcalins, est broyé finement et contient de C₃A, plus il doit contenir de gypse (Lerch, 1946). L'analyse de la chaleur d'hydratation en fonction de la quantité de sulfate de calcium est un moyen de mettre en évidence l'impact de cet ajout dans le ciment.

La nature du sulfate (anhydrite, gypse) et sa finesse (vitesse de dissolution) ont également un impact sur la quantité de sulfate de calcium à ajouter. Cette quantité doit donc être optimisée pour chaque usine car une faible variation de teneur peut entraîner des modifications importantes de l'hydratation et des propriétés mécaniques.

Comme expliqué précédemment, plus de la moitié (figure 3) du ciment consommé en Europe contient des ajouts (CEM II) qui ont un impact sur l'hydratation et les propriétés telles que la résistance ou la rhéologie (1.1.5).

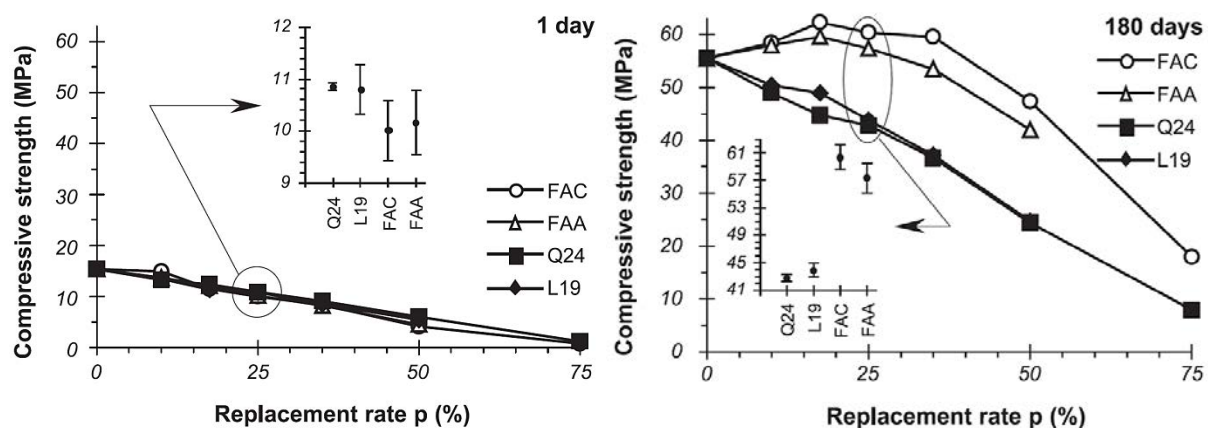
1.1.5. Impact des ajouts

L'utilisation d'ajouts peut réduire les résistances car leur addition a un effet de dilution en diminuant la quantité de liant hydraulique. Cependant, dans une certaine mesure, ils peuvent aussi améliorer les performances des ciments grâce à leur granulométrie et/ou leur hydratation (Lawrence *et al.*, 2005 ; Cyr *et al.*, 2006).

La finesse des ajouts permet d'augmenter la surface de contact entre l'eau et les granulats et donc le nombre de sites de nucléation possibles, ce qui peut réduire la durée de la prise. Leur finesse leur permet également d'optimiser l'empilement granulaire. Ces ajouts comblent ainsi les pores les plus fins et diminuent la perméabilité. Les ouvrages sont alors moins sensibles à la pénétration de substances réduisant la durabilité (carbonatation, attaque sulfatique externe, etc.).

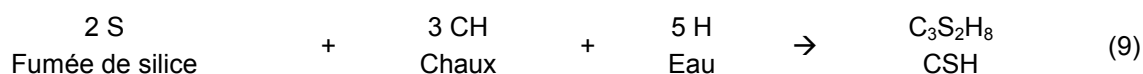
Même si le calcaire n'a pas de propriétés pouzzolaniques, il modifie l'hydratation du liant car son ajout provoque la formation de monocarboaluminate de calcium ($C_4A\check{C}H_{11}$, réaction 8) et d'hemicarboaluminate de calcium ($C_4A\check{C}_{0,5}H_{12}$) (Matschei *et al.*, 2007b ; Péra *et al.*, 1999 ; Lothenbach *et al.*, 2008). De plus, il a un impact lié à sa qualité de filler (empilement granulaire) modifiant les propriétés mécaniques, la stabilité dimensionnelle et la durabilité (Hawkins *et al.*, 2003). La substitution d'une partie importante du clinker par du calcaire (plus de 20 %) conduit cependant à une perte de performance mécanique (figures 5).

Les ajouts ayant des propriétés pouzzolaniques réduisent également les résistances à court terme mais peuvent en contrepartie améliorer les performances à long terme en réagissant avec les ions hydroxydes et calcium libérés par l'hydratation du ciment Portland. Il est possible d'ajouter des proportions conséquentes (par exemple 35 %) de cendres volantes sans nécessairement nuire aux résistances à long terme.



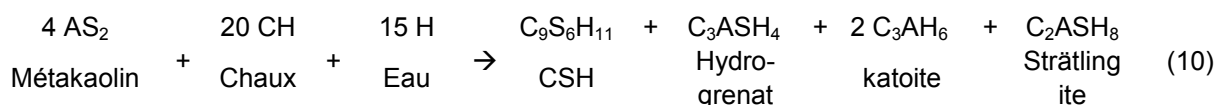
Figures 5. Effet (Lawrence et al., 2005) du taux de remplacement du ciment par des ajouts (FAC et FAA : cendre volante, Q24 : quartz, L19 : calcaire) sur la résistance en compression à 1 jour (à gauche) et à 180 jours (à droite)

La portlandite formée par l'hydratation du ciment Portland permet d'activer les propriétés liantes de ces ajouts à long terme (comme dans le cas des liants romains). Cependant, ces composés réagissent généralement lentement et nuisent aux résistances à court terme. Les ajouts essentiellement siliceux, tels que la fumée de silice (réaction 9), conduisent à la formation de CSH.



Les autres ajouts pouzzolaniques peuvent également contenir des proportions importantes d'aluminium ou de calcium. Les réactions ayant lieu sont alors complexes et peuvent conduire à la formation de CSH mais aussi de composés alumineux. Les métakaolins (AS_2) sont un exemple de ces matériaux pouzzolaniques. Cet ajout est encore peu utilisé mais la norme EN 206-1 relative aux bétons de structure est en cours de révision pour permettre son incorporation dans les bétons. Les propriétés de ces ajouts sont décrites dans la norme récente (2010) NF P18-513.

Les métakaolins sont obtenus par calcination à près de 800 °C d'une argile : la kaolinite. Le composé ainsi formé est métastable et présente une forte activité pouzzolanique, dont la réaction en présence de chaux (réaction 10) conduit à la formation de CSH, de strätlingite (C_2ASH_8) ou encore de katoite (C_3AH_6) ou de l'hydrogrenat (C_3ASH_x) :



Comme lors de l'hydratation de l'alite ou de la bélite (1.1.3.), ces réactions d'hydratation entraînent une contraction volumique. Ces variations sont une des

causes des variations dimensionnelles (1.1.6.) pouvant affecter les performances des liants à base de ciment Portland.

1.1.6. Stabilité dimensionnelle

Lors de la réalisation d'ouvrages du génie civil, la stabilité dimensionnelle est un paramètre essentiel pour garantir la résistance et la durabilité. Un retrait trop important peut entraîner la formation de fissures qui diminuent les résistances et accélèrent la pénétration et la diffusion d'eau, d'alcalins, de chlorures ou encore de gaz carbonique pouvant nuire à la durabilité.

Le contrôle du retrait est donc nécessaire pour la réalisation de constructions résistantes et durables. Ce phénomène de retrait est lié à des paramètres chimiques (composition du clinker, réactions d'hydratation, adjuvants, etc.) ainsi qu'à des paramètres physiques (rapport E/C, température et humidité, conditions de conservation, etc.).

Il existe plusieurs types de retrait (figure 6) : le retrait chimique, le retrait plastique, le retrait endogène, le retrait exogène (séchage) et le retrait thermique.

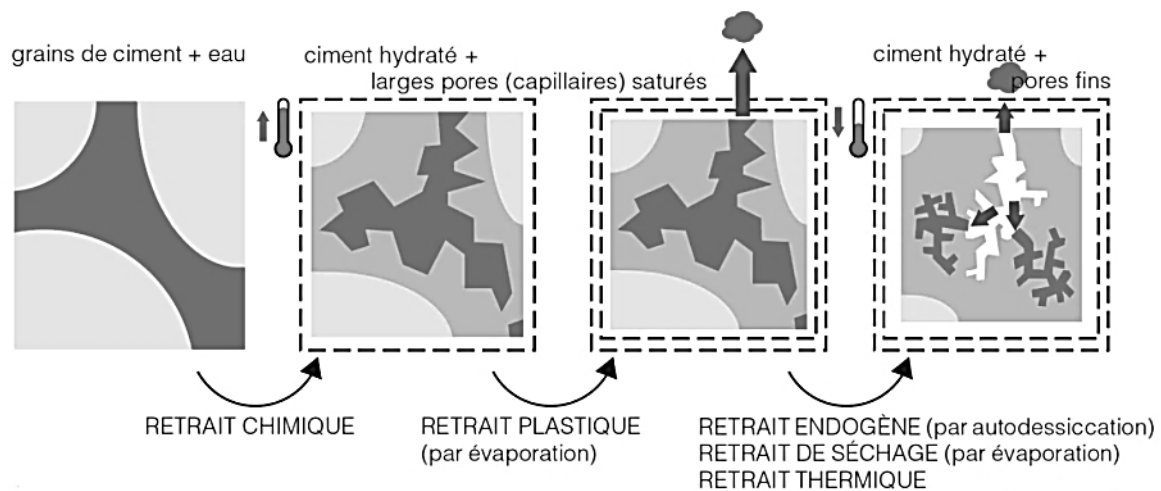


Figure 6. Les différents retraits (FEBELCEM 2003 ABC du béton durci)

Comme expliqué précédemment (tableau 3), lors de l'hydratation du ciment, le volume des hydrates formés est inférieur à celui des réactifs. Ce changement de volume est appelé « contraction de Le Chatelier » et conduit à un retrait chimique.

L'évaporation de l'eau de gâchage à la surface provoque des tensions pouvant entraîner des fissures. Ces tensions et ce retrait dit plastique, ont lieu à la surface du béton encore plastique lors de sa mise en œuvre ou dans les heures qui suivent.

Les hydrates forment un réseau de pores très fins et de capillaires, de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres, jusqu'à quelques micromètres. Ces espaces sont saturés en eau dans les premières heures.

Lorsque l'eau est consommée par l'hydratation du ciment, les pores et les capillaires sont partiellement asséchés, ce qui induit un retrait dit endogène, d'auto-dessiccation ou d'hydratation.

À plus long terme, l'eau excédentaire qui n'a pas servi à l'hydratation s'évapore si les conditions hydriques le permettent, créant ainsi le retrait dit exogène, de dessiccation ou de séchage.

Dans ces deux derniers cas, l'assèchement des pores conduit à la formation de ménisques à l'origine de tensions au sein des capillaires, conduisant aux retraits évoqués précédemment.

Les réactions d'hydratation dans les ciments étant exothermiques, la température des bétons au centre de pièces massives est supérieure à la température ambiante. La différence de température entre la surface et le centre du matériau crée des tensions à l'origine du retrait thermique. Des fissures peuvent être observées lors de la contraction du béton durant son refroidissement, surtout dans le cas d'une pièce très massive.

1.1.7. Bilan

Plus d'un siècle de recherche a permis le développement d'un liant hydraulique utilisé sur tous les continents pour la réalisation d'ouvrages du génie civil, allant de la maison individuelle aux ouvrages d'art soumis à de très fortes contraintes.

Plusieurs milliards de tonnes de ciment sont utilisées annuellement et sa production dans le monde est responsable de près de 5 % des émissions de dioxyde de carbone CO₂ (Juenger *et al.*, 2011). Or, la concentration de ce gaz à effet de serre dans l'atmosphère, participant au réchauffement climatique, a augmenté de 15 % entre 1960 et 2000 (figure 7).

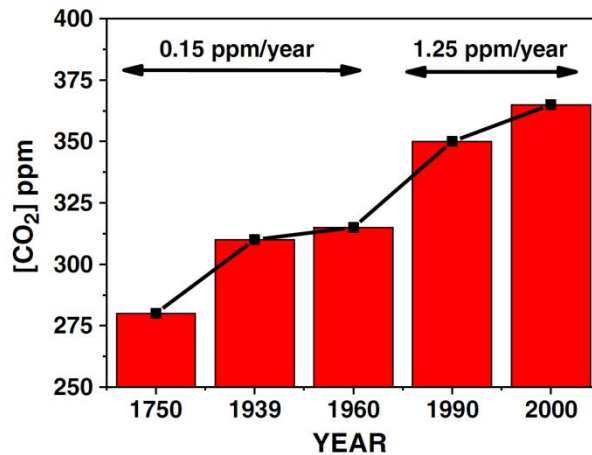


Figure 7. Concentration, en ppm, du dioxyde de carbone dans l'atmosphère de 1750 à 2000 (Shi et al., 2011)

Le recours à des déchets comme combustibles, l'amélioration des techniques de broyage, l'amélioration des procédés (voie sèche), l'ajout de matériaux pouzzolaniques au clinker (laitiers, cendres volantes) ont permis de diminuer sensiblement les émissions de CO₂ liées à la production du ciment mais ces émissions restent cependant élevées.

Afin de diminuer davantage l'impact de la fabrication du ciment, le recours à un clinker moins générateur de CO₂, tel que le ciment sulfoalumineux, constitue par ailleurs une nouvelle alternative prometteuse (1.2.).

1.2. Le ciment sulfoalumineux

Le ciment sulfoalumineux est comparé au ciment Portland au moyen d'un historique (1.2.1.), de la description de sa production (1.2.2.) et de son hydratation (1.2.3.). L'hydratation des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (1.2.4.), objet de la thèse, est ensuite détaillé. Comme pour un ciment Portland, la nature et la quantité de sulfate de calcium (1.2.5.), le rapport E/C (1.2.6.) ainsi que les ajouts (1.2.7.) ont un impact fondamental sur l'hydratation et les propriétés des ciments sulfoalumineux et de leur mélange. Contrairement au ciment Portland connu pour subir un retrait important, le ciment sulfoalumineux est le siège de mécanismes réactionnels induisant plutôt une expansion (1.2.8.).

1.2.1. Historique

L'apparition de composés sulfoalumineux est liée à la volonté de compenser le retrait du ciment Portland, apparue dès le début du vingtième siècle. Le premier brevet déposé fut celui de l'entreprise Poliet et Chausson, en 1936, à Paris. Dès 1944, Henry Lossier a publié plusieurs articles sur le sujet (Lossier, 1946).

Les additifs synthétisés par M. Lossier permettent de compenser le retrait du ciment Portland. Ils contiennent principalement de l'anhydrite et un aluminat de calcium (C_5A_3) conduisant à la formation d'ettringite (Lafuma, 1954).

À la suite de ces travaux, Klein et Troxell ont réalisé des synthèses d'additifs expansifs par divers modes de cuisson et à partir de plusieurs sources de calcium, d'aluminium et de soufre (Klein et Troxell, 1958). Ils ont utilisé ces additifs pour compenser le retrait du ciment Portland. Ces nouveaux additifs, sulfoalumineux, n'ont pas pu être identifiées à l'époque de la publication. La composition chimique du composé principal (Fukuda, 1961) ainsi que sa structure (Halstead et Moore, 1962) ont été déterminées par la suite. Ce constituant a été nommé « composé de Klein » ou ye'elimite (C_4A_3S). Dès les premiers articles concernant les additifs expansifs (Klein et Troxell, 1958), l'importance de la chaux sur les propriétés expansives a été démontrée.

Plus d'un siècle après l'apparition du ciment Portland, au début des années 1960 (Klein, 1966), les premiers brevets sur la production de ciments à retrait compensé (basée sur l'utilisation de la ye'elimite) ont été déposés.

À partir des années 1960-1970, un grand nombre de travaux concernant l'hydratation des liants utilisant du ciment sulfoalumineux comme additif expansif, compensant le retrait du ciment Portland, ont été publiés. Durant ces années, la ye'elimite a principalement été utilisée aux Etats-Unis pour compenser le retrait du ciment Portland. Ces ciments, dit « de type K », sont des mélanges qui contiennent majoritairement du ciment Portland (environ 80 %) et un composé expansif issu d'un

mélange de ye'elinite, d'anhydrite et de chaux (Folliard *et al.*, 1994). Un article de 1964 (« *Expansive Cement Opens Era of New Concretes* », 1964) relate même un exemple d'utilisation de ces ciments pour la réalisation de toitures en béton, sans joint (figure 8).



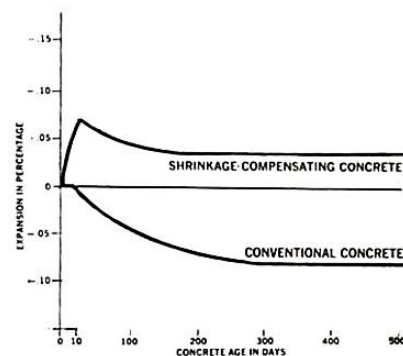
PEAKED ROOF. Workmen put the finishing touches on the Yuba City, Calif., Bank's peaked roof, the first application of ChemComp expansive cement

Figure 8. Utilisation en 1964 de ciment de type K³

Un autre article de 1970 (Day, 1970) vante les mérites de ce même ciment expansif : ChemComp (figures 9). Le béton expansif induit une expansion de près de 300 $\mu\text{m/m}$ (0,03 %), alors qu'un béton classique présente un retrait de 700 $\mu\text{m/m}$ (0,07 %).



Shrink-comp, in the bag on right, expands on setting, preventing shrinkage cracks common with type II portland cement (left).



Shrink-comp expands during early setting stages, then shrinks. The expansion offsets the shrinkage and prevents cracking.

JULY 1970 | 85

Figures 9. Images de l'article présentant le ciment ChemComp⁴

³ Traduction Traduction de la légende : travailleur terminant le toit de la banque de la ville de Yuba en Californie, la première application du ciment expansif ChemComp

⁴ Traduction figure de gauche : dans le sac sur la droite, ciment expansif à la prise, empêchant les fissures de retrait typiques avec un ciment Portland de type II (sac à gauche) et de la figure de droite : shrink-comp a une expansion à la prise puis un retrait. L'expansion réduit le retrait et prévient la fissuration.

Aujourd'hui encore, des entreprises aux Etats-Unis telles que « CTS cement Manufacturing Corporation Rapid Set », proposent une large gamme de ciments à retrait compensé et à prise rapide.

En 1995, 70 000 tonnes d'agents expansifs ont également été utilisées au Japon (Nagataki et Gomi, 1998)

Le ciment sulfoalumineux utilisé seul et non comme additif a commencé à être étudié (Kasselouri *et al.*, 1995) et produit à partir des années 1970 notamment en Chine, où il appartient à une catégorie de ciments appelée « série numéro 3 » (Third Cement Series ; Zhang *et al.*, 1999 ; Sui et Yao, 2003). Ces ciments alternatifs aux ciments Portland ont été développés et produits à l'échelle industrielle par l'Académie Chinoise des Matériaux de Construction (China Building Materials Academy, CBMA).

Aujourd'hui, au niveau mondial, la majeure partie du ciment sulfoalumineux est produite en Chine où plus de 1 million de tonnes de ce ciment sont consommées par an (Zhang *et al.*, 1999). Il existe une large gamme de ciments sulfoalumineux mais l'ensemble de ces liants contiennent de la ye'elimite (Lan et Glasser, 1996 ; Quillin, 2007). La nature des matières premières (bauxite, matériaux recyclés, argile, etc.) ainsi que leurs quantités respectives modifient la composition du cru et permettent la formation, dans des quantités variables, de bélite, d'aluminate de calcium, de brownmillerite ou par exemple de mayenite ($C_{12}A_7$). Les ciments ainsi obtenus ont des compositions et des propriétés très différentes et spécifiques à leur utilisation. Ces liants ont été utilisés pour la fabrication d'agents expansifs mais également pour la fabrication de tuyaux ou la construction de bâtiments par temps froid, etc. (Zhang *et al.*, 1999).

Les recherches effectuées à partir de 1980 ont principalement été réalisées pour définir les conditions d'utilisation et les techniques de mise en œuvre des ciments sulfoalumineux non expansifs comme ceux utilisés en Chine. Ces études montrent la volonté d'utiliser la ye'elimite, non pas comme un additif expansif dans le ciment Portland, mais comme constituant à part entière du liant hydraulique. Les ciments utilisés sont généralement des ciments sulfoalumineux-bélitique contenant près de 70 % de bélite et 30 % de ye'elimite ou des ciments sulfoalumineux contenant au contraire près de 70 % de ye'elimite et 30 % de bélite.

L'objectif de ces travaux de recherches est notamment d'exploiter la vitesse de prise et la montée en résistance rapide de ces ciments, ainsi que leur stabilité dimensionnelle (Péra et Ambroise, 2004).

En Europe, le groupe Italcementi offre par exemple au travers de sa gamme Alipre[®] des ciments sulfoalumineux pour diverses applications, comme la réparation des pistes d'aéroport (produit commercialisé sous le nom : Alispid Piste). Ce ciment contient une importante proportion de ye'elimite (~ 60 %) et de l'anhydrite, induisant une prise et une montée en résistance rapide qui permet, par exemple, de réouvrir

rapidement des pistes d'aéroport. Comparée à l'utilisation du ciment Portland, celle de ce liant réduit également de près de 35 % les émissions de dioxyde de carbone.

Le groupe Lafarge produit également un ciment sulfoalumineux sous le nom Aether®. Ce liant est un ciment sulfoalumineux bélite qui contient majoritairement de la bélite (~ 50 %) et une faible proportion de ye'élite (~ 25 %). Pour ce produit, la réduction des émissions de CO₂ est alors proche de 25 %.

Des études proposent de nouvelles applications pour les ciments sulfoalumineux liées notamment au stockage des métaux lourds ou des déchets radioactifs. Il est en effet possible avec ces ciments de piéger des métaux lourds (Peysson *et al.*, 2005).

Les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland présentent également de nombreux avantages pour contenir des déchets faiblement radioactifs (Cau Dit Coumes *et al.*, 2009), tels que le faible pH de la solution interstitielle, le retrait compensé et la faculté de l'ettringite formée à incorporer par exemple des borates.

Cependant, la plupart des bétons des ouvrages du génie civil sont renforcés par des armatures métalliques. Or, selon certaines études, les ciments sulfoalumineux-bélitiques ne protègent pas suffisamment bien les armatures de la corrosion en raison d'un pH insuffisamment élevé pour la passivation des aciers (Janotka *et al.*, 2003). L'utilisation d'un mélange de ciment Portland et d'un ciment sulfoalumineux bélite permet alors d'obtenir une protection comparable à celle d'un ciment Portland.

Les ciments sulfoalumineux ou sulfoalumineux-bélitiques présentent donc des atouts certains et de nombreuses applications potentielles. De plus, les avantages écologiques de ce ciment suscitent également l'intérêt des chercheurs. Son utilisation apparaît ainsi comme une alternative de choix permettant la réduction des émissions de gaz à effets de serre, et constitue une des solutions de remplacement partiel ou total du ciment Portland pour certaines applications (Sharp *et al.*, 1999 ; Gartner, 2004).

La production (1.2.2.) des ciments sulfoalumineux présente en effet deux avantages par rapport à celle du ciment Portland : d'une part, la température de cuisson est moins élevée (environ 1250 °C) et d'autre part, la fabrication de ce ciment nécessite la consommation d'une quantité moindre de calcaire, ce qui réduit les émissions de CO₂ lors de la décarbonatation.

1.2.2. Production

La fabrication du ciment sulfoalumineux est réalisée à partir d'environ 40 % de calcaire (au lieu de 80 % pour le ciment Portland), d'une source d'aluminium comme la bauxite (40 %) et d'une source de sulfate (20 %).

Le clinker sulfoalumineux obtenu est majoritairement composé de ye'elimite ($\approx 65\%$) et de bélite ($\approx 20\%$). Le tableau 4 ci-dessous permet de comparer les émissions de CO_2 des principaux constituants du clinker Portland (C_3S et C_2S) et du clinker sulfoalumineux ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ et C_2S).

Composé	CO_2 émis (kg/kg clinker)
Alite (C_3S)	0,578
Bélite (C_2S)	0,511
Ye'elimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)	0,216

Tableau 4. Émissions de CO_2 lors de la synthèse des principaux constituants du ciment (Sharp et al., 1999)

La fabrication du constituant majoritaire du ciment sulfoalumineux (ye'elimite, $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) émet donc près de trois fois moins de CO_2 que celle du constituant majoritaire du ciment Portland (alite, C_3S).

Les clinkers sulfoalumineux et sulfoalumineux-bélitiques sont couramment mélangés avec une source de sulfate telle que l'anhydrite ou le gypse, qui sont des produits naturels extraits directement des carrières. Hormis lors de l'extraction, du broyage et du transport, la production de l'anhydrite n'est pas responsable d'émission de dioxyde de carbone. De plus, l'anhydrite n'est pas un composé particulièrement rare ou onéreux. En résumé, la présence de sulfate de calcium dans les ciments permet de réduire le coût et l'impact environnemental des liants.

Au total, comparée à celle du ciment Portland, la fabrication du ciment sulfoalumineux permet de réduire de près de 35 % les émissions de dioxyde de carbone. Les ciments sulfoalumineux-bélitiques contenant majoritairement de la bélite (60 %) se placent en position intermédiaire du point de vue des émissions de dioxyde de carbone.

En dépit des avantages environnementaux, l'utilisation du ciment sulfoalumineux reste marginale en Europe. Des difficultés entravent en effet leur utilisation à grande échelle parmi lesquelles le manque de recul sur la durabilité et l'absence de normes encadrant la production et l'utilisation des différents produits existants (ciment sulfoalumineux, sulfoalumineux-bélitique, mélanges avec des ciments Portland). Son utilisation est de surcroît limitée parce qu'il est plus onéreux à produire que le ciment Portland. En effet, les sources d'aluminium telles que la bauxite, utilisée comme matière première pour la fabrication du clinker sulfoalumineux, sont moins abondante et plus coûteuse que le calcaire et les argiles utilisés pour la fabrication du ciment Portland.

Le tableau ci-dessous (tableau 5) permet de comparer les avantages et inconvénients des ciments sulfoalumineux et Portland (Juenger et al., 2011) :

	Portland	Sulfoalumineux
Matière première	Calcaire (80 %) et argile	Calcaire (50 %), bauxite, et sulfate
Température de clinkérisation	1450 °C	1200 °C
Composition	Alite, bélite	Ye'elimate, bélite
Avantages	Prix Norme Durabilité	Faibles émissions de CO ₂ Montée en résistance rapide
Inconvénients	Importantes émissions de CO ₂	Prix Norme, recul sur la durabilité

Tableau 5. Comparaison des avantages et inconvénients des ciments sulfoalumineux et Portland (Traduction de Juenger et al., 2011)

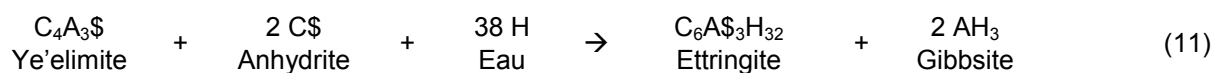
En raison de leur coût, les ciments sulfoalumineux sont parfois utilisés en combinaison avec un ciment Portland. De plus, le mélange de ces deux ciments permet de moduler les propriétés des liants, aussi bien en termes de résistance que de vitesse de prise ou de stabilité dimensionnelle.

Les paragraphes suivants (1.2.3.) proposent une synthèse bibliographique des connaissances acquises sur l'hydratation et les propriétés des ciments sulfoalumineux seuls ou mélangés avec le ciment Portland.

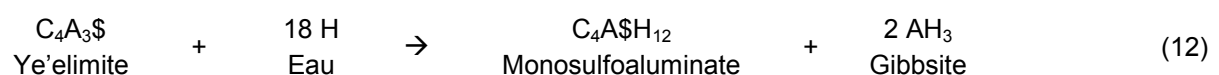
Remarque : le ciment sulfoalumineux utilisé dans cette étude n'étant pas un ciment sulfoalumineux béliteux, l'hydratation de cet autre type de ciment n'est abordée dans cette section que de manière partielle.

1.2.3. Hydratation

Une des propriétés remarquables des ciments sulfoalumineux est leur montée en résistance rapide. En effet, dans ces liants, la ye'elimate s'hydrate rapidement en présence de sulfate de calcium (anhydrite par exemple) et conduit à la formation (réaction 11) d'ettringite ainsi que de gibbsite (Winnefeld et Lothenbach, 2010b).



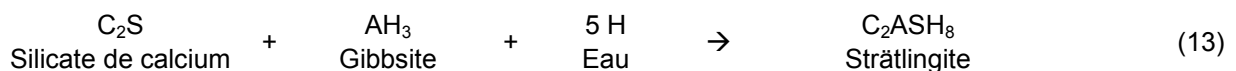
En l'absence de sulfate de calcium, l'hydratation de la ye'elimate (réaction 12) peut conduire à la formation de monosulfoaluminate et de gibbsite :



Après l'hydratation de la majeure partie de la ye'elimite et la formation de gibbsite, d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate, les autres composants potentiellement présents dans les ciments sulfoalumineux réagissent à leur tour.

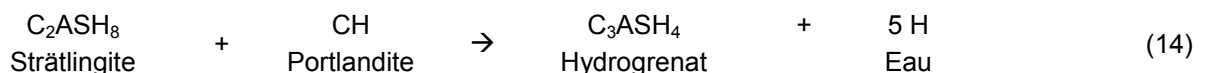
En fonction de la quantité initiale de sulfate de calcium et des constituants secondaires (Winnefeld et Lothenbach, 2010b), ces réactions s'accompagnent de la conversion plus ou moins marquée de l'ettringite en monosulfoaluminate.

La bélite est susceptible de réagir avec la gibbsite pour former de la strätlingite (réaction 13) :



En conclusion, l'hydratation des ciments sulfoalumineux va conduire à la formation de gibbsite, d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate, ainsi que de strätlingite.

Une fois que la gibbsite est consommée, le C_2S forme, comme dans un ciment Portland, des CSH et de la chaux (réaction 2), ce qui entraîne la dissolution de la strätlingite (réaction 14) et la formation d'hydrogrenat (Berger, 2009 ; Wang, 2010). Ces réactions sont possibles dans les ciments sulfoalumineux bélitiques qui contiennent une proportion de bélite permettant la consommation de la gibbsite formée lors de l'hydratation de la ye'elimite. Dans les ciments sulfoalumineux, la faible proportion de bélite limite la quantité de chaux libérée, ce qui stabilise la strätlingite.



D'autres réactions peuvent avoir lieu en fonction de la nature et de la quantité des constituants secondaires présents dans le clinker sulfoalumineux (C_2S , CA, C_{12}A_7 , C_4AF , etc.).

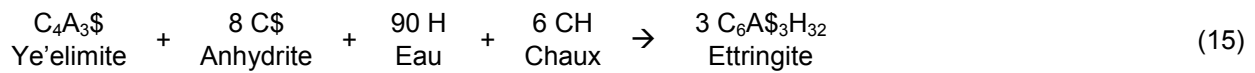
Le mélange de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland (1.2.4.) modifie les réactions d'hydratation, notamment celles de la ye'elimite et de l'alite.

1.2.4. Mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland

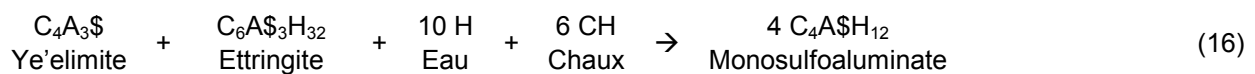
Les premières applications du ciment sulfoalumineux consistaient à l'utiliser comme additif expansif comme dans le ciment de type K. Dans ces liants, le ciment Portland est mélangé avec du ciment sulfoalumineux, du sulfate de calcium et parfois de la chaux. Dans ces mélanges, la présence de ciment Portland implique celle de chaux libre, d'alite (C_3S) et de bélite (C_2S), dont l'hydratation est susceptible de libérer de la l'hydroxyde de calcium (réactions 1 et 2). L'étude de l'hydratation de la ye'elimite en présence de chaux a fait l'objet de nombreux articles car les propriétés expansives

des mélanges de ciment sulfoalumineux et Portland se manifestent (1.2.8.) dans ces conditions.

En présence de chaux et de suffisamment de sulfate de calcium, une mole de ye'elimite conduit à la formation de trois moles d'ettringite, selon la réaction 15 (Hanic et *al.*, 1989) :



Si la quantité de sulfate n'est pas suffisante, l'hydratation de la ye'elimite conduit à la formation de monosulfoaluminate (réaction 16) :



En l'absence totale de sulfate et en présence d'hydroxyde de calcium (CH), l'hydratation de la ye'elimite peut également conduire à la formation de gibbsite, d'une solution solide (Ms : $\text{C}_3\text{AH} \frac{1}{2}\text{C\$} \frac{1}{2}\text{CH H}_x$), ainsi que de katoite (tableau 6).

Reactants	Products
$\text{C}_4\text{A}_3\text{\$}$	$\text{M}_x + \text{AH}_3$
$\text{C}_4\text{A}_3\text{\$} + 4 \text{ CH}$	$\text{M}_x^{\text{SS}} + \text{AH}_3$
$\text{C}_4\text{A}_3\text{\$} + 6 \text{ CH}$	$\text{M}_x^{\text{SS}} + \text{C}_3\text{AH}_6 + \text{AH}_3$
$\text{C}_4\text{A}_3\text{\$} + 7 \text{ CH}$	$\text{M}_x^{\text{SS}} + \text{C}_3\text{AH}_6$
$\text{C}_4\text{A}_3\text{\$} + 10 \text{ CH}$	$\text{M}_x^{\text{SS}} + \text{C}_3\text{AH}_6 + \text{CH}$

Tableau 6. Produits d'hydratation de la ye'elimite en présence de chaux et en absence d'anhydrite (Kaprálík et Hanic, 1989)

Le tableau ci-dessous (tableau 7) compare les réactions 11 et 15 relatives à la formation de l'ettringite en présence et en absence de chaux. Il présente également le rapport molaire $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{\$/A}$ de ces réactions, tirées des équations correspondantes.

Pour la même quantité de ye'elimite (1 mole), la présence de chaux va entraîner la consommation d'une quantité importante d'anhydrite (quatre fois supérieure) et d'eau (plus de deux fois supérieure), ainsi que la formation concomitante d'une quantité trois fois supérieure d'ettringite.

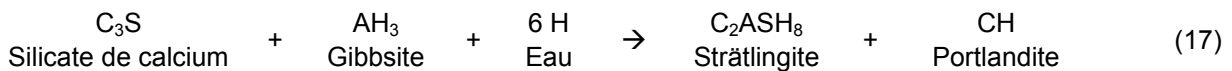
Nombre de moles consommées ou produites	Ye'elimite	Eau	Anhydrite	Ettringite	\$/A
Réaction 15 (avec chaux)	1	90	8	3	3
Réaction 11 (sans chaux)	1	38	2	1	1

Tableau 7. Consommation d'eau et d'anhydrite lors de l'hydratation de la ye'elimite avec formation d'ettringite

Ce tableau illustre bien les différents mécanismes d'hydratation possibles de la ye'elimite conduisant à des propriétés dimensionnelles très différentes mais n'expliquent pas à lui seul l'expansion compensant le retrait du ciment Portland. L'étude des mécanismes d'expansion fait l'objet de la section 1.2.8.

Lorsque le mélange de ciment sulfoalumineux ne contient pas de chaux et peu de ciment Portland, la ye'elimite forme, comme pour les ciments sulfoalumineux, de l'ettringite, du monosulfoaluminate et de la gibbsite selon les réactions 11 et 12 (Pelletier et *al.*, 2010).

Le ciment Portland (en particulier l'alite) réagit avec la gibbsite principalement à la suite de l'hydratation de la ye'elimite. Cette hydratation conduit, comme pour la bélite (réaction 13), à la formation de strätlingite (réaction 17) et de portlandite :



Le mélange de strätlingite et de portlandite (réaction 17) n'est pas stable thermodynamiquement (Damidot *et al.*, 2004). Les ions (calcium et hydroxyde) libérés par l'alite peuvent réagir avec la ye'elimite (réactions 15 et 16) ou avec la gibbsite. La réaction de la gibbsite et de l'hydroxyde de calcium forme des phases AFm (Pelletier et *al.*, 2010). Par la suite, l'ettringite est susceptible d'être convertie en partie en monosulfoaluminate, selon par exemple, la réaction 4.

Une fois la gibbsite épuisée, comme dans un ciment Portland classique, l'hydratation des silicates de calcium conduit à la formation de portlandite et de CSH (réactions 1 et 2). La strätlingite, thermodynamiquement instable en présence de portlandite, est alors susceptible d'être convertie en hydrogrenat (réaction 14).

Les réactions précédemment décrites ne concernent toutefois que les réactions des principaux anhydres ; elles ne constituent pas une liste exhaustive de celles qui peuvent se produire. Les équations précédentes montrent cependant que l'hydratation de ces mélanges est fort complexe puisque :

- le ciment Portland va modifier l'hydratation du ciment sulfoalumineux. En effet, de la chaux libre du clinker Portland ou de l'hydroxyde de calcium libéré lors de l'hydratation du ciment Portland peuvent influencer l'hydratation de la ye'elimite et par conséquent les propriétés mécaniques aux jeunes âges ;

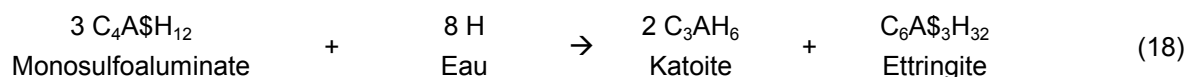
- le ciment sulfoalumineux va modifier l'hydratation du ciment Portland puisque l'alite et la bélite réagissent avec la gibbsite (issue de l'hydratation du ciment sulfoalumineux) pour former de la strätlingite (réactions 13 et 17). Le C₃A ou le C₄AF du ciment Portland peuvent également participer à la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate (réactions 4 et 5). L'origine du ciment Portland et sa minéralogie en termes de C₃S, C₂S ou C₃A a donc une influence non négligeable sur les réactions d'hydratation.

Comme pour un ciment Portland, la nature et la quantité de sulfate de calcium peut influencer l'hydratation des ciments sulfoalumineux (1.2.5.).

1.2.5. Impact de la nature et de la quantité de sulfate de calcium

L'hydratation des ciments sulfoalumineux (*i.e* de la ye'elinite) avec formation d'ettringite nécessite la présence de sulfate de calcium pour la formation d'ettringite (réactions 11 et 15). En l'absence de sulfate, la ye'elinite s'hydrate plus lentement (Winnefeld et Barlag, 2010a) et forme du monosulfoaluminate (réaction 12). L'ajout d'une source de sulfate (formation d'ettringite) conduit à une prise plus rapide (réaction 11).

Une quantité insuffisante de sulfate entraîne la formation de monosulfoaluminate, qui est instable thermodynamiquement (Damidot et Glasser, 1993) dans la mesure où il peut se décomposer en un mélange plus stable de katoite et d'ettringite secondaire (réaction 18).



De plus, dans le cas d'une attaque sulfatique externe ou interne (voir paragraphe 1.3.1.), le monosulfoaluminate peut se convertir en ettringite. Dans ces deux cas, la formation tardive d'ettringite peut entraîner la formation de fissures par expansion et nuire à la durabilité des ouvrages.

Tant pour les ciments sulfoalumineux que pour les ciments Portland, ou les mélanges contenant ces deux ciments, la quantité et la nature du sulfate utilisé sont déterminantes.

Remarque : lors des essais réalisés dans le cadre de cette thèse, une source de sulfate est systématiquement ajoutée afin de permettre la formation majoritaire d'ettringite et non de monosulfoaluminate, en respectant la stœchiométrie de la réaction 11 (calcul au chapitre 2, section 2.2.2.).

La nature et la quantité de sulfate de calcium utilisé pour la formation d'ettringite à partir de ye'elinite ont fait l'objet de plusieurs études, tant sur les ciments sulfoalumineux-bélitiques (Sahu *et al.*, 1991), sur les ciments sulfoalumineux

(Winnefeld et Barlag ; 2010a ; Desbois *et al.*, 2010 ; Marchi et Costa, 2011) que sur les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (Pelletier *et al.*, 2010 ; Michel *et al.*, 2011 ; Pelletier-Chaignat *et al.*, 2011). Les résultats présentés dans ces publications permettent de comprendre l'impact des différentes sources et des quantités utilisées.

La nature du sulfate de calcium a une incidence majeure sur l'hydratation de ces liants (Sahu *et al.*, 1991 ; Marchi et Costa, 2011 ; Pelletier-Chaignat *et al.*, 2011). Elle est particulièrement importante durant les premières heures d'hydratation. Le gypse et l'hémihydrate se dissolvent plus rapidement que l'anhydrite, ce qui favorise la formation rapide de l'ettringite. La source de sulfate a par conséquent un impact sur la cinétique de formation de l'ettringite et donc aussi sur sa morphologie et sa stabilité. Par ailleurs, la dissolution de l'anhydrite étant plus lente, la ye'elinite peut partiellement réagir, alors que le sulfate de calcium n'est pas dissout, formant ainsi du monosulfoaluminate. Après plusieurs jours d'hydratation, l'impact de la source de sulfate s'estompe et influe dès lors peu sur les résistances et le degré d'hydratation.

La quantité de sulfate a également un impact car son augmentation accroît la proportion d'ettringite formée (Pelletier *et al.*, 2010 ; Winnefeld et Barlag, 2010a). Dans une certaine limite, plus il y a de sulfate de calcium, plus la résistance augmente. Cette augmentation est supposée être liée à la diminution de la porosité dans les mélanges riches en sulfate de calcium car la présence de sulfate entraîne la formation d'ettringite, dont le volume molaire est plus important que celui du monosulfoaluminate. De plus, la proportion de sulfate influence indirectement les propriétés à long terme de mélange de ciments sulfoalumineux et Portland. En effet, les produits de l'hydratation de la ye'elinite en présence d'anhydrite, c'est-à-dire l'ettringite et la gibbsite, entrent en jeu et réagissent avec les constituants du ciment Portland (réactions 4, 5, 13 ou 17). La quantité de sulfate de calcium a également un impact sur la stabilité dimensionnelle de mortiers à base de ciment sulfoalumineux (Desbois *et al.*, 2010). Une quantité de gypse en adéquation avec la stœchiométrie de la réaction 11 est favorable à la stabilité dimensionnelle du mélange. Un excès de gypse entraîne un gonflement plus important, notamment dans l'eau. Les résistances de ces mortiers sont alors moindres.

Au-delà de la quantité de sulfate de calcium, les réactions d'hydratation, en particulier la formation d'ettringite, nécessitent la présence d'eau (1.2.6.).

1.2.6. Rapport E/C

La proportion d'eau utilisée pour la gâchée est un paramètre fondamental car outre le fait qu'elle permet l'hydratation, elle modifie directement la fluidité du matériau lors de la mise en œuvre et sa porosité une fois durci. Le rapport E/C, correspondant au ratio de la masse d'eau sur la masse de ciment anhydre, a donc un effet sur la résistance et la stabilité dimensionnelle.

L'utilisation d'un faible rapport E/C n'est pas problématique pour les ciments Portland car un rapport de 0,3-0,4 est suffisant pour garantir l'hydratation de la majeure partie du ciment. En revanche, pour un ciment sulfoalumineux (figure 10), la quantité d'eau à ajouter pour réaliser les réactions d'hydratation est bien plus importante, notamment en présence de gypse (Glasser et Zhang, 2001). Le rapport E/C nécessaire à l'hydratation peut alors être deux fois plus important que pour un ciment Portland E/C (~0,6 pour 30 % de gypse).

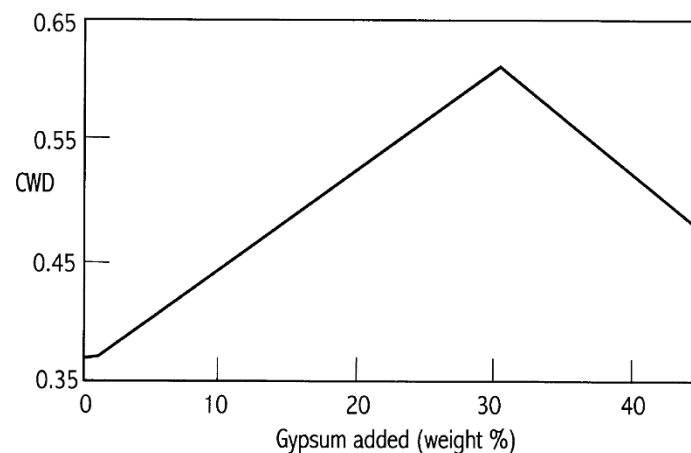


Figure 10. Rapport E/C requis (CWD) pour l'hydratation d'un ciment sulfoalumineux (Glasser et Zhang, 2001) en fonction du pourcentage de gypse (gypsum added, weight %)

L'utilisation d'un faible rapport E/C (figure 11) pour un ciment sulfoalumineux peut limiter l'hydratation de la bélite à long terme (Marchi et Costa, 2011). Un rapport E/C de 0,4 (classique pour un béton à base de ciment Portland) ne permet l'hydratation que de 25 % du C_2S initialement présent dans le ciment sulfoalumineux. La formation de strätlingite n'est dans ce cas pas observée (réaction 13).

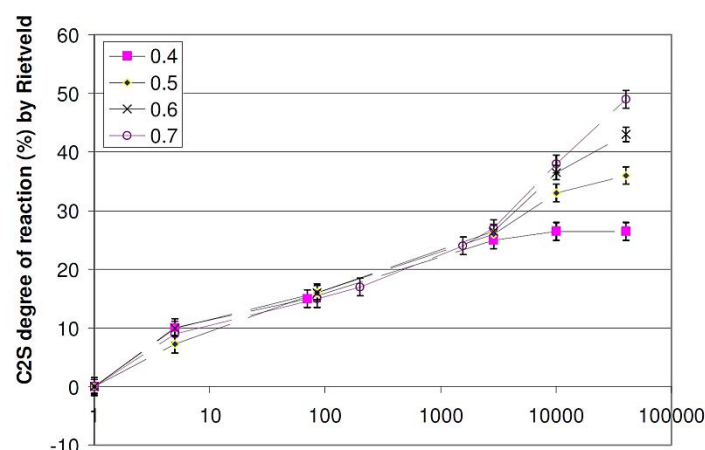


Figure 11. Pourcentage d'hydratation de la bélite (C_2S degree of reaction, en %) en fonction du temps (Time of hydration, en minutes) pour un rapport E/C allant de 0,4 à 0,7 (Marchi et Costa, 2011)

Le rapport E/C est donc un paramètre clé devant être optimisé pour permettre l'hydratation et la mise en œuvre des matériaux (rhéologie).

Comme pour les ciments Portland (1.1.5.), les ajouts (calcaire, fumée de silice, etc.) pourraient être utilisés avec des ciments sulfoalumineux (1.2.7.).

1.2.7. Ajouts

Dans un ciment sulfoalumineux, l'utilisation d'un filler calcaire accélère la vitesse de prise et entraîne la formation d'hemicarboaluminate et de monocarboaluminate (Pelletier-Chaignat *et al.*, 2012). Ces phases AFm (CO_2 -AFm) sont thermodynamiquement plus stables que le monosulfoaluminate (SO_4 -AFm) formé en l'absence de calcaire. L'ettringite est alors indirectement stabilisée par le calcaire, ce qui peut augmenter (ou ne pas pénaliser) les résistances mécaniques.

Dans les ciments sulfoalumineux ou sulfoalumineux-bélitiques, la portlandite ne peut se former qu'à long terme, ce qui limite l'utilisation de matériaux pouzzolaniques comme la fumée de silice. L'ajout de matériaux pouzzolanique (laitier de haut fourneau) a cependant été testé dans des mélanges de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux. Le laitier contenu dans un ciment Portland composé (CEM III) a pu être activé par la chaux et les sulfates contenus dans un mélange de ciments sulfoalumineux et Portland (Michel *et al.*, 2011). L'hydratation du ciment sulfoalumineux a permis une prise rapide, alors que le ciment Portland permet la libération de chaux et de sulfate activant le laitier.

L'impact des ajouts dans ces mélanges a fait l'objet de publications et constitue un axe privilégié pour réduire davantage l'impact environnemental des liants ainsi que leur coût, tout en améliorant certaines de leurs propriétés. Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse se sont pour l'essentiel limités aux mélanges de CEM I et de ciment sulfoalumineux sans ajout de pouzzolanes ou de calcaire. Le travail réalisé se situe en amont et doit permettre de mieux appréhender cette problématique.

Comme précédemment expliqué dans l'historique (1.2.1.), les premières synthèses de ciment sulfoalumineux sont liées à la volonté de compenser le retrait du ciment Portland. Les premières publications des années 1960 et 1970 ont ainsi principalement eu pour but de déterminer les paramètres conduisant à l'expansion lors de l'hydratation de la ye'elimite (1.2.8.).

1.2.8. Mécanisme d'expansion

Une première théorie a permis d'expliquer les variations dimensionnelles des ciments de type K (P.K. Mehta, 1973a and b). L'étude de l'hydratation de la ye'elimite avec différents pourcentages de chaux et d'anhydrite (réaction 15) a permis d'établir les réactions ainsi que leur relation avec l'expansion. En présence de chaux, la ye'elimite réagit très rapidement durant les premières heures, sans période

dormante, puis son hydratation ralentit (P.K Mehta, 1973a). Ce type de cinétique, assimilable à une loi parabolique, indique un mécanisme de diffusion (Hanic et *al.*, 1989).

Si les conditions de conservation étaient particulièrement humides, l'ettringite formée en présence de chaux serait alors colloïdale, ce qui induirait une expansion très importante (P.K. Mehta, 1973b). Ce serait la grande quantité d'eau adsorbée à la surface de cet hydrate qui serait la cause de l'expansion/gonflement de l'ettringite colloïdale. Le volume occupé par l'ettringite, artificiellement augmenté par l'eau, créerait alors des répulsions et des contraintes pouvant être à l'origine de l'expansion.

Dès les années 1960, au travers d'études à différentes températures de l'hydratation et de la structure de pâtes contenant de la ye'elimite, de la chaux et du gypse, un autre mécanisme a été proposé pour expliquer l'expansion des ciments K (Bentur et Ish-Shalom, 1974 ; Ish-Shalom et Bentur, 1974). Cette théorie suppose que l'ettringite se forme à la surface des grains de ye'elimite, augmentant alors leur volume et provoquant de ce fait le gonflement. La porosité bimodale observée sur les pâtes est ainsi expliquée par la formation d'une porosité entre les grains de ye'elimite et par une porosité supplémentaire plus fine dans la couche ettringitique qui enrobe les grains. Le fait que la résistance du mélange de C_3S et du composé expansif (ye'elimite + chaux + gypse) ne soit pas négativement affectée par l'expansion est également expliqué par les liens supplémentaires apparus entre les aiguilles d'ettringite. En comparaison avec la stabilité dimensionnelle et les résistances mesurées avec du C_3S seul, plus la proportion de composé expansif dans le mélange augmente, plus l'expansion et les résistances aux jeunes âges sont accrues (Bentur et Ish-Shalom, 1975).

Par la suite, d'autres auteurs ont étudié la formation et la stabilité de l'ettringite sur pâtes de ciment sulfoalumineux, ainsi que l'effet de divers ajouts aux ciments de type K (Ogawa et Roy, 1981 ; Ogawa et Roy ; 1982a et b). Les observations ont montré que plus la température augmente, plus la formation de l'ettringite est rapide. Elle provoque une expansion importante, qui se stabilise ensuite rapidement car l'hydratation de la ye'elimite est ralentie par l'ettringite formée à la surface des grains anhydres. La formation d'ettringite à la surface des grains de ye'elimite a de nouveau été observée dans ces travaux. L'expansion serait donc bien due à des réactions à la surface des grains de ye'elimite et à la pression exercée par l'ettringite entre les grains de ye'elimite. En l'absence de chaux, aucune expansion ni ettringite à la surface de la ye'elimite ne sont observées.

Le tableau 8 ci-après explique les différentes étapes de l'expansion des composés sulfoalumineux (Ogawa et Roy, 1982a).

Hormis la présence de chaux, l'ettringite et l'expansion associée sont également sensibles à l'environnement chimique : la soude (NaOH) augmente le taux de

réaction de la ye'elimite, alors que le chlorure de sodium (NaCl) ralentit la formation de l'ettringite et diminue sa température de décomposition (Ogawa et Roy, 1982b).

Les nombreuses publications concernant l'expansion des ciments sulfoalumineux, dont celles citées précédemment, ont conduit à établir un bilan des mécanismes pouvant conduire à de l'expansion (Cohen, 1983). Deux théories s'affrontent pour expliquer ce phénomène : la formation d'ettringite colloïdale d'une part ; les réactions à la surface des grains de ye'elimite d'autre part. Ces deux théories s'accordent cependant sur le fait qu'en l'absence de chaux, l'ettringite se forme en solution et ne crée pas d'expansion. Au contraire, en présence de chaux, comme dans les ciments de type K, l'ettringite forme de petits cristaux, soit colloïdaux, soit à la surface de la ye'elimite, ce qui provoquent l'expansion. La présence de chaux et la formation d'ettringite ne sont pas les seules conditions pour que l'expansion ait lieu.

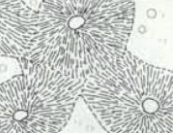
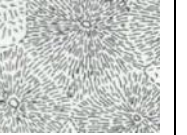
Étape	1	2	3	4	5
Schéma					
Taux d'hydratation	0 - 50	50 - 70	70 - 75	75 - 90	> 90
Expansion	Pas d'expansion	Pas d'expansion	Début de l'expansion	L'expansion continue	Plus d'expansion
Explication	Ettringite sans orientation préférentielle à la surface de la ye'elimite.	Arrangement radial de l'Ettringite sur la surface de la ye'elimite	Contact entre l'ettringite formée sur les différents grains	Répulsion entre l'ettringite formée sur les différents grains	Les zones vides sont comblées par de l'ettringite

Tableau 8. Formation de l'ettringite expansive (Ogawa et Roy, 1982a)

La capacité de l'ettringite à être expansive dépend aussi fortement de la solubilité de la phase contenant l'aluminium (Odler et Colán-Subauste, 1999). Ces auteurs ont observé que l'expansion dépendait de la cinétique d'hydratation du composé alumineux présent (C_4A_3S , C_3A , CA) : plus celui-ci est réactif, plus l'expansion est importante. Pour qu'il y ait expansion, il faut non seulement que la formation d'ettringite soit rapide et importante, mais aussi que la matrice ait acquis une résistance significative.

Globalement, quatre mécanismes peuvent conduire à une expansion lors de la formation de l'ettringite (Odler, 2000) :

- premièrement, des réactions topo-chimiques donnent lieu à la formation d'hydrates, non pas en solution mais à la surface des anhydres. Ce mécanisme a lieu lorsque la rapidité des réactions empêche les éléments de diffuser en solution. Les hydrates sont alors orientés de manière radiale à la surface des anhydres et leur croissance entre grains proches crée une expansion ;

- deuxièmement, une pression de cristallisation est également exercée par la formation d'hydrates entre la surface d'un grain anhydre et les cristaux déjà hydratés. En l'absence de porosité dans cette zone de contact, la croissance de ces cristaux peut alors entraîner une expansion ;

- troisièmement, un gonflement peut être dû à l'adsorption d'eau à la surface d'hydrates présentant une surface spécifique importante et polaire. Cette couche d'eau exerce alors une répulsion sur les autres hydrates, pouvant ainsi provoquer une expansion ;

- quatrièmement, une pression osmotique entre la couche d'hydrate à la surface des anhydres et la solution peut également être responsable d'une expansion. En effet, la surface des anhydres est plus fortement chargée en ions que la solution interstitielle.

Un environnement humide favorise l'expansion des composés sulfoalumineux, ce qui indique une expansion par le mécanisme dit de gonflement (cité précédemment). L'observation d'une expansion sans apport d'eau extérieure montre également que le gonflement peut être lié à la formation d'ettringite selon des réactions proche de la surface des grains de ye'elimeite associés à une pression de cristallisation.

En conclusion, l'expansion est liée à la formation d'ettringite à la surface des grains de ye'elimeite, en particulier en présence de chaux. L'expansion par pression de cristallisation peut également être amplifiée par un gonflement dû à l'adsorption d'eau sur de l'ettringite faiblement cristallisée en milieu humide. La compréhension des mécanismes d'expansion liés à la formation d'ettringite fait cependant encore l'objet de recherches (Le-Bihan *et al.* 2012 ; Hargis *et al.*, 2013) et de débats (Chen *et al.*, 2012 ; Valenti *et al.* 2012).

L'interprétation des variations dimensionnelles est donc particulièrement complexe car celles-ci résultent de divers phénomènes induisant à la fois du retrait (chimique, thermique, dessiccation, etc.) et de l'expansion (pression de cristallisation, adsorption d'eau, etc.).

1.2.9. Bilan

Dès 1960, le ciment sulfoalumineux a été étudié et utilisé comme additif pour sa capacité à compenser le retrait du ciment Portland. Les études ont notamment montré l'impact déterminant de la chaux sur l'expansion.

Par la suite, le ciment sulfoalumineux a été utilisé seul (et non plus comme additif au ciment Portland), notamment en Chine. Le nombre important de publications parues ces dernières années montre l'engouement de la communauté scientifique pour ces ciments dont l'utilisation permettrait d'une part de réduire les émissions de CO₂ et d'autre part de développer de nouvelles applications utilisant entre autres leurs propriétés de rétention (métaux lourds), d'expansion ou encore de prise rapide.

Les mélanges de ciments Portland et sulfoalumineux pourraient permettre de combiner les avantages du ciment Portland (durabilité, coût) et ceux du ciment sulfoalumineux (prise rapide, stabilité dimensionnelle). Les quelques publications concernant cette voie ont montré la complexité des réactions d'hydratation, illustrées par les équations citées précédemment. Les produits d'hydratation du ciment Portland modifient la réactivité du ciment sulfoalumineux (libération d'hydroxyde de calcium), tandis que les hydrates du ciment sulfoalumineux agissent sur l'hydratation du ciment Portland (présence de gibbsite).

La description des mécanismes d'hydratation de divers mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland est essentielle pour le contrôle des performances de ces mélanges.

Les quantités de sulfates et d'eau ajoutées au ciment Portland, au ciment sulfoalumineux et à leurs mélanges sont deux paramètres particulièrement importants pour l'hydratation, en plus de ceux décrits précédemment (pourcentage de ciment sulfoalumineux, composition du ciment).

La structure et les propriétés de l'ettringite et de la strätlingite, présents dans les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland étudiés, font l'objet du chapitre suivant.

1.3. Ettringite et strätlingite

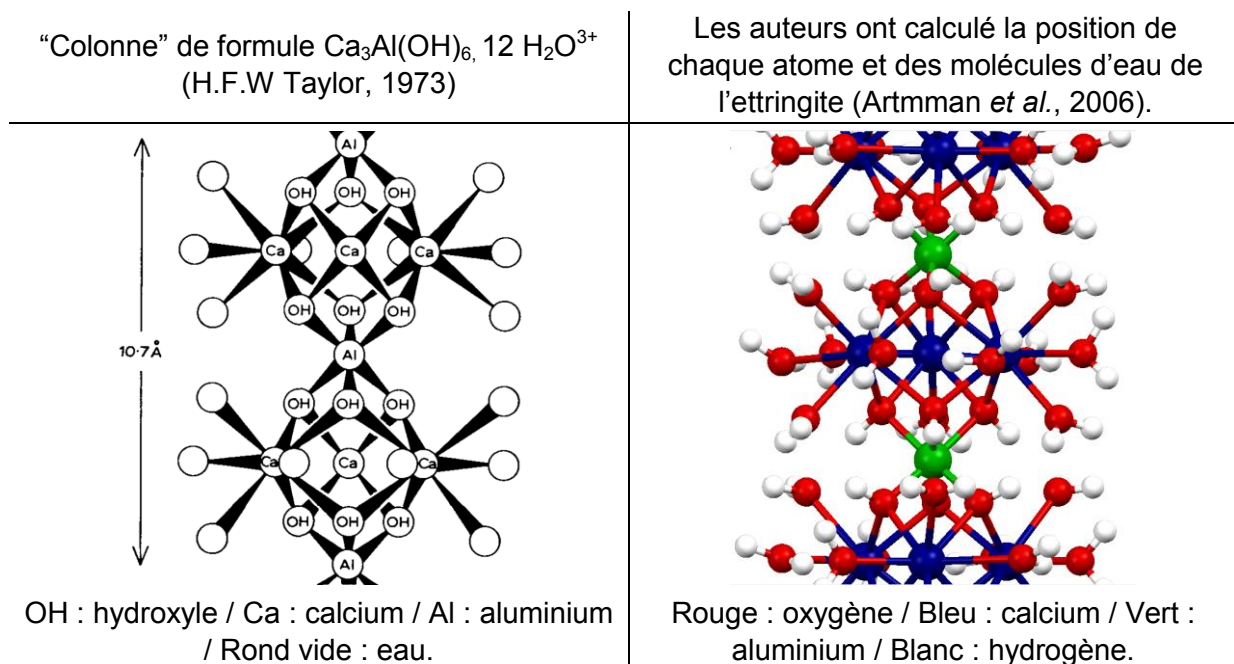
La description de l'ettringite (1.3.1.) et de la strätlingite (une des phases AFm, 1.3.2.), hydrates formés dans certains ciments sulfoalumineux et sulfoalumineux-bélitiques, permet de mieux appréhender les résultats observés lors de l'étude expérimentale.

1.3.1. L'ettringite

L'ettringite est un minéral naturel dont le nom est inspiré du nom de la ville d'Ettringen en Allemagne (Rheinland-Pfalz) où ce minéral a été décrit pour la première fois. Composée d'oxydes d'aluminium, de calcium et de soufre ainsi que d'eau, l'ettringite présente une structure complexe.

Structure

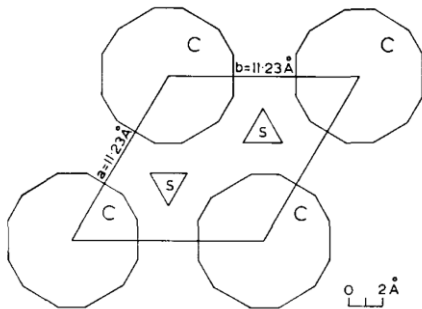
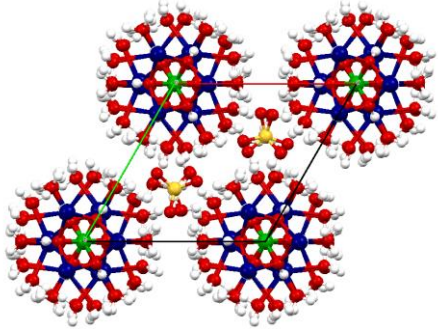
La structure de l'ettringite peut être représentée par des colonnes chargées positivement, contenant en leur sein le calcium et l'aluminium ($\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6, 12 \text{H}_2\text{O}^{3+}$) (figures 12).



Figures 12. Structure d'une colonne de l'ettringite (utilisation du logiciel Mercury)

La charge positive ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}, 24 \text{H}_2\text{O}^{6+}$) de la colonne est compensée par des ions sulfate qui se trouvent entre les colonnes (figures 13) et qui assurent l'électroneutralité de l'ensemble.

De l'eau est également présente entre les colonnes et participe à la cohésion de l'ensemble par des liaisons hydrogènes. La stabilité de la structure n'est donc pas seulement assurée par des liaisons fortes (covalentes ou ioniques) mais également par des liaisons hydrogènes.

Représentation de la maille de l'ettringite selon le plan a, b (Taylor, 1973)	Position de chaque atome et des molécules d'eau de l'ettringite (Hartman et Berliner, 2006)
 C : colonnes de la structure contenant le calcium et l'aluminium. S : soufre et eau présents dans les canaux.	 Jaune : soufre / Rouge : oxygène / Bleu : calcium / Vert : aluminium / Blanc : hydrogène.

Figures 13. Représentation d'une maille de l'ettringite

L'aluminium (+III) peut être substitué par du fer (+III) : il s'agit alors de ferro-ettringite. Cette substitution donne lieu à des variations structurales détectables par diffraction des rayons X. Lorsque le fer et l'aluminium sont présents, l'ettringite forme des solutions solides : $C_6A_{(1-x)}F_xH_{32}$, X ne pouvant être compris qu'entre 0,3 et 0,6 (Möschner *et al.*, 2009). Le chrome peut également se substituer à l'aluminium.

La charge négative des ions sulfates peut aussi être assurée par des ions carbonates donnant lieu à la formation de carbo-ettringite (Poellmann *et al.*, 1990) : $C_6A\check{C}_{(3-2x)}S_{2x}H_{32}$.

La formation de l'ettringite dans un béton peut être un atout ou une pathologie, suivant notamment le moment de sa formation (*i.e.* l'état de durcissement de la matrice cimentaire).

Formation dans les ciments

L'ettringite est qualifiée de primaire ou secondaire (Collepardi, 2003).

Elle est dite primaire si elle se forme dans les premières heures (voire les premiers jours d'hydratation) de manière homogène dans la matrice et qu'elle ne détériore pas les propriétés mécaniques. L'ettringite primaire ou EEF (*Early Ettringite Formation*) est formée durant les premiers jours d'hydratation des ciments Portland lors de la

réaction entre le C_3A et le régulateur de prise (réaction 3). Cette réaction permet de contrôler la prise du ciment en évitant une prise « flash » due à la réaction du C_3A et de l'eau (réaction 6).

L'ettringite primaire se forme généralement dans les ciments sulfoalumineux, lors des premiers jours durant lesquels la ye'elinite s'hydrate (réactions 12 et 16). Si une expansion se produit, ce phénomène est alors homogène et peut être utilisé pour la fabrication de béton expansif ou à retrait compensé. Dans ces deux cas, la formation d'ettringite est souhaitée car elle permet de contrôler la vitesse de prise du ciment ou son expansion.

L'ettringite est dite secondaire lorsqu'elle se forme tardivement, plusieurs semaines après le gâchage, de manière hétérogène dans la matrice et que cette formation diminue la résistance mécanique des matériaux. L'ettringite secondaire ou DEF (Delayed Ettringite Formation) peut résulter d'une attaque sulfatique externe ou interne.

L'attaque sulfatique interne ou ISA (*Internal Sulphate Attack*) peut être attribuée à la formation d'ettringite dans un environnement riche en sulfate, humide et poreux. L'ettringite peut être formée à la suite de la dissolution de sulfates apportés par le granulats ou bien à cause de son histoire thermique (choc thermique). En effet, dans ce dernier cas, l'ettringite peut être convertie en monosulfoaluminate aux jeunes âges à température élevée, puis recristallisée à plus long terme. L'ettringite néoformée se dépose alors dans les fissures ou dans les pores et les dilate. Il est également supposé que l'ettringite puisse, dans certaines conditions, se recristalliser pour former des cristaux de plus grande taille et ainsi créer de l'expansion.

L'attaque sulfatique externe ou ESA (*External Sulfate Attack*) est liée à l'apport de sulfate depuis l'extérieur. L'attaque peut se produire par combinaison avec les produits d'hydratation du ciment Portland : CSH, portlandite, monosulfoaluminate.

L'environnement chimique dans lequel l'ettringite se forme affecte également les performances.

Influence de l'environnement chimique

Les ions et molécules présents dans le ciment peuvent avoir un impact sur la nucléation, la taille et la morphologie des cristaux d'ettringite. En effet, le pH a une influence sur la stabilité de l'ettringite : des cations (Pb, Sr, Cr, Si, Ti, etc.) peuvent substituer l'aluminium ou le calcium dans l'ettringite et des anions (CO_3^{2-} , CrO_4^{2-}) peuvent également substituer les sulfates.

Les dizaines de produits (adjuvants, polluants, etc.) potentiellement présents dans les bétons ont donc un impact important sur les cristaux d'ettringite (Cody *et al.*,

2004) . Les molécules capables de complexer le calcium (acides citrique et tartrique) empêchent la nucléation et le développement des cristaux d'ettringite. Certains sucres empêchent également la nucléation de l'ettringite, tandis que le borax peut même provoquer l'apparition de monosulfoaluminate à la place de l'ettringite. Les cations tels que Li^+ , Ni^+ , Pb^{2+} provoquent l'apparition de cristaux particulièrement fins car ces ions peuvent s'adsorber sur la surface latérale des cristaux d'ettringite (chargés négativement) et ainsi empêcher le développement latéral des cristaux.

L'environnement chimique (composition de la solution) dans lequel l'ettringite se forme modifie donc la morphologie de cet hydrate. L'environnement dans lequel l'ettringite est conservée est également fondamental.

Carbonatation et instabilité thermique

Lors de la conservation d'un matériau cimentaire dans l'air, au contact du dioxyde de carbone (CO_2), l'ettringite peut être carbonatée (Sherman *et al.*, 1995 ; Zhou et Glasser, 2000). De la gibbsite, du gypse, du calcaire et de l'eau sont alors formés (réaction 19).



La carbonatation d'une mole d'ettringite entraîne alors une diminution du volume occupé par la matrice cimentaire, qui passe de 705 cm^3 (ettringite) à 398 cm^3 (3 moles de calcite et de gypse ainsi qu'une mole de gibbsite). Si l'eau libérée s'évapore, une perte de masse de 22 % se produit.

Le volume occupé étant plus faible, la porosité des échantillons contenant de l'ettringite carbonatée augmente, ce qui réduit les performances mécaniques. Une différence de près de 20 MPa peut ainsi être observée entre des ciments sulfoalumineux conservés 3 mois dans l'air et dans l'eau (Kuryatnyk *et al.*, 2009).

Outre la carbonatation, l'ettringite est sensible à la température et à l'humidité relative (Zhou et Glasser, 2001). L'eau contenue dans l'ettringite (32 mole d'eau par mole d'ettringite) est en effet susceptible d'être éliminée dans le cas d'une conservation en milieu sec et à une température élevée. L'évaporation de l'eau se traduit alors par une perte de masse et de cristallinité mais ce phénomène est réversible.

Pour une application donnée, l'instabilité de l'ettringite vis-à-vis de l'environnement de conservation devra donc être prise en compte lors du choix de la formulation d'un mélange de ciment sulfoalumineux et Portland.

Si l'ettringite est le produit d'hydratation majoritairement formé dans les ciments sulfoalumineux et Portland à court terme, les phases AFm, dont la strätlingite (1.3.2.), sont quant à elles généralement formées à plus long terme.

1.3.2. La strätlingite

La strätlingite appartient à la famille des phases AFm.

Phases AFm

La formule générale des phases AFm (Taylor, 1997) est : $[\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6] \text{X} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ où X représente un ion de charge -1 ou la moitié d'un ion de charge -2.

Ces phases lamellaires sont composées de couches chargées positivement $[\text{Ca}_4(\text{Al,Fe})_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$ et d'un espace inter-foliaire, contenant de l'eau et un anion X^{2-} (tels que SO_4^{2-} ou CO_3^{2-}) ou deux anions X^- (tels que Cl^- , OH^-), ce qui assure l'électroneutralité de l'ensemble.

Les principales phases AFm identifiées sont représentées (figure 14) ci-dessous (Glasser *et al.*, 1999) :

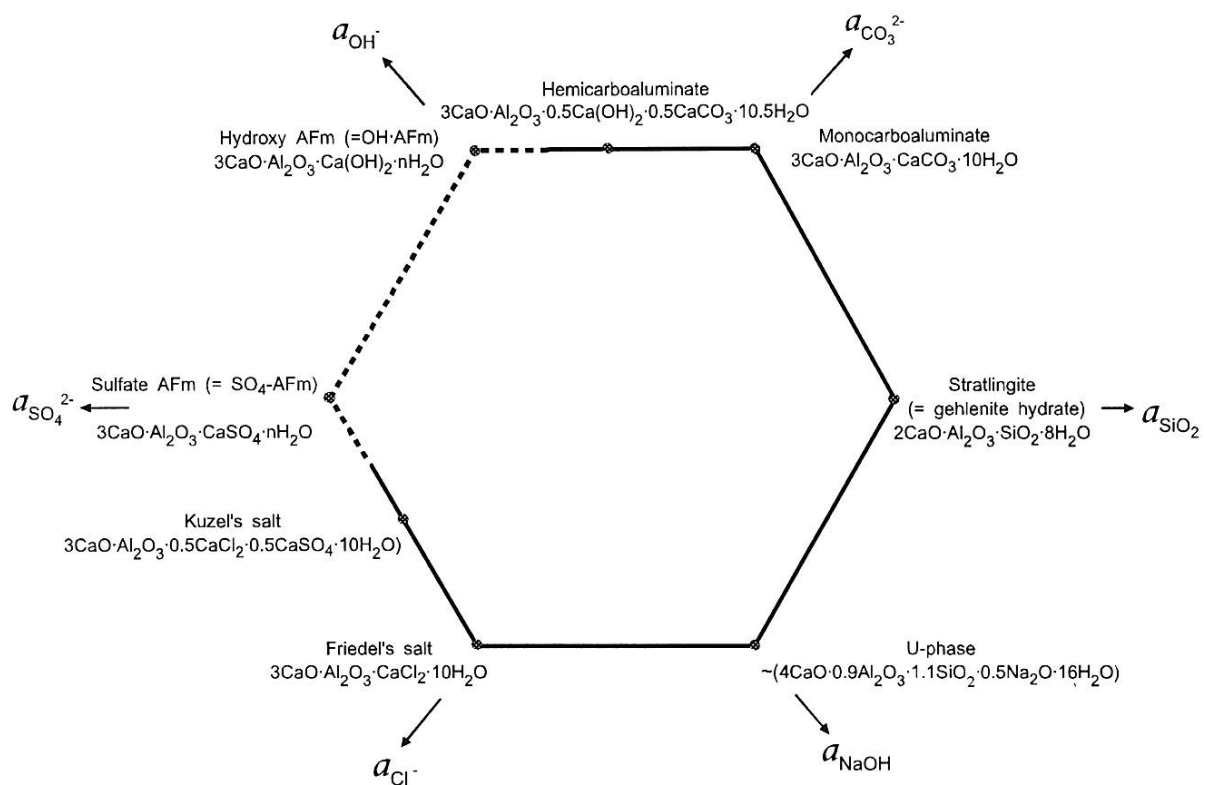


Figure 14. Phases AFm (Glasser *et al.*, 1999)

Les pointillés indiquent les phases métastables à 25 °C. Il existe des solutions solides des phases AFm (non représentées), par exemple des solutions solides de monosulfoaluminate et de monocarboaluminate.

Compte tenu de l'instabilité et de la diversité de ces phases, la description de leur structure a fait l'objet de nombreuses études (Ahmed et Taylor, 1967 ; François *et al.*, 1998 ; Renaudin, 1998 ; Runčevski *et al.*, 2012). Plusieurs dizaines de phases AFm peuvent être formées dans les ciments selon la quantité d'eau, la nature de l'anion (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , etc.) et du cation (Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.). La nature de l'anion modifie la structure (notamment l'espace entre les feuillets), ainsi que la solubilité de la phase (Matschei *et al.*, 2007a).

La figure 15 présente la phase AFm appelée monosulfoaluminate ($\text{C}_4\text{A}\$ \text{H}_{12}$). Selon la température et l'humidité relative, le nombre de molécules d'eau dans l'espace inter-foliaire peut fortement varier (entre 10 et 14).

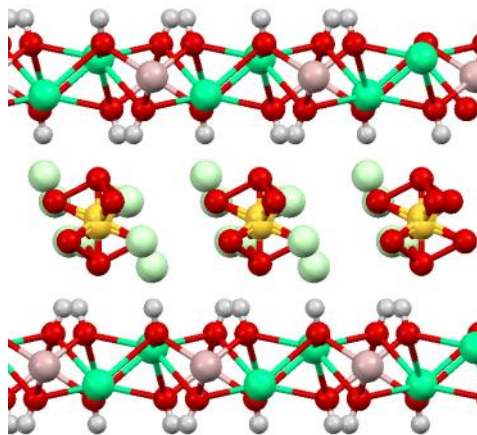


Figure 15. Exemple d'une phase AFm : représentation de la structure du monosulfoaluminate (atomes d'aluminium en vert, d'oxygène en rouge, d'hydrogène en blanc et de calcium en rose)

La strätlingite ou *gehlenite hydrate* est un autre exemple de phase AFm (C_2ASH_8) qui se forme dans les ciments.

Formation de la strätlingite dans les ciments

Ainsi qu'il l'a été exposé, la strätlingite peut être formée lors de l'hydratation de la bélite ou de l'alite en présence de gibbsite (réactions 14 et 17). La formation de strätlingite à partir de C_3S a été mise en évidence dès 1975 par diffraction des rayons X (Hannawayya, 1975). Cette étude a porté sur l'hydratation à 1, 7, 28 et 365 jours d'un grand nombre de composés présents dans les ciments (C_3S , C_2S , C_3A , C_{12}A_7 , $\text{C}_4\text{A}_3\$, \text{C}_4\text{AF}$, etc.) et sur leurs combinaisons.

Nous citerons en particulier les essais réalisés avec la ye'elimite, le C₃S et l'anhydrite, dont les mélanges sont reportés dans le tableau 9.

Series	C ₃ S vol.parts	C ₄ A ₃ $\bar{S}$ vol.parts	C $\bar{S}$ vol.parts	H ₂ O W/C
A	-	67	33	0.5
B	3	65	32	0.5
C	20	65	15	0.5
D	65	20	15	0.5
E	92	4	4	0.5

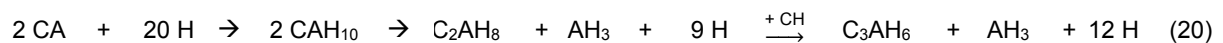
Tableau 9. Formulations des mélanges d'alite, de ye'elimite et d'anhydrite

Les résultats montrent que pour tous les mélanges (A, B, C, D et E), il y a formation d'ettringite. Les produits d'hydratation des mélanges A et B correspondent à ceux de l'hydratation « classique » de la ye'elimite en présence d'une source de sulfate (formation d'ettringite et de gibbsite).

Le mélange E correspond à l'hydratation classique du C₃S (CSH et portlandite) et à celle de la ye'elimite (ettringite). Pour les mélanges C et D, il se forme respectivement de la strätlingite et de la katoite (C₃AH₆). La formation de strätlingite n'est donc possible que pour certains mélanges de C₃S et de ye'elimite.

La strätlingite peut également se former dans le mélange de 70 % de ciment Portland et de 30 % de métakaolins (Ambroise *et al.*, 1994).

La strätlingite (C₂ASH₈) est un hydrate pouvant de surcroît être formé lors de l'hydratation des ciments alumineux (High Aluminate Cement (HAC)) (Midgley et Bhaskara Rao, 1978). Au début de l'hydratation (à plus de 20 °C), l'aluminate de calcium (CA) et la mayenite (C₁₂A₇), qui sont les principaux constituants du ciment alumineux, forment des plaquettes hexagonales métastables (principalement C₂AH₈ ou CAH₁₀) et de la gibbsite (réaction 20). Les hydrates métastables sont convertis à long terme en gibbsite et en un hydrate cubique stable : la katoite (C₃AH₆).



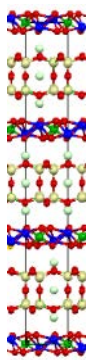
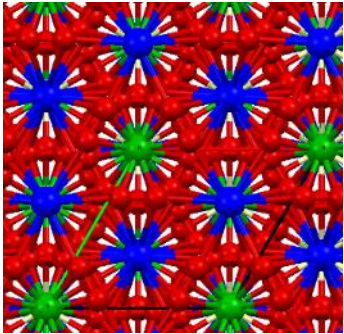
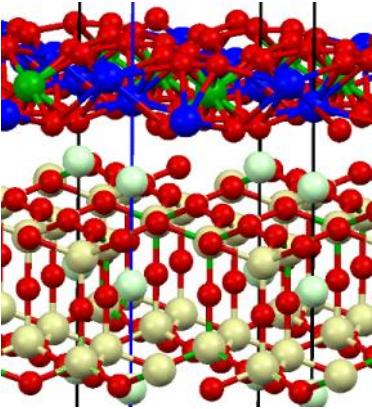
Cette conversion est responsable d'une augmentation importante de la porosité de la matrice cimentaire et par conséquent d'une perte substantielle de résistance des ciments alumineux à long terme, qui a limité leur développement. Cette perte peut être évitée par la formation de strätlingite à partir de C₂AH₈ ou CAH₁₀ et d'une source de silicium telle que de la fumée de silice ou des zéolithes (Ding *et al.*, 1995 ; Ding *et al.*, 1996).

La strätlingite présente une structure lamellaire particulièrement complexe.

Structure

La structure de la strätlingite a été décrite dès 1990 (Rinaldi *et al.*, 1990). Comme les phases AFm, cet hydrate est constitué d'une couche chargée positivement, constituée d'aluminium et de calcium $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6, 2 \text{H}_2\text{O}]^+$. Dans cette phase AFm (figures 16), l'anion est une double couche tétraédrique, de formule $[(\text{T}, \square)_4 (\text{OH}, \text{O})_8 0,25 \text{H}_2\text{O}]^-$ où $\square$ et T symbolisent respectivement une lacune et un site tétraédrique occupé par le silicium ou l'aluminium.

L'eau est située au milieu de la double couche tétraédrique ainsi qu'entre les couches octaédriques et tétraédriques. Elle favorise la cohésion des différentes couches grâce à des liaisons hydrogènes.

Maille de la Strätlingite		Zoom sur les couches octaédrique et tétraédrique	Description
Vue selon a 	Vue selon c 		Couche octaédrique contenant l'aluminium (vert) et le calcium (bleu) Couche tétraédrique contenant le silicium ou l'aluminium (blanc). L'eau est en bleu ciel. Les sites vacants sont en vert.

Figures 16. Structure de la strätlingite (Rinaldi *et al.*, 1990)

Les tétraèdres de silicium forment des anneaux constitués de six tétraèdres. Cependant, 45 % des sites tétraédriques de la double couche sont vacants (sites en vert, figure 17). La double couche tétraédrique n'est donc pas constituée d'un empilement constant de tétraèdres et les anneaux ne sont pas nécessairement reliés les uns aux autres. Cette structure a été confirmée par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du silicium (Kwan *et al.*, 1995).

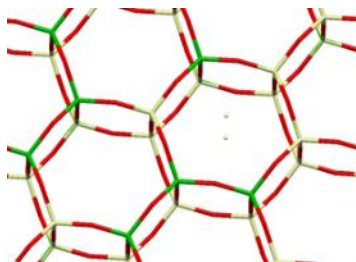


Figure 17. Silicium dans la couche tétraédrique de la strätlingite (atomes d'oxygène en rouge, de silicium en blanc et sites vacants en vert), (Rinaldi *et al.*, 1990)

La résonance magnétique nucléaire de l'aluminium montre de plus que l'aluminium occupe également les sites tétraédriques (Kwan *et al.*, 1995). Le sodium est également susceptible de substituer le calcium dans la couche octaédrique et de modifier la quantité d'aluminium contenue dans la couche tétraédrique.

1.3.3. Bilan

L'ettringite et les phases AFm (exemple de la strätlingite) formées lors de l'hydratation des ciments sulfoalumineux présentent des structures complexes dont les cations (aluminium) et/ou anions (soufre) peuvent être substitués.

Le milieu (pH, présence de portlandite, adjuvants, présence d'alcalins, etc.) dans lequel les hydrates se forment est susceptible de modifier la nucléation, la quantité, la taille et la morphologie de ces hydrates de façon importante. La modification du pourcentage de ciment Portland ou sa composition lors des tests risque ainsi de moduler sensiblement les propriétés des hydrates formées.

Dans les ciments, l'ettringite (primaire) se forme rapidement, durant les premières heures et jours de l'hydratation, sous forme de baguettes alors que les phases AFm se forment à plus long terme sous formes de feuillets. En modifiant la proportion de sulfate de calcium, il est possible de favoriser la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate et vice versa. Ces conversions influent directement sur les propriétés mécaniques.

La formation de strätlingite est plus tardive que celle de l'ettringite et son domaine de stabilité est restreint à certains mélanges de C_3S et de ye'elimite. Sa formation dépendra donc fortement du pourcentage de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux.

1.4. Conclusion et objectifs

Les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland contiennent près d'une dizaine de constituants réactifs : principalement de l'alite (C_3S) issue du ciment Portland et de la ye'elinite ($C_4A_3\$$) contenue dans le ciment sulfoalumineux, ainsi que de nombreux composés secondaires : bélite (C_2S), aluminat tricalcique (C_3A), brownmillerite (C_4AF), alcalins ($K_2\$$, $N_2\$$), chaux libre (C) ou sulfate de calcium ($C\$$, $C\$H_2$).

Au contact de l'eau, ces composés se dissolvent et entraînent la formation de l'ettringite ($C_6A_3\$H_{32}$), de la gibbsite (AH_3), de la portlandite (CH), des CSH, un ensemble de phases AFm (monosulfoaluminate, strätlingite, etc.) ou encore de la katoite (C_3AH_6) ou de l'hydrogrenat ($C_3AS_xH_{6-2x}$).

La proportion de ciments Portland et sulfoalumineux dans le mélange détermine la quantité des différents réactifs et par conséquent la nature et la proportion des hydrates formés. La proportion de chaque ciment peut également permettre de moduler les propriétés du liant, telles que la vitesse de prise ou l'expansion.

Le premier objectif de la thèse est ainsi d'étudier les mécanismes d'hydratation et les propriétés au cours du temps de mélanges contenant des proportions variables de ciments sulfoalumineux et Portland.

Par ailleurs, la composition minéralogique du ciment Portland a un impact probable sur les chemins réactionnels et la nature des hydrates formés, ce qui pourrait expliquer les variations de performances mécaniques observées par le partenaire industriel selon le ciment Portland utilisé dans le mélange.

Le deuxième objectif de la thèse est donc d'étudier l'impact de la composition du ciment Portland sur l'hydratation de mélanges de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux.

Dans les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland, le constituant principal du ciment sulfoalumineux (la ye'elinite) peut potentiellement réagir selon quatre chemins réactionnels (figure 18).

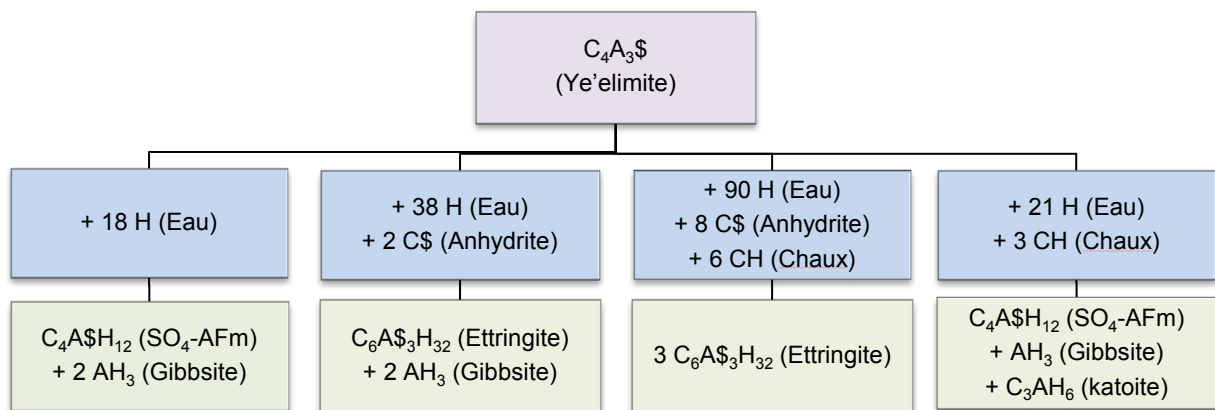


Figure 18. Réactions d'hydratation possibles de la ye'elimite

Il apparaît clairement que les quantités de sulfate de calcium et de chaux sont deux paramètres fondamentaux.

L'étude de l'impact de ces deux paramètres clés sur un mélange de ciments sulfoalumineux et Portland fera l'objet du dernier chapitre de cette thèse.

Le choix des matériaux, des formulations et des techniques permettant ces études est détaillé dans le chapitre suivant.

Deuxième chapitre : Matériaux et méthodes

Sommaire du chapitre 2

Introduction	53
2.1. Matériaux	54
2.1.1 Ciments Portland	54
2.1.2. Clinker sulfoalumineux	57
2.1.3. Anhydrite et chaux	60
2.2. Formulations	62
2.2.1. Choix du pourcentage de ciment Portland	62
2.2.2. Choix de la quantité de sulfate de calcium	62
2.2.3. Choix de la quantité d'eau	65
2.2.4. Bilan	66
2.3. Essais sur mortiers	68
2.3.1. Résistances	68
2.3.2. Stabilité dimensionnelle	71
2.3.3. Perméabilité	72
2.4. Essais sur pâtes	77
2.4.1. Flux de chaleur	77
2.4.2. Analyse thermogravimétrique	78
2.4.3. Diffraction des rayons X	80
2.4.4. Analyse quantitative	81
2.4.5. Microscope électronique	84
2.4.6. Résonance magnétique nucléaire	86
2.4.7. Extraction	90
2.5. Modélisation thermodynamique	93
2.5.1. Principe	93
2.5.2. Mise en œuvre	96
2.6. Conclusion	100

Introduction

L'étude des mécanismes d'hydratation et des propriétés de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland constitue un vaste domaine de recherches (durabilité, rhéologie, hydratation, etc.). Le premier chapitre a permis de présenter les trois objectifs de cette thèse, à savoir :

- déterminer les mécanismes d'hydratation et les propriétés en fonction du pourcentage de ciment Portland,
- étudier l'effet de la composition du ciment Portland,
- évaluer l'impact de la quantité de chaux et d'anhydrite.

Pour ce faire, ce deuxième chapitre décrit tout d'abord la composition des matériaux (2.1.) puis le choix des formulations (2.2.) utilisées. L'étude des propriétés (résistances mécaniques, stabilité dimensionnelle, perméabilité) des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland est effectuée sur des mortiers (2.3.), tandis que l'hydratation est étudiée sur des pâtes de ciment (2.4.) ainsi que par modélisation thermodynamique (2.5.).

2.1. Matériaux

La première partie de ce chapitre présente la caractérisation des ciments Portland (2.1.1), du clinker sulfoalumineux (2.1.2.), de l'anhydrite, ainsi que de la chaux (2.1.3.) utilisés.

Remarque : les ciments Portland, le clinker sulfoalumineux et l'anhydrite ont été produits et caractérisés au début de la thèse puis conservés dans des fûts hermétiques.

2.1.1. Ciments Portland

Dix ciments Portland (CEM I 52,5) fabriqués dans différentes usines du groupe Italcementi ont été utilisés et sont respectivement désignés par les lettres A à J. Deux autres ciments Portland (CEM I 52,5 et CEM II-B 32,5) ont été utilisés pour des essais complémentaires (ciments K et L).

Les ciments A, B, C, D, F, H et I sont des ciments désignés selon la norme EN NF 197-1 par la notation : CEM I 52,5 N CE CP2 NF. Le ciment E possède une spécificité supplémentaire car il est classifié comme étant un ciment blanc (SB). Le ciment G est, quant à lui, utilisable pour les travaux en milieux agressifs (ES et PM-ES), alors que le ciment I est un ciment rapide (R).

La description des ciments A à J est présentée ci-dessous, tandis que celle des ciments K et L est décrite en annexe (annexe 3). Le tableau 10 indique les principales caractéristiques physiques des ciments A à J.

Nom	A	B	C	D	E	G	F	H	I	J
Masse volumique (g/cm ³)	3,17	3,16	3,15	3,12	3,08	3,22	3,18	3,13	3,14	3,18
Surface Blaine (cm ² /g)	4020	4270	4560	4020	4390	4270	4440	3920	4900	4470
Refus à 48 µm	5,5	1,4	0	6,1	6,1	5,7	7	12,1	3,9	8,1

Tableau 10. Masse volumique (g/cm³), finesse Blaine (cm²/g) des ciments Portland et refus à 48 µm (tamisage)

La masse volumique de ces ciments, comprise entre 3,08 et 3,18 g/cm³, varie peu d'une usine à l'autre. Ces ciments sont fins puisque le refus à 48 µm est au maximum de 12 % et que la surface Blaine est de plus de 3900 cm²/g. Cette finesse offre une surface de contact importante entre le ciment et l'eau de gâchage, favorisant ainsi la dissolution et la réactivité du liant. Les ciments H et I (ciments respectivement de type N et R, issus de la même usine) permettent d'apprécier l'impact de la surface Blaine qui varie de 3920 à 4900 cm²/g. La composition minéralogique de ces deux ciments est très proche (tableaux 11 et 12), ce qui permet d'évaluer l'impact de la surface Blaine du ciment Portland en comparant les performances obtenues à partir de ces deux ciments.

La composition minéralogique (tableau 11) des matériaux a été obtenue par diffraction des rayons X et affinement par la méthode Rietveld. Ces ciments sont constitués de 95 % de clinker et appartiennent à la même classe de résistance (52,5 MPa) mais avec des compositions différentes. Les proportions de C_3S , C_2S , C_3A et C_4AF varient respectivement de 55 à 71 %, de 7 à 26 %, de 1 à 13 % et de 0 à 14 %. L'impact de la réactivité du ciment Portland pourra être évalué en comparant le ciment G avec les ciments C ou D par exemple. En effet, le ciment G est un ciment (ES-PM) qui contient très peu de C_3A (1 %) et peu de C_3S (55 %). L'impact du C_4AF pourra également être évalué en comparant le ciment E (ciment blanc, SB) avec les autres ciments.

Nom	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
C_3S	64	64	68	65	68	62	55	66	64	71
C_2S	15	9	8	7	18	15	26	8	13	6
C_3A	4	10	7	13	4	6	1	10	10	7
C_4AF	11	8	11	4	-	11	14	5	5	11
K_2S	2	2	-	2	-	-	-	-	-	-
M	-	-	-	-	-	3	2	3	3	1
$C\$H_2$	2	-	3	4	2	3	-	3	4	
$C\$H_{0,5}$	1	2	2	3	2	2	2	1	1	
$C\$$	-	2	-	-	1	-	-	-	-	4
$C\check{C}$	1	3	-	3	3	1	-	4	1	
CH	-	-	1	-	2	-	1	1	-	
S	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1

Tableau 11. Composition minéralogique des ciments Portland (pourcentage massique)

Le tableau 12 présente les dosages respectifs en gypse et en hemihydrate de ces ciments, obtenus par analyse DSC (*Differential Scanning Calorimetry*). Il montre que le sulfate de calcium est présent sous deux formes (gypse et hemihydrate), voire trois (avec l'anhydrite), dans des quantités variables selon les ciments. Comme ces sulfates de calcium présentent des solubilités et des vitesses de dissolution différentes, la quantité de sulfate disponible au cours du temps peut varier avec le type de CEM I utilisé. Le ciment B contient par exemple de l'anhydrite et bien moins de gypse et d'hemihydrate que le ciment C.

Nom	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
$C\$H_2$	2,4	0,0	4,1	3,5	2,5	2,9	0,2	3,3	4,1	0,1
$C\$H_{0,5}$	0,7	1,7	1,9	1,9	2,7	2,1	1,3	0,9	1,2	3,3

Tableau 12. Analyses DSC des matériaux (pourcentage massique)

Le tableau 13 indique les résultats d'analyses élémentaires obtenus en fluorescence X ainsi que les mesures de chaux libre et de l'insoluble (méthode LCPC n°48) pour chacun des ciments. La mesure de la chaux libre est effectuée par extraction à l'éthylène glycol selon la norme PT 207 CERILH de 1970. L'essai d'insoluble

consiste à dissoudre 1 g de ciment Portland dans de l'acide nitrique concentré durant 30 minutes. Le résidu obtenu (séché puis pesé) correspond normalement à la proportion de silice non combinée dans un ciment Portland.

Nom	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
Chaux libre	0,7	0,7	0,9	0,7	2,1	0,9	0,8	1,0	1,0	1,3
Insol, LCPC	0,1	0,3	0,5	0,1	0,5	0,5	0,7	1,0	0,1	
SiO ₂	20,0	19,2	19,8	19,5	22,0	20,0	21,5	19,8	19,9	20,2
Al ₂ O ₃	4,7	5,2	5,2	5,2	4,2	4,8	3,6	4,2	4,4	4,5
Fe ₂ O ₃	3,4	2,8	3,3	2,2	0,3	3,1	4,1	2,2	2,1	3,0
CaO	63,9	64,2	64,0	64,6	66,8	63,3	63,4	63,1	63,2	64,9
MgO	1,1	1,2	1,1	0,9	0,6	2,8	2,0	3,7	3,8	1,5
SO ₃	3,3	3,0	3,2	3,4	2,7	3,4	2,4	2,8	3,3	2,8
K ₂ O	1,3	1,1	0,3	1,0	0,1	0,5	0,5	0,7	0,7	0,6
Na ₂ O	0,05	0,16	0,02	0,03	0,00	0,21	0,12	0,14	0,13	0,18
P ₂ O ₅	0,42	0,19	0,15	0,17	0,06	0,24	0,30	0,16	0,38	0,15
SrO	0,01	0,08	0,02	0,10	0,15	0,13	0,15	0,02	0,02	0,2
TiO ₂	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,2	0,4	0,2	0,2	0,2
MnO	0,07	0,04	0,03	0,05	0,00	0,03	0,06	0,03	0,03	0,01
Perte à 950 °C	1,0	2,0	1,8	2,3	3,0	1,2	1,1	2,5	1,7	2,1

Tableau 13. Mesure de la chaux libre (Norme PT 207, Dosage de la chaux libre, CERILH, 1970), de l'insoluble LCPC et analyses de fluorescence X des ciments Portland (pourcentage massique).

Les oxydes de calcium (64 %) et de silicium (20 %) représentent 84 % de la masse de ces liants. Les oxydes d'aluminium (5 %), de fer (3 %), de soufre (3 %) et de magnésium (2 %) constituent près de 12 % du ciment. La perte au feu à 950 °C (2 %) correspond à de l'eau contenue dans le gypse ou l'hémihydrate ainsi qu'à du dioxyde de carbone libérée par de la calcite. La quantité de chaux libre varie peu selon le ciment Portland (de 0,7 à 1,3 %) sauf pour le ciment E (2,1 %). Le ciment blanc (ciment E) ne contient pas de fer et par conséquent, pas de C₄AF (brownmillerite), comme le montre la diffraction des rayons X (tableau 11).

L'extraction des solutions interstitielles et leurs analyses indiquent que le pH de ces solutions est proche de 13 (tableau 14). Le ciment Portland libère en moyenne 34 mmol/L de sodium et 315 mmol/L de potassium. Les ciments C et E (ciment blanc) contiennent très peu d'alcalins.

Remarque : les solutions interstitielles sont obtenues par centrifugation après 5 minutes d'hydratation d'une pâte composée de 50 g de ciment et 25 g d'eau distillée. Les solutions sont ensuite filtrées à 0,45 µm, diluées, acidifiées et analysées par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif).

Ciment	Ca	K	Na	S	pH
A	32	528	68	237	13
B	30	577	38	243	13
C	51	115	12	35	13
D	44	241	33	104	13
E	71	13	3	23	13
F	31	279	58	118	13
G	30	385	12	132	13
H	32	358	39	128	13
I	33	337	40	118	13

Tableau 14. Concentration (en mmol/L) des ions de la solution interstitielle des différents ciments et pH

Après avoir présenté les différents ciments Portland utilisés, il convient maintenant d'étudier l'autre liant hydraulique utilisé : le clinker sulfoalumineux (2.1.2.).

2.1.2. Clinker sulfoalumineux

Tout au long de cette étude, le même lot de clinker sulfoalumineux produit par le groupe Italcementi est utilisé. La déclaration environnementale (disponible sur le site internet d'Italcementi) de ce liant commercialisé sous le nom Alipre indique que sa production émet 738 kg de dioxyde de carbone équivalent par tonne de clinker, contre près de 900 kg pour un ciment Portland.

Pour la fabrication de ce clinker, la source d'aluminium (45 % du cru) utilisée provient de matériaux recyclés (figure 19). L'apport en sulfate et en calcium dans le cru provient respectivement de gypse (17 %) et de calcaire (38 %).

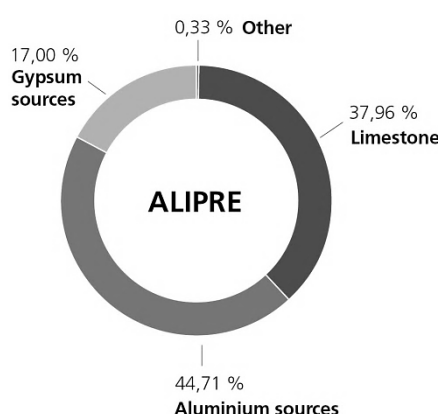


Figure 19. Composition du cru utilisé pour la fabrication du clinker sulfoalumineux (Aluminium sources : sources d'aluminium ; limestone : calcaire ; other : autre et gypsum : gypse)

Après cuisson à 1200 °C et broyage, le clinker obtenu a une masse volumique de 2,8 g/cm³ et une surface Blaine de 4120 g/cm². Cette masse volumique est un peu

plus faible que celle du ciment Portland ($3,1 \text{ g/cm}^3$), alors que la surface Blaine est comparable.

Le principal composé (64 %) présent dans ce clinker est la ye'elimite (tableau 15). La bélite (10 %), la mayenite (2 %) et l'anhydrite (4 %) correspondent aux trois autres phases mineures considérées comme réactives. Le périclase (5 %), la fluorellestadite (12 %) et le C_3FT (4 %) sont considérés comme peu réactifs ou inertes sur la durée des expériences (durant les trois premiers mois d'hydratation). La fluorellestadite a déjà été observée dans des ciments Portland (ciment blanc), dont la cuisson est réalisée avec un agent fondant contenant du fluor. Dans le ciment Portland, ce composé n'est pas réactif sur les 90 premiers jours d'hydratation (Puertas *et al.*, 1997). Près de 80 % du clinker sulfoalumineux est donc réactif, tandis que 20 % est inerte ou peu réactif.

Matériau	Ye'elimite ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)	Bélite (C_2S)	Mayenite (C_{12}A_7)	Anhydrite (CS)	Fluorellestadite ($\text{C}_{10}\text{S}_3\text{F}_2$)	Périclase (M)	C_3FT
Clinker sulfoalumineux (%)	64	10	2	4	12	5	4

Tableau 15. Composition minéralogique (pourcentage massique) du clinker sulfoalumineux utilisé obtenu par affinement Rietveld

L'analyse par fluorescence X (tableau 16) confirme que ce ciment contient majoritairement du calcium (40 %), de l'aluminium (32 %), et du soufre (14 %). La proportion de silicium est très faible (6 %) comparée à celle d'un ciment Portland (20 %).

Matériau	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	CaO	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SrO	BaO
Clinker sulfoalumineux (%)	6,2	31,5	1,2	0,5	0,2	39,7	3,9	13,9	0,4	0,7	0,1	0,4	0,1

Tableau 16. Analyses par fluorescence X du clinker sulfoalumineux (pourcentage massique)

La perte au feu à 950°C et la quantité de chaux libre sont faibles (moins de 0,5 %) (tableau 17). La présence d'une quantité non négligeable de cuivre, de zinc (0,2 - 0,1 %) ainsi que de nickel, de plomb et de chrome (0,03 - 0,06 %) s'explique par l'utilisation de matériaux recyclés comme source d'aluminium pour la production de ce clinker.

Matériau	Perte à 950°C	Chaux libre	CuO	PbO	ZnO	NiO	Cr_2O_3
Clinker sulfoalumineux (%)	0,5	0,2	0,2	0,03	0,12	0,03	0,06

Tableau 17. Analyses de fluorescence X du clinker sulfoalumineux (pourcentage massique). Mesure de la chaux libre (Norme PT 207, Dosage de la chaux libre, CERILH, 1970)

À partir de la composition déterminée par diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld, il est possible de calculer les proportions massiques

théoriques des oxydes de calcium, d'aluminium, de silicium, de soufre, de magnésium et de fer. Les valeurs obtenues sont proches de celle mesurées par analyse de fluorescence X (tableau 18). Ce faible écart (delta) de composition (moins de 2 %), résultant de la comparaison des résultats de deux techniques de caractérisation différentes, conforte incidemment la détermination de la composition minéralogique issue de l'affinement Rietveld.

CaO			Al ₂ O ₃			SiO ₂			SO ₃			MgO			Fe ₂ O ₃		
DRX	fluo	delta	DRX	fluo	delta	DRX	fluo	delta	DRX	fluo	delta	DRX	fluo	delta	DRX	fluo	delta
40,2	39,7	0,5	33,1	31,5	1,6	5,7	6,2	-0,4	13,6	13,9	-0,3	5,4	3,9	1,5	1,8	1,2	0,7

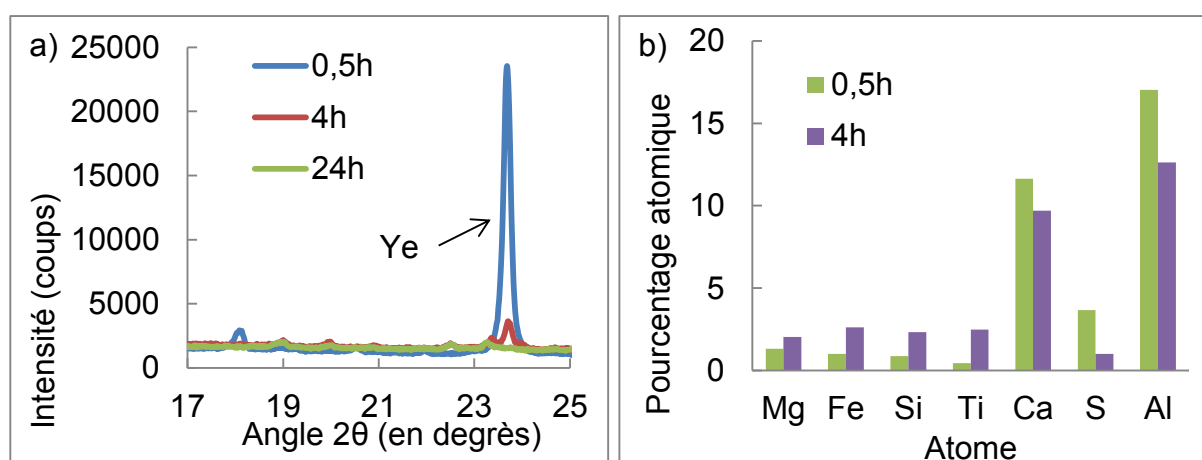
Tableau 18. Comparaison de la composition obtenue par diffraction des rayons X et par analyse de fluorescence X (pourcentage massique)

La mesure de la portion d'insolubles de ce clinker indique un résultat surprenant : près de 20 % du clinker est insoluble (tableau 19). D'autres essais après 4 heures et 24 heures dans l'acide montrent que la proportion de clinker sulfoalumineux non dissout est respectivement de 4 % et de 2 %.

	30 min	4 h	24 h
Insoluble LCPC n°1	22,1 %	3,7 %	2,1 %
Insoluble LCPC n°2	20 %	3,5 %	2,2 %
Moyenne	21 %	4 %	2 %

Tableau 19. Résultats de l'essai : « insoluble méthode LCPC » (pourcentage massique)

Une analyse par diffraction des rayons X (figure 20a) montre qu'après 30 minutes, la bélite, la mayenite, l'anhydrite et la fluoroellestadite sont dissoutes, alors que la ye'elinite (Ye) ne l'est pas entièrement. La ye'elinite est pratiquement entièrement dissoute après 4 heures. Après 4 heures et 24 heures, du C₄FT, du quartz (SiO₂), du spinel (MgAl₂O₄) et du corindon (Al₂O₃) ainsi que quelques raies non attribuées sont observés.



Figures 20. Diffraction (a) et analyse chimique (b) des insolubles

Une analyse chimique par microscopie électronique à balayage d'un amas de particules (figure 20b) montre qu'entre 30 minutes et 4 heures, la proportion d'aluminium, de soufre et de calcium diminue (dissolution de la ye'elinite), alors que les quantités relatives de magnésium, de fer, de titane et de silice augmentent.

La mesure de l'insoluble LCPC n'est donc pas adaptée à l'étude d'un ciment sulfoalumineux, puisque la ye'elinite n'est pas rapidement dissoute. Il existe par ailleurs une fraction insoluble du clinker, proche de 3 %, qui ne correspond pas à de la silice non combinée mais à un mélange de plusieurs composés.

L'analyse de la composition de la solution interstitielle (tableau 20), extraite par centrifugation 5 minutes après gâchée, montre que les concentrations en sodium et en potassium sont importantes. En comparaison avec le ciment Portland, elle est même supérieure pour le sodium (296 mmol/L contre 34 mmol/L). Le pH (11) est bien plus faible que pour un ciment Portland (~13).

Concentration mmol/L	Ca	K	Na	S	pH
Clinker sulfoalumineux	19	234	296	281	11

Tableau 20. Concentration en ions et pH de la solution interstitielle du clinker sulfoalumineux

Outre le ciment Portland et le clinker sulfoalumineux, de l'anhydrite et de la chaux sont utilisées dans cette étude (2.1.3.).

2.1.3. Anhydrite et chaux

Le clinker sulfoalumineux sélectionné pour cette étude est mélangé avec de l'anhydrite naturelle. La composition minéralogique obtenue par diffraction des rayons X et affinement Rietveld montre qu'elle contient 87 % d'anhydrite et 1 % de gypse, mais également de la dolomite (8 %) et du quartz (3 %).

L'impact de la quantité de chaux sera étudié dans le chapitre 5. L'analyse (diffraction des rayons X et affinement Rietveld) de la chaux aérienne ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sélectionnée indique qu'elle est composée de 96 % d'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et de 4 % de calcite.

Les analyses de fluorescences X (tableau 21) menées sur ces matériaux concordent avec leurs compositions respectives.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	SrO	Perte à 950 °C
Anhydrite (%)	2,7	0,8	0,3	38,4	1,8	51,6	0,2	0,2	0,2	4,3
Chaux (%)	0,6	0,2	0,1	73,3	0,6	0,3	-	-	-	25,1

Tableau 21. Analyse par fluorescence X (pourcentage massique)

L'anhydrite contient ainsi majoritairement des oxydes de calcium (38 %) et de soufre (52 %). La présence de silicium est liée au quartz (3 %), tandis que la perte au feu (4,3 %) et le magnésium (1,8 %) sont dus à la présence de dolomite (8 %). La chaux aérienne contient très peu d'impuretés. Elle est composée de près de 73 % d'oxyde de calcium et de 25 % d'eau (perte au feu), comme une chaux aérienne pure (76 % et 24 %).

La caractérisation des matériaux utilisés (ciments Portland, clinker sulfoalumineux, anhydre et chaux) conduit à décrire les formulations employées afin d'étudier les problématiques posées.

2.2. Formulations

S'agissant des formulations, les choix du pourcentage de ciment Portland (2.2.1.), d'anhydrite (2.2.2.) et de la quantité d'eau (2.2.3.) sont fondamentaux.

2.2.1. Choix du pourcentage de ciment Portland

Afin que l'impact de la composition du ciment Portland soit conséquent, il importe que sa proportion soit non négligeable car pour un mélange contenant seulement 10 % ou 20 % de ciment Portland, l'effet de la composition du ciment Portland risque d'être difficilement mesurable.

Inversement, le ciment sulfoalumineux doit donc être présent dans des proportions relativement faibles. Les essais ont donc été réalisés sur des mélanges (tableau 22) contenant 85 %, 70 % et 40 % de ciment Portland et le complément de ciment sulfoalumineux (clinker + anhydrite : 15 %, 30 % et 60 %).

Mélange	Formulation		
	85 %	70 %	40 %
Sulfoalumineux	15	30	60
Portland (CEM I)	85	70	40

Tableau 22. Proportion massique (%) de ciments Portland et sulfoalumineux (clinker + anhydrite)

Remarque : par la suite, un mélange sera désigné par son pourcentage de ciment Portland et par la référence du ciment Portland. Par exemple, l'échantillon noté 40 %-F correspond au mélange de 40 % de ciment Portland F avec 60 % de ciment sulfoalumineux. La référence de l'échantillon peut également contenir la durée d'hydratation (28 jours), le pourcentage de chaux ajoutée (1 %) ou le mode de conservation (eau, aluminium, etc.).

Dans ces formulations, le ciment Portland provient directement d'une cimenterie. Le ciment sulfoalumineux contient, quant à lui, le clinker sulfoalumineux et une source de sulfate de calcium. La quantité de sulfate de calcium à ajouter est discutée dans la section suivante (2.2.2.).

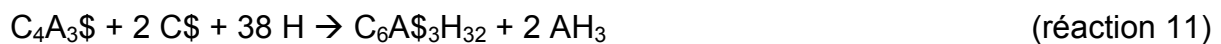
2.2.2. Choix de la quantité de sulfate de calcium

Dans un mélange de ciments sulfoalumineux et Portland, la ye'elimite (réactions 11, 12, 15 et 16) et l'aluminate tricalcique (réactions 3 et 4) sont les deux composés susceptibles de former de l'ettringite ou du monosulfoaluminate à court terme.

Hydratation de la ye'elimate

La quantité de sulfate de calcium dans le mélange est ajustée afin d'éviter la formation d'une proportion de monosulfoaluminate trop importante, en partant de l'hypothèse que la ye'elimate réagit majoritairement en absence de chaux (réaction 11).

En effet, sans un ajout direct de chaux dans les mélanges et en supposant que l'hydratation de la ye'elimate s'effectue avant celle de l'alite et de la bélite (*i.e* induisant la libération d'hydroxyde de calcium), la principale réaction d'hydratation de la ye'elimate devrait alors correspondre à celle ayant lieu en absence de portlandite.



Le rapport molaire stœchiométrique SO_3/Al_2O_3 ($\$/A$) dans le mélange de clinker sulfoalumineux et d'anhydrite naturelle doit donc être proche de 1. Le rapport massique : anhydrite / ye'elimate (de 0,45) est utilisé pour ajuster la formulation.

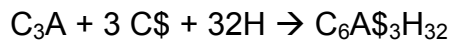
Selon la stœchiométrie de la réaction 11 et selon la composition minéralogique du clinker sulfoalumineux (section 2.1.2.) et de l'anhydrite naturelle (section 2.1.3.), la proportion massique d'anhydrite naturelle doit être de 22 %. Le mélange contient alors 49 % de ye'elimate et 22,5 % d'anhydrite provenant du clinker sulfoalumineux et de l'anhydrite naturelle.

À partir des analyses par fluorescence X, le rapport molaire $\$/A$ peut être calculé pour ces proportions (22 % d'anhydrite naturelle et 78 % de clinker sulfoalumineux). Il est de 1,15 et non exactement de 1 car le calcul à partir des proportions de ye'elimate et d'anhydrite obtenues par diffraction des rayons X ne prend pas en compte l'aluminium et le soufre présents dans les composés secondaires. Ces composés ne sont pas considérés dans la mesure où ils sont soit peu réactifs (fluorellestadite), soit présents en faible quantité (moins de 2 % de mayenite).

Hydratation de l'aluminate tricalcique

Dans un mélange de ciments sulfoalumineux et Portland, le ciment Portland contient également deux composés susceptibles de consommer de l'anhydrite : le C_3A et le C_4AF . Pour le calcul de la proportion d'anhydrite, l'hydratation de la brownmillerite n'est pas considérée car ce composé réagit lentement.

En revanche, la quantité de sulfate consommée par l'hydratation du C_3A est rapide et ne peut pas être négligée d'autant plus lorsque la quantité de ciment Portland est importante. Pour la formation d'ettringite, le rapport molaire stœchiométrique $\$/A$ doit alors être de 3 (réaction 3 rappelée ci-dessous). À partir de cette réaction, le rapport de la masse d'anhydrite sur la masse de C_3A est proche de 1,5.



(réaction 3)

Dans les ciments Portland utilisés, la quantité moyenne d'oxyde de soufre est de 3 %, ce qui équivaut à 5 % d'anhydrite (C\$). Ces ciments contiennent également en moyenne 7 % de C₃A (tableau 11). Le rapport de la masse d'anhydrite équivalente sur la masse de C₃A est donc de 0,77.

Afin de compenser le déficit en sulfate de calcium du ciment Portland, il est nécessaire d'ajouter de l'anhydrite pour que le rapport massique : Anhydrite / C₃A soit de 1,5. Il faut ainsi mélanger 95 % de ciment Portland avec 5 % d'anhydrite naturelle. Le rapport molaire \$/A est alors de 1,6 et non de 3 car l'aluminium contenu dans le C₄AF n'est pas pris en compte.

Mélanges

Le ciment sulfoalumineux (clinker et anhydrite) est donc le mélange du clinker sulfoalumineux et de la quantité d'anhydrite nécessaire à l'hydratation de la ye'elinite d'une part et du C₃A d'autre part. La composition de ces mélanges est décrite par la ligne rouge dans le diagramme ternaire ci-dessous (figure 21). Les liants dont la composition est située sur cette ligne devraient essentiellement contenir de l'ettringite.

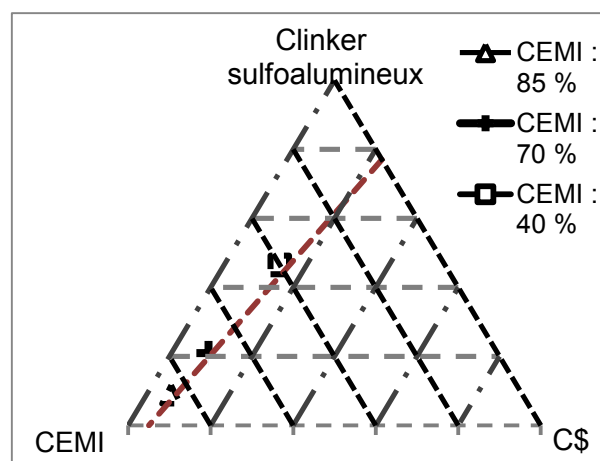


Figure 21. Proportion de CEM I, de clinker sulfoalumineux et d'anhydrite (C\$)

En considérant les réactions 3 et 12, les proportions d'anhydrite retenues dans les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland pour les trois formulations étudiées (85 %, 70 %, 40 %) sont respectivement de 6 %, 9 % et 13,5 %. Le tableau 23 récapitule les proportions des constituants de chaque formulation, en pourcentages de la composition totale.

Ciments	Constituants	Formulations					
Sulfoalumineux	Clinker	9 %	15 %	21 %	30 %	46,5 %	60 %
	Anhydrite	6 %		9 %		13,5 %	
Portland	CEM I	85 %		70 %		40 %	

Tableau 23. Proportions des constituants dans les différentes formulations (pourcentage massique)

Avec cette approche, le rapport molaire $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ de ces trois formulations est supérieur à 1. Il est proche de 1,1 pour la formulation contenant 40 % de ciment Portland et proche de 1,3 pour la formulation à 85 % (pourcentage de C_3A plus élevé dans ce cas).

Cependant, cette démarche ne prend pas en compte la présence de chaux (réaction 15) ou l'hydratation du C_4AF (réaction 5), ce qui pourrait conduire à un déficit en sulfate ainsi qu'à la formation d'une faible proportion de monosulfoaluminate. Ces réactions ont été jugées secondaires à ce stade, l'étude réalisée devant également apporter une réponse sur ce point.

Ces formulations (85 %, 70 % et 40 %) contiennent respectivement près de 6 %, 13 % et 30 % de ye'elimite, ce qui correspond pour les deux premières (85 % et 70 %) à la proportion de ye'elimite présente dans un ciment de type K. Pour la formulation à 40 %, la proportion de ye'elimite (30 %) est proche de celle d'un ciment sulfoalumineux bélitique.

Après avoir déterminé les proportions de ciment Portland et d'anhydrite, il reste à choisir la quantité d'eau (2.2.3.).

2.2.3. Choix de la proportion d'eau

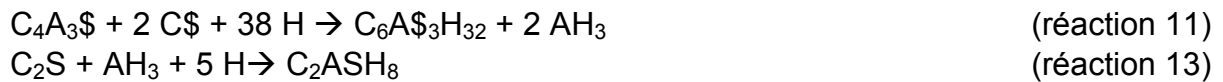
Les pâtes et les mortiers utilisés sont réalisés avec un rapport massique : eau sur ciment de 0,5 car celui-ci permet l'hydratation théorique de la majeure partie des mélanges étudiés.

Ce résultat provient de calculs basés sur l'hydratation, supposée indépendante, de l'alite, de la bélite, de la ye'elimite et de l'aluminate tricalcique :

- l'hydratation du ciment Portland (contenant en moyenne 65 % de C_3S , 13 % de C_2S et 7 % de C_3A) est considérée comme se réaliser selon les réactions 1, 2 et 3 :



- l'hydratation du ciment sulfoalumineux se manifeste schématiquement suivant les réactions 12 et 14 :



En tenant compte des proportions des différents constituants et des réactions précédentes, on calcule que les trois formulations étudiées (85 %, 70 % et 40 % de ciment Portland) nécessitent respectivement des rapports E/C de 0,34, 0,38 et 0,48 pour s'hydrater. Le rapport E/C constant de 0,5 satisfait alors l'hydratation des constituants de chaque mélange et permet d'avoir le même référentiel pour comparer les résistances. De plus, tous les mélanges (pâtes et mortiers) peuvent être mis en œuvre avec ce rapport E/C, sans recourir à des adjuvants, même si les consistances obtenues étaient différentes.

Ce simple raisonnement, basé sur cinq réactions, est confirmé par la modélisation de l'hydratation complète de ces mélanges (3.1.).

2.2.4. Bilan

La quantité d'eau et de sulfate de calcium est choisie de telle sorte que :

- la quantité d'anhydrite dans les ciments sulfoalumineux conduise à un rapport $\text{SO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ supérieur à 1,
- la quantité d'eau (rapport E/C de 0,5) permette l'hydratation des principales phases.

Ce choix basé sur la littérature existante n'est pas idéal car il ne tient pas compte des réactions secondaires et des interactions entre les ciments sulfoalumineux et Portland (C_4AF , conversion de l'ettringite, présence de chaux libre, etc.). De plus, il est basé sur la composition moyenne des ciments utilisés et ne tient pas compte de la composition et des propriétés particulières de chaque ciment Portland (gypse, C_3A , surface Blaine, etc.).

Ces proportions sont cependant conformes à la pratique industrielle du partenaire qui a obtenu pour des liants similaires de bonnes performances, tant sur les plans mécanique, rhéologique que dimensionnel.

Les liants ainsi formulés permettent d'étudier les paramètres identifiés précédemment, à savoir :

- l'impact du pourcentage de ciment Portland,
- l'impact de l'origine du ciment Portland (*i.e.* composition minéralogique, finesse).

Par la suite, les réactions propres à chaque formulation pourront être mieux appréhendées. De même, la quantité de sulfate de calcium et le rapport E/C pourront être optimisés, si nécessaire.

Pour les ciments Portland, l'optimisation de la quantité de sulfate de calcium est actuellement effectuée usine par usine et le choix du rapport E/C varie pour chaque application. À terme, il devra en être de même pour les mélanges à base de ciments Portland et sulfoalumineux. Dans ces liants, la quantité de sulfate de calcium devra être également adaptée au cas par cas, en tenant compte des proportions des deux ciments, de leur composition et des applications visées.

2.3. Essais sur mortiers

Les résistances et la stabilité dimensionnelle d'un liant hydraulique sont classiquement évaluées sur mortiers (norme EN NF 196-1). Ces mortiers sont constitués d'eau, de ciment et d'un sable standard dans les proportions massiques : 1 - 2 - 6. Pour l'ensemble des essais réalisés, le programme de malaxage utilisé est celui défini par la norme EN NF 196-1.

Ces mortiers sont utilisés pour l'étude de la résistance (2.3.1.), de la stabilité dimensionnelle (2.3.2.) et de la perméabilité (2.3.4.).

2.3.1. Résistances

La fabrication des mortiers (figure 22) nécessite l'utilisation de 1350 g de sable normalisé, 450 g de ciment, 225 g d'eau distillée ainsi que d'un moule permettant la fabrication de trois éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$.



Figure 22. Bol, sable normalisé, moule de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et eau distillée utilisés pour la fabrication des mortiers normalisés

Le liant hydraulique étant constitué de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux, les mélanges sont préalablement homogénéisés à l'aide d'un mélangeur (turbula®) pendant 5 minutes. La salle de fabrication des mortiers ayant une humidité relative de $40 \pm 10 \%$ et une température de $20 \pm 5 \text{ °C}$, les ciments, le sable, l'eau distillée et les moules sont conservés au préalable dans une étuve à 20 °C .

Après malaxage, le mortier est mis en place en deux fois dans le moule. Après chaque ajout, une table à chocs permet de tasser le mortier (1 coup toutes les secondes pendant 60 secondes).

Après avoir arasé la surface, les moules sont conservés à 20 °C dans des sacs plastiques fermés. La vitesse de durcissement étant accélérée par la présence de ciment sulfoalumineux, des formulations (70 % et 40 %) sont démoulées (tableau 24) avant l'échéance classique de 24 heures définie par la norme EN NF 196-1. Les éprouvettes contenant 70 % de ciment Portland peuvent être démoulées à 6 heures mais leur immersion dans l'eau induit l'apparition de fissures à la surface des éprouvettes. Celles-ci n'affectent pas les résistances à 1 jour mais il est préférable

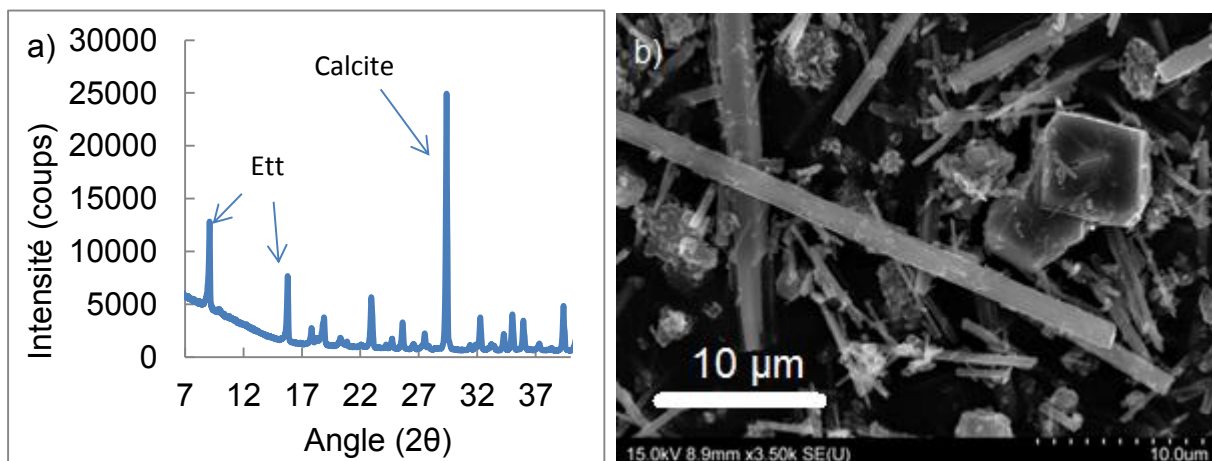
d'éviter leur immersion trop précoce. Ces éprouvettes sont donc démoulées à 6 heures puis conservées dans un sac plastique fermé de 6 heures à 24 heures, avant d'être immergées dans l'eau.

	85 %	70 %	40 %
Conservation dans le moule à 20 °C dans un sac	Avant 24 h	Avant 6 h	Avant 4 h
Conservation dans un sac à 20 °C	/	De 6 h à 24 h	/
Immersion dans l'eau à 20 °C	Après 24 h	Après 24 h	Après 4 h

Tableau 24. Conditions de conservation des mortiers

À 24 heures (85 % et 70 %) et à 4 heures (40 %) d'hydratation, les éprouvettes sont conservées dans l'eau à 20 °C, jusqu'aux échéances des essais mécaniques qui sont réalisés à 1, 3, 7, 28 et 91 jours. Pour la formulation à 40 %, des essais de résistance sont également réalisés à 6 heures d'hydratation.

Les éprouvettes conservées dans l'eau présentent un « gel » à leur surface qui apparaît entre 3 et 7 jours après gâchage. Par la suite, une fine pellicule blanche se forme à la surface des échantillons. On note également la formation d'un dépôt blanc dans le bac de conservation. Des essais sur le dépôt et le gel par diffraction des rayons X ont permis d'identifier leur nature : le dépôt est composé de calcite et d'ettringite (figure 23a). Les cristaux d'ettringite sont longs de plusieurs dizaines de micromètres (figure 23b). Les analyses chimiques de ces cristaux effectuées au cours d'observations faites au MEB (analyse EDX) confirment les résultats précédents.

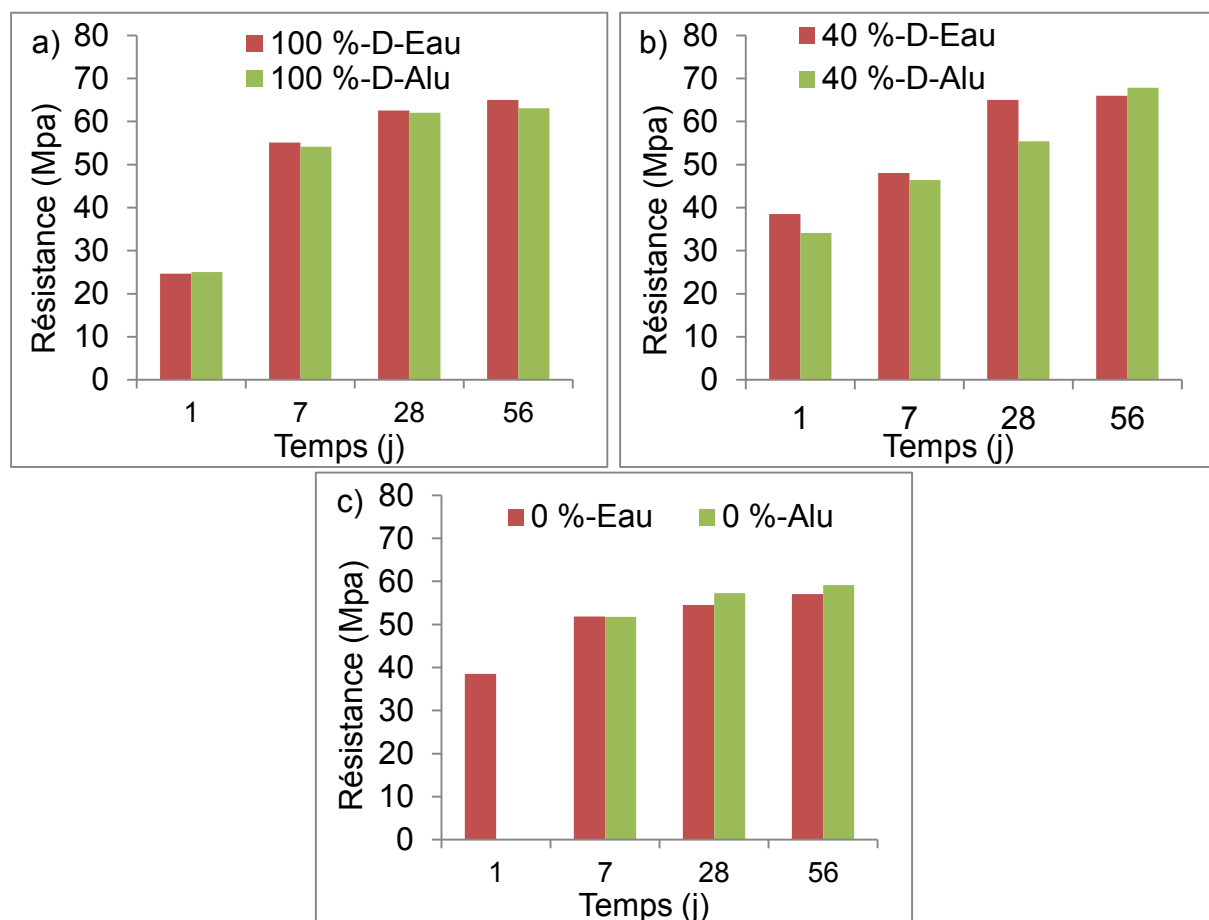


Figures 23. Analyses par diffraction des rayons X (a) et microscopie électronique à balayage du dépôt (b)

Le gel provient vraisemblablement de la lixiviation des ions contenus dans les mortiers (milieu fortement basique et concentré en calcium, aluminium, etc.) qui migrent vers l'interface entre l'échantillon et l'eau de conservation puisque celle-ci contient peu d'ions. La formation d'une pellicule à la surface d'échantillons conservés dans l'eau a déjà été observée et expliquée par la solubilité importante de l'ettringite

(Zhang, 2000). Ce dépôt affecte les performances de la surface des échantillons notamment lorsque les échantillons sont conservés à 55 °C ou 85 °C.

Des essais complémentaires (figures 24) réalisés à 1, 7, 28 et 56 jours pour des éprouvettes conservées dans l'eau et d'autres emballées dans de l'aluminium montrent que la lixiviation n'a pas d'impact significatif sur les résistances des mortiers sur la période étudiée (sauf peut-être à 28 jours pour le mélange à 40 %). Ces essais sont réalisés sur un ciment Portland CEM I (ciment D, figure 24a), un mélange contenant 40 % de ce ciment Portland et 60 % de ciment sulfoalumineux (figure 24b) et un ciment sulfoalumineux (contenant 22,5 % d'anhydrite, figure 24c).



Figures 24. Résistance à la compression à 1, 7, 28 et 56 jours d'hydratation pour le ciment D (a), le mélange (b) des deux ciments (40 % de CEM I) et le ciment sulfoalumineux (c)

Des essais à plus long terme, à température plus élevée, avec un renouvellement quotidien de l'eau de conservation mériteraient d'être effectués pour évaluer l'effet de la lixiviation sur les performances du ciment sulfoalumineux et les mélanges avec le ciment Portland. Ils n'ont pas pu être menés dans le cadre de cette étude.

Les mortiers réalisés à partir du mélange dosé à 40 % font prise bien plus rapidement que ceux à 85 % ou 70 % : leur mise en œuvre doit être faite dans les 30 minutes qui suivent le gâchage. Ces mortiers sont également plus fermes.

Les essais mécaniques sont effectués en flexion trois points et en compression (figures 25) à l'aide d'une presse hydraulique. Les trois éprouvettes sont tout d'abord cassées en flexion avec une vitesse de mise en charge de 0,05 MPa/s, puis les 6 demi-éprouvettes sont cassées en compression avec vitesse de mise en charge de 0,5 MPa/s en compression.

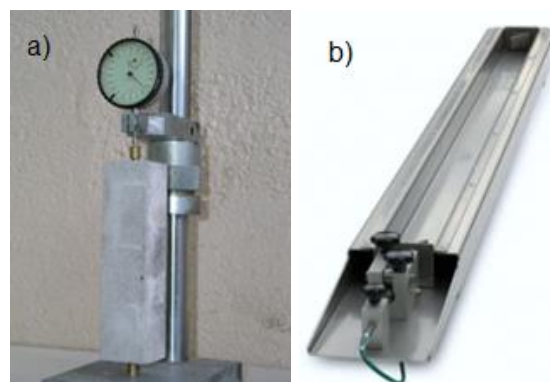


Figures 25. Presse pour mesurer la résistance en flexion (a) et en compression (b)

Outre la résistance, la stabilité dimensionnelle (2.3.2.) de ces matériaux est évaluée sur mortiers.

2.3.2. Stabilité dimensionnelle

Les éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ destinées aux essais mécaniques à l'échéance de 91 jours sont équipées à leurs extrémités de plots en laiton permettant la mesure des variations dimensionnelles. À chaque mesure de dimension, les éprouvettes sont pesées. La première mesure de longueur est effectuée lors du démoulage (tableau 24), puis régulièrement pendant 3 mois à l'aide d'un comparateur (figure 26a).



Figures 26. Comparateur (a) et banc de retrait (b) utilisés pour la mesure des variations dimensionnelles

Des essais complémentaires sont également réalisés sur des éprouvettes conservées emballées dans un film adhésif étanche en aluminium ou placées dans une pièce à 50 % d'humidité relative et 20 °C afin de mesurer le retrait endogène

(dans le film d'aluminium) et le retrait total dans l'air (exogène + endogène + chimique).

Par ailleurs, la vitesse de prise du ciment sulfoalumineux étant particulièrement rapide et les variations dimensionnelles précoces étant difficiles à mesurer, des mesures dimensionnelles ont été également réalisées à l'aide d'un banc de retrait (figure 26b). Les dimensions d'une éprouvette de mortier d'environ 400 mm de long sont mesurées en continu sur mortiers frais, seulement quelques minutes après gâchage. 2,5 kg de mortier sont préparés pour ce test réalisé dans une pièce à 20 °C où l'humidité est maintenue à 50 % d'humidité relative. D'autres essais ont été réalisés avec l'échantillon recouvert par un film plastique permettant de s'affranchir des retraits exogène et plastique.

Des mortiers permettent également d'évaluer la perméabilité à l'air des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (2.3.3.).

2.3.3. Perméabilité

Les matériaux cimentaires contiennent des pores de taille diverses allant du nanomètre (nanoporosité) au millimètre (macroporosité). Lorsque ces pores sont reliés entre eux (porosité connectées), des fluides peuvent circuler dans ce réseau. La perméabilité (notée K en m^2) correspond à la capacité d'un fluide (air, eau, azote, etc.) à traverser le matériau poreux. C'est une caractéristique importante pour la durabilité des matériaux car plus un ouvrage est perméable, plus les agents agressifs (gaz carbonique, sulfate, chlorure) pourront diffuser dans le matériau et ainsi nuire aux performances des bétons (corrosion des armatures, carbonatation, attaque sulfatique externe, etc.).

Des mesures de perméabilité à l'air sont effectuées sur des mortiers contenant différentes proportions de ciment sulfoalumineux (de 0 % à 100 %). Afin de remplir complètement le moule, le mortier est réalisé avec 250 g d'eau, 500 g de ciment et 1500 g de sable. Il est ensuite placé en deux fois dans un moule cylindrique (environ 15 cm de diamètre et 5 cm de hauteur) et tassé deux fois à l'aide d'une table à chocs (1 coup par seconde durant 60 secondes) après chaque remplissage.

La perméabilité aux gaz dépend fortement de la saturation en eau (figure 27) : si l'échantillon est saturé, les pores sont comblés par de l'eau, ce qui rend la perméabilité très faible voire nulle (Kameche *et al.*, 2012).

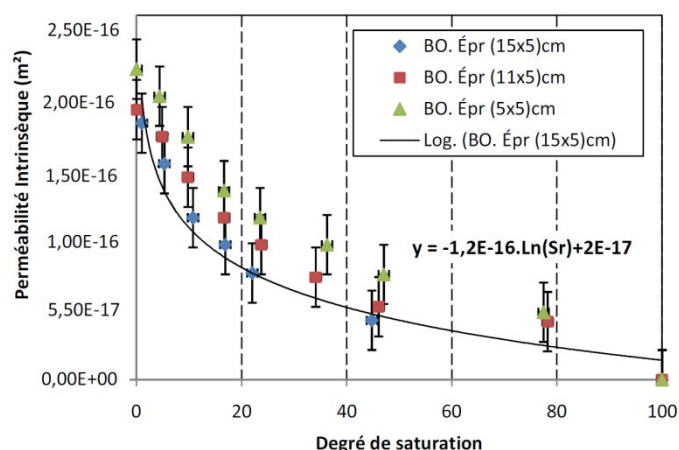


Figure 27. Perméabilité en fonction du degré de saturation et pour des échantillons de trois diamètres différents (Kameche et al., 2012)

En fonction du degré de saturation de l'échantillon, la perméabilité peut être multipliée par dix. La valeur d'une perméabilité n'est donc pertinente qu'à la condition de connaître l'état de saturation de l'échantillon.

Afin de connaître ce degré, l'échantillon est tout d'abord saturé en eau en l'immergeant dans l'eau à l'intérieur d'un dessiccateur maintenu sous vide pendant plusieurs jours (5 jours), ce qui permet de connaître la masse de l'échantillon saturée. Une pesée hydrostatique permet alors de déterminer le volume de l'éprouvette et de calculer ainsi la masse volumique (équation 1) :

$$\text{Masse volumique} = \frac{\text{Masse}_{\text{saturée}}}{\text{Volume}_{\text{saturé}}} = \frac{\text{Masse}_{\text{saturée}}}{\frac{\text{Masse}_{\text{saturée}} - \text{Masse}_{\text{dans l'eau}}}{\text{Masse volumique de l'eau}}} \quad (\text{équation 1})$$

La masse de l'échantillon sec, après stabilisation de celle-ci dans une étuve à 100 °C, permet de calculer la proportion d'eau contenue dans la porosité connectée du mortier (équation 2).

$$\text{Porosité}_{\text{connectée}} = \frac{\text{Volume}_{\text{eau dans la porosité}}}{\text{Volume}_{\text{échantillon}}} = \frac{\frac{\text{Masse}_{\text{saturée}} - \text{Masse}_{100\text{ °C}}}{\text{Masse volumique de l'eau}}}{\frac{\text{Masse}_{\text{saturée}} - \text{Masse}_{\text{dans l'eau}}}{\text{Masse volumique de l'eau}}} \quad (\text{équation 2})$$

Si la perméabilité est déterminée dans des conditions de séchage différentes (durée dans l'étuve ou température de l'étuve inférieure à 100 °C), la masse de l'échantillon permet de calculer le degré de saturation pour lequel la perméabilité est mesurée (équation 3).

$$\text{Degré de saturation} = 100 \cdot \frac{\text{Masse}}{\text{Masse}_{\text{saturée}} - \text{Masse}_{100\text{ °C}}} \quad (\text{équation 3})$$

Afin de préparer des échantillons saturés en eau, le protocole expérimental est fondamental (Carcassès *et al.*, 2002). Le protocole suivant est adopté lors des essais (tableau 25) :

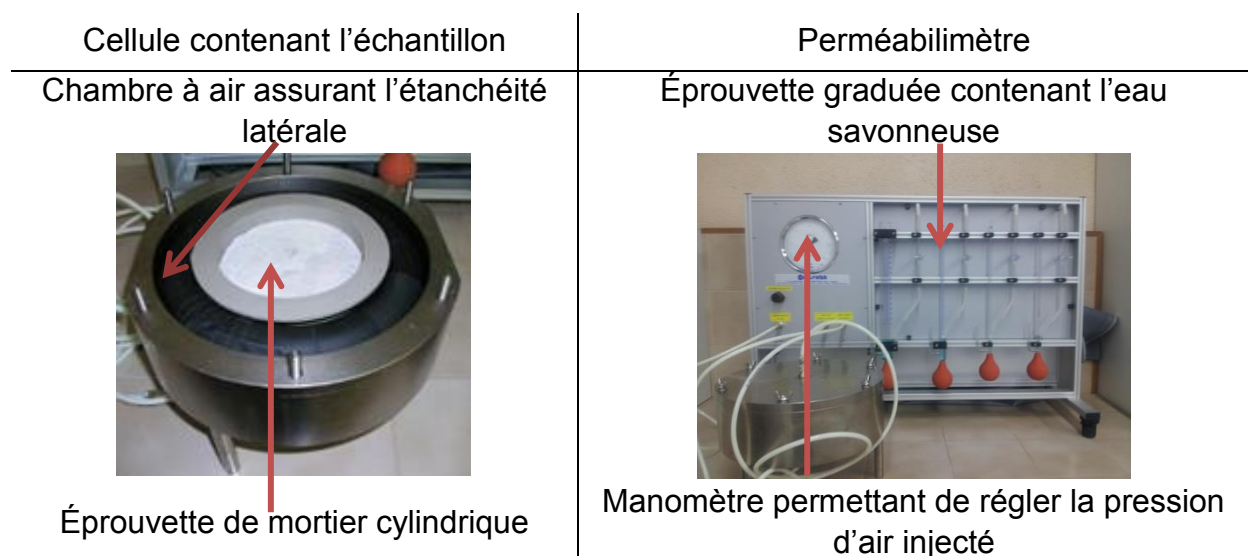
Jours	Condition de fabrication et de cure
0	Gâchée et mise en place dans un film d'aluminium à 4 h (40 et 0 %) et à 6 h (70 %)
1	Mise en place dans un film d'aluminium à 24 h (100 % et 85 %)
23	Éprouvettes rodées à 4,5 cm d'épaisseur puis immergées dans l'eau sous vide
28	Masse saturée + pesée hydrostatique

Tableau 25. Conditions de cure des mortiers pour la mesure de la perméabilité

Une fois les échantillons saturés en eau, ils sont placés en étuve à 60 °C, 80 °C ou 100 °C pendant 15 jours. Après séchage, ils sont conservés 24 heures dans un dessiccateur à 20 °C afin de leur permettre de revenir à température ambiante. Des essais sont aussi effectués avec des échantillons séchés en enceinte climatique à 20 °C et 30 % d'humidité relative pendant 1 mois. L'utilisation de ces différents modes de séchage permet de mesurer la perméabilité pour plusieurs degrés de saturation.

Remarque : de plus, il est important de mesurer la perméabilité et la perte de masse à 60 °C et 80 °C car à 100 °C, les hydrates (CSH, ettringite et AFm) peuvent être en partie déshydratés voire dégradés.

Afin d'étudier la perméabilité d'un béton, on utilise un perméabilimètre de type Cembureau (figures 28).



Figures 28. Perméabilimètre de type Cembureau

L'essai consiste à soumettre une éprouvette cylindrique (environ 15 cm de diamètre et 5 cm de hauteur) à un flux d'air, d'azote ou d'oxygène. L'éprouvette est placée dans une cellule permettant l'étanchéité latérale de l'échantillon à l'aide d'une

chambre à air gonflée à 7 bars. L'air passant à travers l'échantillon est dirigé sur différentes éprouvettes graduées surmontant une ampoule remplie d'une solution d'eau savonneuse. Lorsque que le gaz passe à travers la solution d'eau savonneuse, une bulle est formée et remonte dans l'éprouvette graduée. Le temps (mesuré à l'aide d'un chronomètre) que la bulle met pour parcourir le volume de l'éprouvette graduée permet de calculer le débit volumique de gaz à travers l'échantillon.

La loi de Darcy (équation 4) permet de calculer la perméabilité d'un matériau poreux à partir de ce débit. Cette loi relie la vitesse (v en m/s) à laquelle le fluide traverse un matériau poreux à la perméabilité (K en m^2), à la viscosité dynamique du fluide (μ en kg/m/s), à la pression (P en kg/m/s²), à la masse volumique du fluide (ρ en kg/m³) ainsi qu'à l'accélération de pesanteur ($\vec{g}$ en m/s²) :

$$\overrightarrow{v} = \frac{\bar{K}}{\mu} (\overrightarrow{\nabla}P - \rho\vec{g}) \quad (\text{équation 4})$$

En considérant le gaz comme parfait et le flux unidirectionnel ainsi qu'en négligeant les effets de pesanteur, la perméabilité (équation 5) peut être déduite de la mesure du débit (Q en m³/s) :

$$K = \frac{2}{A} \frac{\mu}{P} \frac{L}{(P_{\text{entrée}}^2 - P_{\text{sortie}}^2)} \quad (\text{équation 5})$$

P et P_{sortie} correspondent à la pression atmosphérique (kg/m/s²). A et L correspondent respectivement à la surface de l'échantillon (m²) et à son épaisseur (m). La pression d'entrée ($P_{\text{entrée}}$) peut être choisie sur le perméabilimètre. Des mesures sont effectuées pour quatre pressions d'entrée différentes choisies de manière à ce que les débits soient mesurables avec l'appareil.

Il est important d'effectuer plusieurs mesures de perméabilité car celle-ci varie en fonction de la pression d'entrée du fluide. Plus la pression augmente, plus la perméabilité diminue. La perméabilité mesurée à une pression est alors appelé perméabilité apparente. Elle ne permet donc pas de caractériser à elle seule le matériau.

Le matériau est caractérisé par la perméabilité intrinsèque, qui est une constante déduite de la mesure de la perméabilité apparente (équation 6). La perméabilité intrinsèque d'un liant obtenu à partir d'un gaz correspond à la perméabilité du mortier mesurée à l'aide d'éthanol (Loosveldt *et al.*, 2002).

$$K_{\text{app}} = K_{\text{int}} \left(1 + \frac{P_m}{P} \right) \quad (\text{équation 6})$$

Avec : K_{app} : perméabilité à une pression donnée
 K_{int} : perméabilité intrinsèque
 P_m : constante de Klinkenberg

$$P : \text{pression moyenne} : P_m = \frac{P_{\text{entrée}} - P_{\text{sortie}}}{2}$$

L'étude des mortiers permet de caractériser les propriétés physiques (résistance, stabilité dimensionnelle, perméabilité) des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland, tandis les mécanismes d'hydratation de ces liants sont étudiés au moyen d'essais sur pâtes de ciments.

2.4. Essais sur pâtes

Les pâtes utilisées sont issues du mélange d'eau et de ciment dans un rapport massique de 0,5, sans adjuvant. Elles sont malaxées mécaniquement durant 3 minutes (figure 29).



Figure 29. Eau distillée, ciment et rotor utilisés pour la fabrication des pâtes de ciment

Ces pâtes permettent d'étudier les flux de chaleur (2.3.1.) ainsi que la composition par analyse thermique (2.3.2.) et diffraction des rayons X (2.3.3). L'analyse semi-quantitative (2.3.4.) de la composition de la pâte est complétée par microscopie électronique (2.2.5.) et résonance magnétique nucléaire (2.2.6.). Les pâtes de ciment sont également utilisées pour l'analyse de la solution interstitielle obtenue par extraction et analyse chimique (2.2.7.).

2.4.1. Flux de chaleur

Les réactions chimiques se produisant lors de l'hydratation du ciment sont exothermiques (chaleur dégagée). La quantité de chaleur dégagée fournit ainsi des renseignements sur la vitesse et l'intensité des réactions. Deux types de calorimètres peuvent être utilisés : un calorimètre isotherme ou un calorimètre semi-adiabatique.

Les essais avec un calorimètre isotherme (TAM air) sont conduits durant 5 jours. Pour ce faire, 3 g de ciment anhydre sont placés dans un pilulier en verre, lui-même inséré dans une cellule de mesure. Une autre cellule comprend en parallèle une référence contenant 3 g de sable et 1,5 g d'eau.

Après une mesure de plus de 12 heures de la ligne de base qui correspond à la stabilisation thermique de l'appareil, l'eau de gâchage (1,5 g) est ajoutée à l'aide d'une seringue directement dans la cellule contenant le ciment à l'intérieur du calorimètre. Une agitation à l'aide d'une pôle durant 3 minutes permet l'homogénéisation du mélange. Afin de compenser le flux de chaleur dégagé par l'hydratation, le calorimètre refroidit la cellule de mesure. La puissance fournie par l'appareil pour maintenir la référence et la cellule de mesure à la même température permet de déduire le flux de chaleur dégagée par les réactions chimiques. Le flux est

ensuite ramené à une valeur obtenue par gramme de ciment anhydre (division par 3). La chaleur cumulée correspond à la somme des flux au cours du temps (J/g).

La chaleur libérée par l'hydratation peut également être mesurée sur mortiers à l'aide d'un calorimètre semi-adiabatique (calorimètre de Langavant). Après gâchage, un mortier est placé dans une cellule de mesure (vase Dewar). Ces essais consistent à mesurer la température du mortier au cours de son hydratation et à le comparer à une référence à 20 °C. La chaleur dégagée aux cours du temps est calculée à partir de la température du mortier, de la capacité thermique de l'éprouvette et du mortier, ainsi que du coefficient thermique de déperdition de l'appareil.

La calorimétrie permet d'étudier la vitesse à laquelle les réactions chimiques ont lieu ainsi que leur intensité mais ne permet pas l'identification des hydrates formés, ce qui sera réalisé dans les chapitres suivants, notamment à l'aide d'analyses thermogravimétriques (2.4.2.).

2.4.2. Analyse thermogravimétrique

L'Analyse ThermoGravimétrique (ATG) couplée à l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) permet de mesurer les différences de masse (ATG) et de température (ATD) d'un échantillon par rapport à une référence lors d'une montée en température.

Les variations de masse et de température sont des caractéristiques de processus chimique tel que la décarbonatation de la calcite qui libère du dioxyde de carbone à près de 750 °C (44 % de perte de masse endothermique). Une mesure en ATG-ATD permet ainsi l'identification et la quantification de certains composés, notamment des phases hydratées rapidement instables avec l'augmentation de la température.

L'échantillon à analyser est placé dans un creuset en platine à côté d'un autre creuset vide servant de référence. Les deux creusets sont disposés sur un support équipé de thermocouples mesurant leurs températures respectives. Le support est relié à une canne elle-même reliée à un fléau avec contrepoids. La mesure de la variation de masse au cours de l'expérience (quelques milligrammes) est possible grâce à un faisceau laser au niveau du fléau. Lorsque la masse varie, le fléau bouge et occulte une partie du faisceau, dont l'intensité diminue. La mesure de cette intensité durant l'expérience permet de déterminer indirectement la variation de masse.

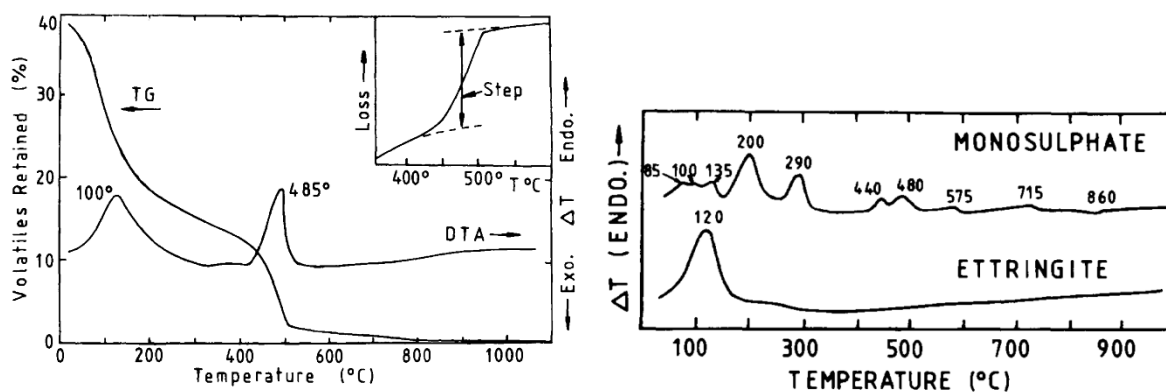
La vitesse de montée en température durant l'essai est un paramètre très important. Une vitesse trop rapide limite la précision de la mesure et l'identification des hydrates, alors qu'une vitesse trop lente augmente le temps d'analyse. Pour les essais, les échantillons sont chauffés de 20 °C à 1000 °C à une vitesse de 10 °C/min sous un flux d'air à 1 bar (durée de la mesure : 2 heures et 30 minutes). Le retour à température ambiante a lieu à 20 °C/min.

Pour les échantillons hydratés, ces analyses sont effectuées sur des poudres tamisées à 80 μm après broyage de la pâte de ciment. Les essais ont été réalisés sur 115 mg de poudre au CTG et 42 mg au laboratoire universitaire. Avant l'analyse des résultats, la mesure d'un essai à « blanc » (sans poudre) est soustraite aux variations mesurées (avec poudres), afin de prendre en compte l'influence de la poussée d'Archimède.

Sur les ciments hydratés, les pertes de masse s'expliquent par l'évaporation d'eau contenue dans les hydrates à des températures inférieures à 550 $^{\circ}\text{C}$. Pour des températures supérieures, les pertes sont majoritairement liées au dioxyde de carbone contenu dans les composés carbonatés tels que la calcite.

La température à laquelle la perte se produit donne des informations sur la nature de la phase alors que la quantité d'eau ou de dioxyde de carbone perdue indique la quantité de cette phase. Comme expliqué dans le premier chapitre, l'hydratation des silicates de calcium (C_3S et C_2S) conduit à la formation de portlandite et de CSH, dont les pertes de masses (figure 30a) ont respectivement lieu à 485 $^{\circ}\text{C}$ et à partir de 100 $^{\circ}\text{C}$ (Taylor, 1997).

Les aluminates (C_3A et C_4AF) forment de l'ettringite et du monosulfoaluminate (figure 30b), dont les pertes en eau ont principalement lieu à 120 $^{\circ}\text{C}$ (ettringite), à 200 $^{\circ}\text{C}$ (monosulfoaluminate) et 290 $^{\circ}\text{C}$ (monosulfoaluminate) (Taylor, 1997).



Figures 30. Analyses DTA et TG (10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) des produits d'hydratation du C_3S (a) et analyse DTA du monosulfoaluminate et de l'ettringite (b) (Taylor, 1997)

Le signal DTG des phases alumineuses (hydrogrenat, gibbsite) est connu à la suite de l'étude de l'hydratation des ciments alumineux (CAC) (Hewlett, 2003). La gibbsite perd de l'eau à près de 280 $^{\circ}\text{C}$ et l'hydrogrenat à 310 $^{\circ}\text{C}$.

Cependant, un ciment hydraté est constitué d'un mélange de composés qui présentent fréquemment des pertes de masse contenues sur des plages de température similaires. Il est donc difficile de quantifier les hydrates par ATG. En revanche, la portlandite est par exemple facilement quantifiable car c'est le seul composé ayant une perte de masse entre 420 et 520 $^{\circ}\text{C}$.

Les analyses ATG sont toujours réalisées en parallèle de la diffraction des rayons X sur poudre (2.4.3.).

2.4.3. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature des hydrates cristallisés qui sont formés durant l'hydratation et aussi d'étudier la cinétique de dissolution du ciment. Ces composés peuvent être quantifiés en utilisant l'analyse Rietveld (2.2.4.). La diffraction des rayons X peut être effectuée sur poudre (après broyage) ou directement sur la pâte de ciment (DRX *in situ*).

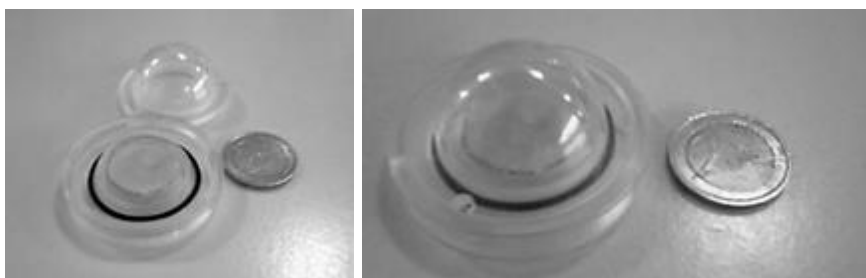
Pour les essais sur poudre, les échéances choisies sont les mêmes que pour les essais mécaniques sur mortiers (1, 3, 7, 28 et 91 jours). Les tests sont effectués à partir de pâtes de ciments issues du mélange de 10 g de liants et de 5 g d'eau (rapport E/C = 0,5). Les diffractogrammes effectués sont réalisés sur poudre directement après broyage de la pâte de ciment et tamisage à 80 µm.

Remarque : pour quelques essais complémentaires réalisés à 2 heures d'hydratation ou avec un rapport E/C de 1, l'hydratation est arrêtée en éliminant l'eau à l'aide d'isopropanol et d'éther diéthylique. Après un broyage grossier, l'isopropanol est ajouté et mélangé avec la pâte de ciment. Après filtration sur Büchner, la pâte est rincée trois fois avec l'éther diéthylique. À la suite d'un séchage de 30 minutes à 40 °C, la poudre est broyée finement et tamisée à 80 µm. Lorsque la gâchée est réalisée avec un rapport E/C de 1, le mélange est maintenu sous agitation mécanique durant 2 heures afin d'éviter la ségrégation.

Les analyses sont effectuées sur deux appareils Xpert pro Philips Panalytical utilisant les radiations du cuivre sans monochromateur, l'un au CTG, l'autre au laboratoire universitaire. Les analyses sont effectuées de 4° à 75° exprimés en 2θ en 30 minutes au CTG et de 3 à 75° exprimés en 2θ en 25 minutes à l'Université de Lorraine.

En complément des mesures réalisées ponctuellement à des échéances données, des mesures en continu sont effectuées (1 cliché toutes les heures) afin de suivre l'hydratation des mélanges durant les premières heures. Des diffractogrammes sont alors effectués directement sur des pâtes de ciment placées sous le faisceau de rayons X.

Pour réaliser ces expériences, un porte-échantillon recouvert d'un couvercle hermétique en plastique est utilisé (figures 31). Après gâchage, la pâte est placée et arasée au centre du porte-échantillon. Une fois le couvercle fermé, le porte-échantillon est placé dans le diffractomètre.



Figures 31. Dispositif expérimental pour la DRX in situ

Les diffractogrammes sont effectués toutes les heures jusqu'à 14 heures d'hydratation, l'angle 2θ variant de 3° à 55° en 12 minutes. L'humidité dans la cellule est particulièrement importante car une légère condensation sur une partie du couvercle se produit et perturbe l'analyse. La température du porte-échantillon est de 24 à 27 °C et peut même augmenter du fait de l'hydratation et de l'irradiation par les rayons X. Une humidité importante et une température élevée accélèrent l'hydratation du ciment qui devient, après 14 heures, similaire à celle observée sur poudre à 24 heures. Cette technique est simple à mettre en œuvre mais une accélération de certaines réactions ne peut être exclue. De plus, le couvercle en plastique n'est pas « transparent » aux rayons X et les diffractogrammes présentent un fond amorphe important aux bas angles. L'utilisation d'une chambre climatique (température et humidité contrôlées) permettrait d'éviter ces inconvénients. Toutefois, le dispositif utilisé permet déjà de mettre en avant des tendances durant les premières heures.

La diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique permettent une identification des phases présentes dans une pâte de ciment. La quantification de ces phases est un problème complexe (2.4.4.).

2.4.4. Analyse quantitative

Les pâtes sont constituées d'hydrates cristallisés ou amorphes, de phases anhydres et d'eau. Au total, une pâte hydratée compte une dizaine de phases dont les proportions évoluent au cours du temps.

La diffraction des rayons X combinée à un affinement Rietveld (Rietveld, 1969) permet la quantification des phases contenues dans l'échantillon analysé. Pour réaliser l'analyse Rietveld, il faut connaître la structure cristalline des phases présentes dans l'échantillon. Les structures utilisées pour les analyses Rietveld sont présentées dans l'annexe 4. Les analyses effectuées avant le gâchage correspondent à l'analyse du ciment anhydre. Pour des ciments anhydres, la précision de l'analyse Rietveld peut atteindre quelques pourcents (León-Reina *et al.*, 2009). Des affinements effectués dans différents laboratoires pour un même clinker blanc montrent la fiabilité de cette mesure (figure 32). Néanmoins, pour des

composés présents à moins de 10 %, tels que le C_3A ou la portlandite, l'erreur relative peut être conséquente.

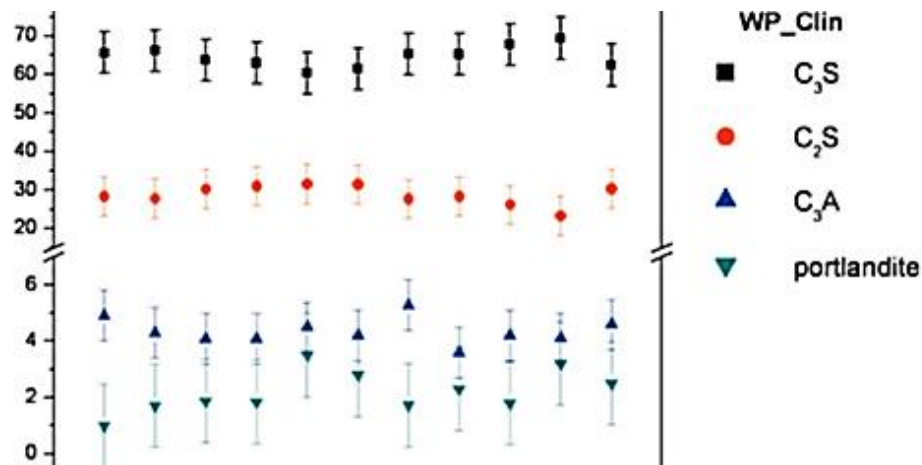


Figure 32. Pourcentage obtenu par analyse Rietveld par différents laboratoires pour un même clinker Portland (clinker blanc) (León-Reina et al., 2009)

Même s'il s'agit d'une approximation, on considère ici que le ciment anhydre est entièrement cristallisé. Il faudrait corriger les quantités obtenues par affinement de la proportion d'amorphe du ciment anhydre (Portland ou sulfoalumineux), qui peut aller de 5 % (Guirado et al., 2000) à près de 25 % (Whitfield et Mitchell, 2003) et qui est difficilement mesurable (annexe 5).

Les essais effectués sur la pâte hydratée et broyée correspondent à l'étude du ciment anhydre restant et à l'analyse des hydrates formés (cristallisés et amorphes). Durant les analyses ATG et DRX, on prend donc en compte les 100 g de solide initiaux mais aussi la proportion d'eau liée aux hydrates. Le schéma ci-dessous (figure 33) illustre une augmentation de la fraction solide dans la pâte au cours de l'hydratation.

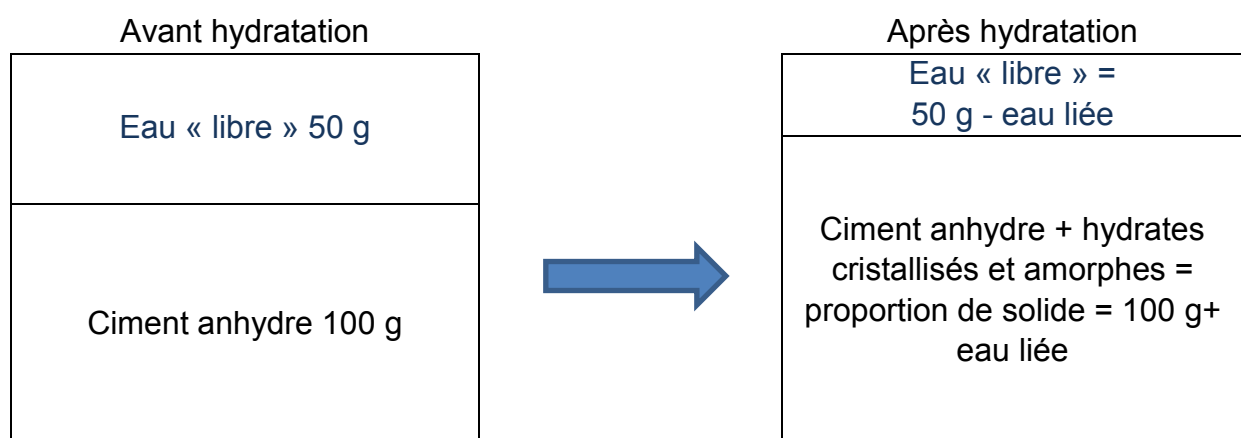


Figure 33. Composition initiale et finale de la pâte

Remarque : l'eau libre est éliminée lors des arrêts d'hydratation ou s'évapore (presque entièrement) lorsque l'échantillon est analysé après 1 jour d'hydratation. La proportion d'eau libre est en effet très faible après broyage et tamisage (évaluée à partir de la perte de masse entre 20 et 90 °C en ATG).

La proportion de solide dans la pâte augmente au cours de l'hydratation au fur et à mesure que de l'eau est liée aux hydrates (cristallisés ou amorphes). Afin de pouvoir comparer les pourcentages obtenus aux différentes échéances, il est nécessaire :

- de normaliser les pourcentages de chaque constituant par rapport à la masse initiale de ciment ;
- de tenir compte du pourcentage d'amorphe.

Trois étapes sont nécessaires pour quantifier les phases (détail du calcul en annexe 6) :

- calcul du pourcentage de solide et d'eau libre (grâce à l'analyse thermogravimétrique) ;
- calcul du pourcentage d'amorphe dans le solide (à l'aide d'un étalon tel que le fluorure de calcium (CaF_2)) ;
- quantification des phases cristallisées (affinement Rietveld).

Avec l'utilisation de 20 % de CaF_2 comme étalon, la masse du composé X au temps t (équation 7) correspond au pourcentage mesuré par analyse Rietveld, multiplié par le pourcentage de solide cristallisé multiplié par le pourcentage de solide à un instant donné :

$$\text{Masse de X à t} = \% \text{ X}_{\text{Rietveld à t}} \cdot \frac{1}{0,8} \left(\frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2_{\text{mesuré}}} - 0,2 \right) \left(\frac{100}{1 - \% \text{ Perte}_{\text{entre 90 et 550 } ^\circ\text{C}}} \right)$$

(équation 7)

Dans le cadre de l'étude sur phases hydratées, la détermination de la proportion d'un composé dans une pâte de ciment repose donc sur trois valeurs expérimentales :

- le pourcentage obtenu par analyse Rietveld,
- le pourcentage de CaF_2 mesuré,
- la perte de masse entre 90 °C et 550 °C.

Ces données expérimentales sont obtenues par des mesures (balance de l'ATG, pesées du CaF_2 , du ciment, etc.) et des méthodes induisant des erreurs (perte entre 90 °C et 600 °C ou de 100 °C à 550 °C, analyse Rietveld (orientation préférentielle, phases faiblement cristallisées ou présentes à moins de 1-2 %, etc.).

L'erreur relative sur le pourcentage du composé est donc la somme des erreurs relatives de ces trois mesures. Quand bien même les erreurs relatives sur ces mesures sont faibles (5-10 %), l'erreur relative sur la quantification d'une phase dans une pâte hydratée est alors de 15 à 30 %. Il est donc possible d'estimer qu'un composé présent à 30 %, l'est avec une erreur absolue comprise entre 5 % et 9 %.

De plus, le choix de l'étalon interne (finesse, nature, impureté), sa proportion ou la finesse du ciment ont un impact sur l'analyse Rietveld (micro-absorption, contrainte, orientation préférentielle, etc.). Ces paramètres peuvent fortement influencer l'analyse et ils n'ont pas tous fait l'objet d'une optimisation dans le cadre de cette thèse. Par exemple, l'utilisation de 20 % de fluorure de calcium a surestimé de près de 10 % la quantité d'amorphe (annexe 5). Il aurait fallu utiliser seulement 10 % de fluorure de calcium (changement de l'absorption) ou la méthode du facteur G (annexe 5).

Pour l'ensemble des raisons précédemment évoquées, les résultats des analyses Rietveld ne peuvent être considérés que comme ceux d'une analyse semi-quantitative et non pas purement quantitative.

La diffraction des rayons X (avec l'utilisation d'un étalon interne) permet de connaître la quantité globale de phases amorphes mais ne fournit pas d'information sur la composition de celle-ci. L'analyse thermogravimétrique fournit des indications concernant la nature des phases amorphes présentes (Gibbsite-AFm-CSH).

Une estimation de la composition de la phase amorphe peut être effectuée grâce :

- à la connaissance de la quantité totale d'amorphe,
- aux indications fournies par l'analyse thermogravimétrique,
- à la balance des masses d'oxydes entre le ciment anhydre et la pâte,
- à des observations par microscopie électronique.

Dans une pâte hydratée analysée dans les conditions expérimentales de cette étude, la quantification correspond donc à une analyse semi-quantitative basée sur le recoupement des données obtenues par plusieurs méthodes expérimentales.

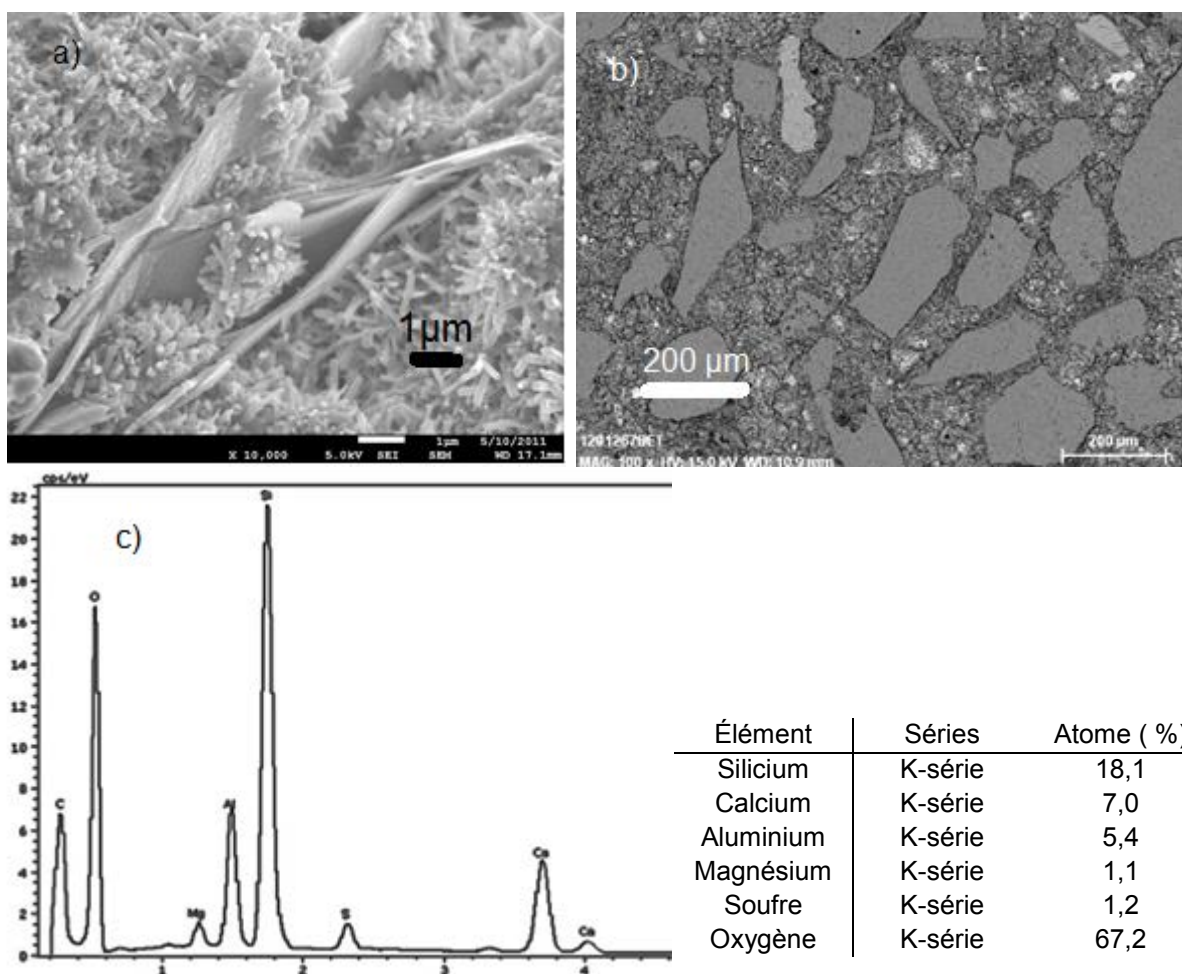
Complémentaire aux essais de diffraction et aux analyses thermiques, la microscopie électronique est l'une de ces méthodes (2.4.5).

2.4.5. Microscopie électronique

La microscopie électronique, comme la microscopie optique, permet l'observation de la morphologie d'un échantillon à l'échelle micrométrique mais l'utilisation d'électrons (et non de photons) permet également l'étude de la matière à l'échelle nanométrique. De plus, cette technique permet de déterminer la composition chimique de l'échantillon et même parfois la structure d'un cristal. La technique de la microscopie électronique consiste à « bombarder » les échantillons avec des électrons (primaires) puis à analyser les interactions entre les électrons et la matière. Deux types de microscopes électroniques ont été utilisés : le microscope électronique à balayage (MEB) et le microscope électronique en transmission (MET).

Lorsque la surface d'un échantillon est balayée par des électrons (MEB), les interactions entre les électrons et la matière conduisent notamment à la formation

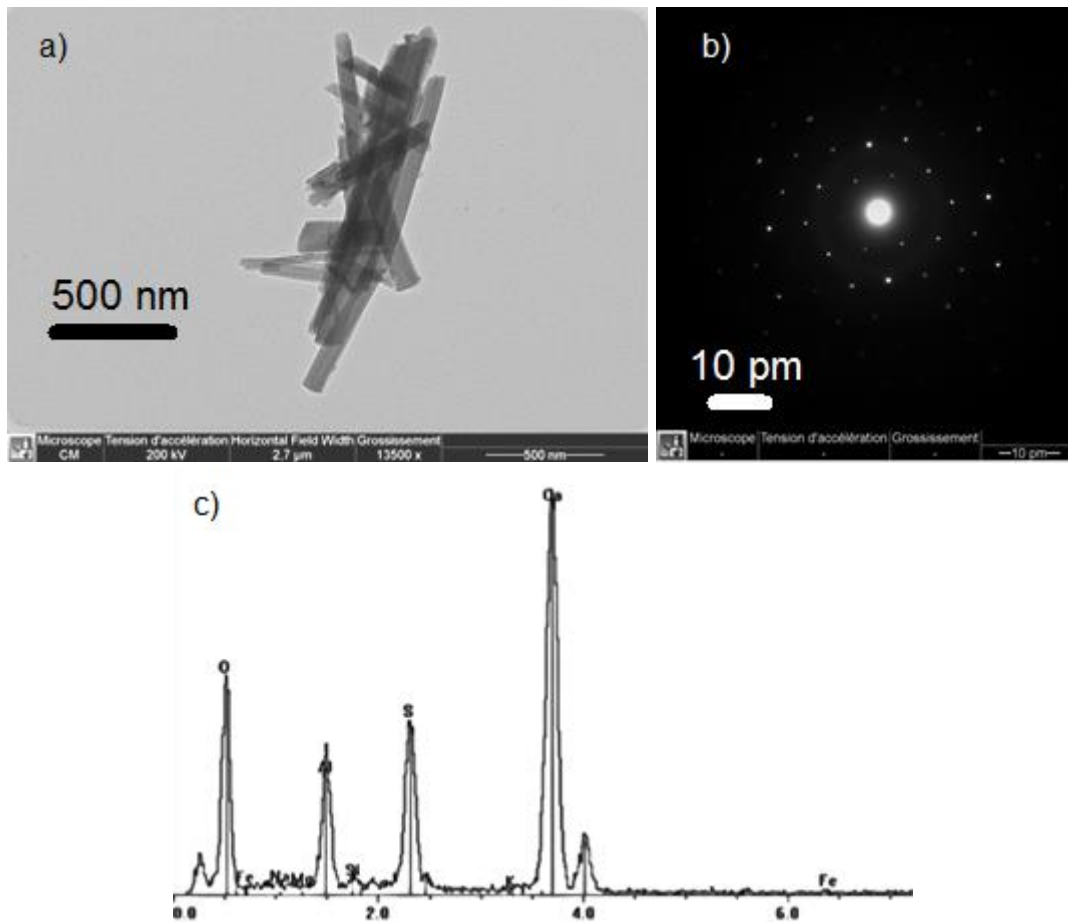
d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Les électrons secondaires permettent l'obtention d'images (figure 34a) avec une très bonne résolution (quelques nanomètres), alors que les électrons rétrodiffusés fournissent un contraste de gris (figure 34b) selon la composition chimique des phases constituant l'échantillon (granulat, hydrate, clinker). Lors de l'analyse, les atomes excités émettent des rayons X dont l'énergie dépend de la nature de l'atome. Une analyse dispersive en énergie (EDS : Energy dispersive X-ray spectroscopy) permet alors de déterminer la composition chimique de la zone ciblée (figure 34c). Afin d'étudier la microstructure et la morphologie des hydrates (figure 34a), la surface observée est issue d'un échantillon fracturé puis métallisé au carbone. Pour déterminer la composition chimique (figure 34b), l'échantillon est de préférence observé après avoir été coupé, immergé dans une résine, poli et métallisé.



Figures 34. Image (a) de la morphologie des hydrates (ettringite et portlandite) d'une pâte cassée (électrons secondaires), (b) de la structure d'un mortier polie (électrons rétrodiffusés) et (c) de l'analyse EDS de ce mortier

La microscopie électronique en transmission (MET) consiste à observer les électrons traversant une particule. La préparation des échantillons est relativement aisée : comme pour la diffraction des rayons X et l'analyse thermique, à l'échelle choisie, la pâte de ciment est broyée et tamisée à 80 µm. Quelques milligrammes de poudre

sont alors dispersés dans de l'acétone à l'aide d'ultrasons. L'acétone (contenant quelques particules) est ensuite déposée sur une grille en cuivre servant de support pour l'échantillon dans le microscope. Les analyses permettent de mesurer la taille des cristaux de quelques nanomètres seulement (faisceau transmis, figure 35a), d'analyser leur composition chimique (rayons X émis, figure 35c) et leur structure (faisceau diffracté, figure 35b). Cependant, contrairement au MEB, cette technique ne permet pas d'observer la répartition et « l'organisation » de ces cristaux dans la pâte car la structure et même certains cristaux sont détruits lors du broyage.



Figures 35. Particules d'ettringite (faisceau transmis, a), analyse de la structure d'une particule de katoite (faisceau diffracté, b), analyse EDS de la particule d'ettringite (rayons X, c)

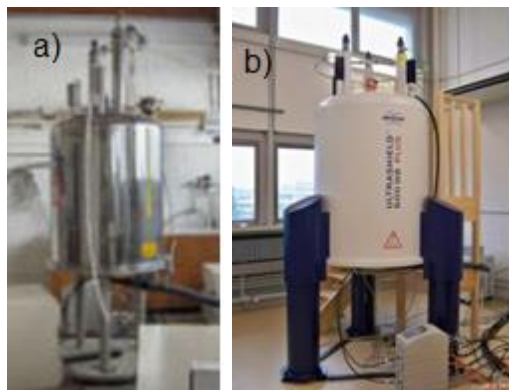
Basée sur des interactions et propriétés différentes de celles utilisées par l'analyse thermique, la diffraction des rayons X, la microscopie ou la résonance magnétique nucléaire (RMN) permet également l'étude de la composition d'un ciment et de son hydratation (2.4.6.).

2.4.6. Résonance magnétique nucléaire

Cette technique repose sur l'interaction entre un champ magnétique et le spin nucléaire des atomes. L'échantillon, ici sous forme de poudre, est placé dans un

rotor (de quelques mm) au centre d'un aimant créant un champ magnétique permanent (B_0) très puissant (de plusieurs teslas). Ce champ impose une orientation aux spins nucléaires de l'échantillon. Une autre bobine est utilisée pour délivrer un champ radiofréquence (perpendiculaire à B_0) très court (impulsion), créant une variation d'orientation des spins. Le retour à l'équilibre (temps de relaxation) est caractéristique de l'atome et de son environnement chimique. Durant la mesure, l'échantillon tourne à un angle dit « magique » à plusieurs milliers de hertz. Une vitesse de rotation élevée à cet angle permet d'augmenter le rapport signal sur bruit et d'améliorer la résolution des spectres (largeur des pics).

Deux appareils de RMN (Bruker Avance III 600 et Bruker DSX300) avec des aimants respectifs de 14 T et 7 T (fréquence de résonance du proton: 600 MHz et 300 MHz) ont été utilisés (figures 36). L'appareil avec le champ le plus fort a une meilleure sensibilité.



Figures 36. Appareil RMN Bruker DSX300 (a) et Bruker Avance III 600 (b)

Pour les ciments, deux éléments chimiques peuvent principalement être étudiés par résonance magnétique nucléaire : le silicium et l'aluminium.

Du point de vue de la résonance magnétique nucléaire, ces deux éléments sont très différents : le silicium 29 est un isotope peu abondant (4,67 %) dont le spin est de $1/2$ alors que l'aluminium 27 est très abondant (près de 100 %) et a un spin de $5/2$.

La sensibilité de la résonance magnétique nucléaire au silicium sera donc faible (peu de silicium-29) mais les interactions magnétiques (spin $1/2$) se limitent à l'effet Zeeman et aux interactions dipolaires (pas d'interactions quadripolaires). Pour l'étude du silicium, il faut alors utiliser un rotor relativement large (4 mm), ce qui augmente la quantité d'atomes de silicium 29 mais limite la vitesse de rotation du rotor.

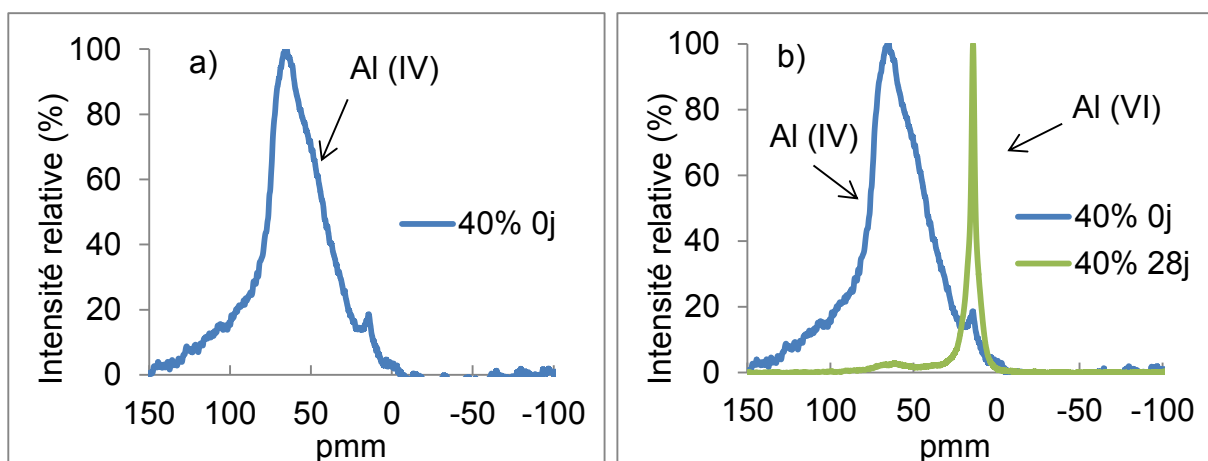
Pour l'aluminium, la sensibilité est très bonne (abondance de près de 100 %) mais le spin de $5/2$ induit des interactions quadripolaires nécessitant une vitesse de rotation élevée. Pour l'aluminium, un rotor de 2 mm est suffisant (en raison de l'abondance

de l'aluminium), ce qui permet une vitesse de rotation élevée réduisant les interactions quadripolaires.

La résonance magnétique nucléaire de l'aluminium permet d'analyser son degré d'oxydation (degrés +VI ou +IV) ainsi que son environnement chimique (nature et quantité des atomes environnants). Ce degré d'oxydation et cet environnement sont caractéristiques d'un composé, il s'agit donc d'une sorte de signature.

Par exemple, pour la ye'elimite et le C_3A , l'aluminium est au centre d'un tétraèdre formé par des oxygènes (degrés d'oxydation +IV). L'aluminium aura alors un déplacement chimique proche de 70 ppm (figures 37). La valeur exacte de celui-ci (de 65 à 75 ppm) dépendra de l'environnement chimique de l'aluminium et de la symétrie du cristal.

Pour l'ettringite ou les phases AFm, l'aluminium est au degré d'oxydation +VI (au centre d'un octaèdre) ; le déplacement chimique est alors proche de 10 ppm (figure 37b).



Figures 37. RMN de l'aluminium pour un mélange contenant 40 % de ciment Portland et 60 % de ciment sulfoalumineux avant hydratation (a) et après 28 jours d'hydratation (b)

Même pour un ciment Portland, il est très difficile de distinguer clairement les différents hydrates et de déconvoluer le signal (figure 38). Les raies entre 86 et 65 ppm sont attribuées à l'aluminium contenu dans le C_2S , le C_3S et le C_3A . Les raies entre 40 et -20 ppm sont attribuées à l'aluminium contenu dans les CSH, le C_4AF , l'ettringite et le monosulfoaluminate.

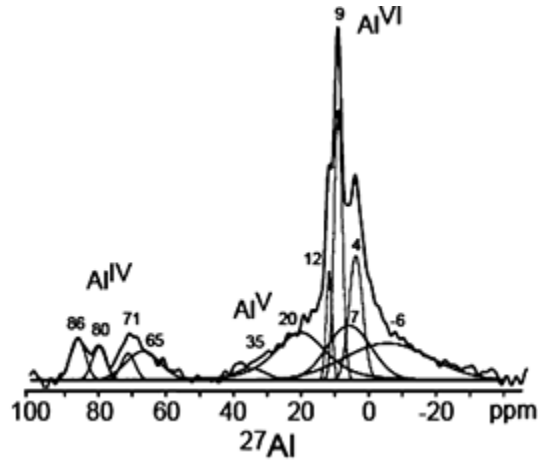
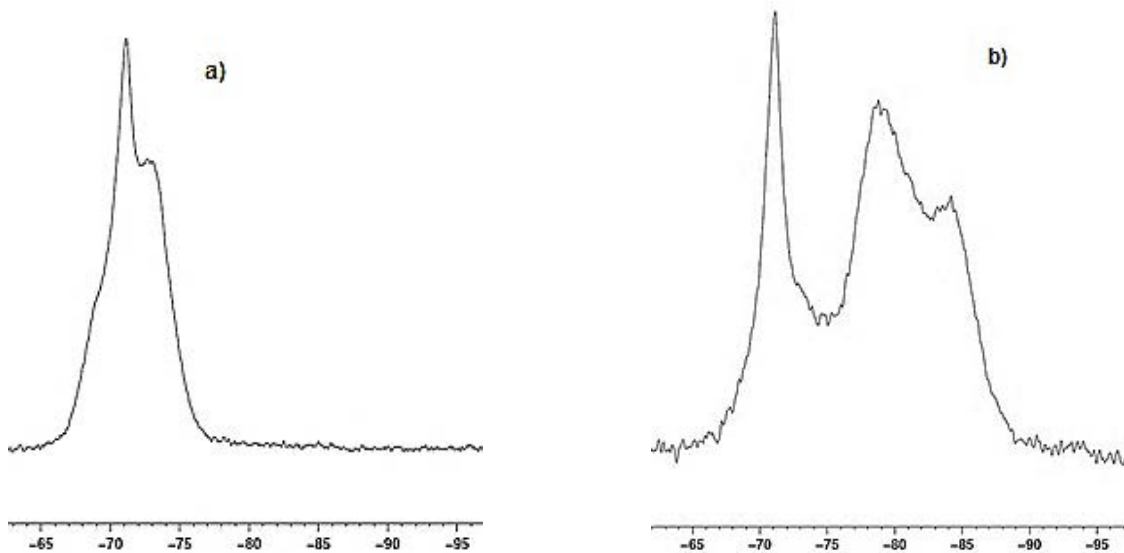


Figure 38. Déconvolution d'un signal RMN (Rawal et al., 2010)

Contrairement à l'aluminium, le silicium est uniquement tétraédrique (degré d'oxydation +IV). Les atomes de silicium sont alors au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes d'oxygène. Ces tétraèdres peuvent être non connectés les uns aux autres (Q_0), connectés par un sommet (Q_1), connectés par deux sommets (Q_2), etc. La résonance magnétique nucléaire permet de distinguer si les tétraèdres de silicium sont connectés ou non dans l'échantillon.

Dans le C_3S ou le C_2S , les atomes de silicium ne sont pas reliés les uns aux autres (Q_0) car ils sont séparés par des atomes de calcium. Le déplacement chimique est alors compris entre - 75 et - 65 ppm (figure 39a).



Figures 39. RMN du silicium du mélange contenant 85 % de ciment Portland (ciment F) et 15 % de ciment sulfoalumineux avant hydratation (a) et après 28 jours d'hydratation (b). Le déplacement chimique est en ppm

Après l'hydratation, dans les CSH formés, les tétraèdres de silicium sont principalement des Q_1 ou Q_2 (figure 39b). Le déplacement chimique des atomes de

silicium des CSH est alors compris entre - 75 et -90 ppm, alors que celui des composés anhydres est compris entre - 65 et - 75 ppm.

La diffraction, la résonance magnétique nucléaire, les analyses thermiques et la microscopie électronique permettent de déterminer et de quantifier les phases présentes dans la fraction solide de la pâte mais ne donnent aucune indication sur la composition de l'eau présente dans la porosité de la pâte de ciment (2.4.7.).

2.4.7. Extraction

La nature et la quantité des ions présents dans la solution interstitielle fournissent des indications sur l'évolution de la nature des hydrates. La solution interstitielle est constituée de l'eau de gâchage n'ayant pas été fixée par les hydrates et d'ions issus de la dissolution des composés anhydres présents dans le ciment (alite, bélite, etc.). Il existe un équilibre entre les hydrates formés et les ions présents dans la solution interstitielle. Si un hydrate est sursaturé vis-à-vis de la solution interstitielle, la thermodynamique indique que cet hydrate précipitera. Au contraire, si un hydrate est insaturé vis-à-vis de la solution interstitielle, la thermodynamique prédit que cet hydrate sera dissout.

Pour savoir si un hydrate est saturé ou non, il faut connaître la concentration des ions dans la solution interstitielle qui est déterminée à la suite d'une extraction et d'une analyse par ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif).

Les solutions interstitielles sont obtenues en compressant avec une presse les pâtes de ciment durci jusqu'à obtention l'écoulement de l'eau encore présente dans les pores (extraction). Pour réaliser l'extraction (figure 40), une pâte de 450 g ($E/C = 0,5$) de ciment est préparée puis stockée à 20 °C dans un flacon hermétique. Après une cure de 1, 3 ou 7 jours, la pâte est placée au milieu d'une cellule en acier (au centre de la photo) à la base de laquelle une ouverture permet de récupérer la solution qui s'écoule. Grâce à une presse, une pression est appliquée sur la pâte de ciment à l'aide d'un piston en acier (à droite sur la photo).



Figure 40. Dispositif expérimental permettant l'extraction

Durant l'extraction, du téflon est placé au bout du piston afin d'assurer l'étanchéité, tandis qu'une pompe permet d'accélérer l'extraction en aspirant la solution interstitielle.

Comme le montre la figure 41, la presse est utilisée par cycles successifs de contraintes croissantes. Selon l'échéance, les solutions interstitielles sont extraites à différentes pressions.

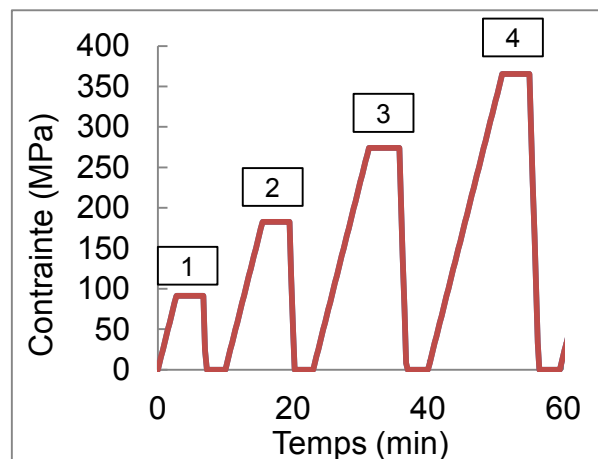


Figure 41. Cycles de compression utilisés

Les cycles de compression utilisés et les quantités de solutions extraites pour différentes échéances et formulations sont présentés dans le tableau 26.

	CEM I - 85 %		CEM I - 40 %	
	Cycles	Quantité (g)	Cycles	Quantité (g)
1 jour	1, 2 et 3	26	1, 2, 3, 4	15
3 jours	2, 3 et 4	15	2, 3, 4	7
7 jours	2, 3 et 4	10	2, 3, 4	3

Tableau 26. Cycles et quantités extraites pour des mélanges contenant 85 % et 40 % de ciment Portland

À la suite de l'extraction, les solutions sont filtrées avec des filtres seringues à 0,45 μm . Après dilution (entre $1/2$ et $1/5$), de l'acide nitrique à 65 % est ajouté afin que le pH soit proche de 1. La carbonatation de la solution et la formation d'un précipité à partir des ions présents en solution sont ainsi évitées.

Pour la formulation à 85 %, l'ajout de d'acide nitrique (3 % en masse) est effectué dans la solution interstitielle diluée deux fois. Pour la formulation à 40 %, l'ajout d'acide se fait après une dilution ($1/4$) car sans cette dilution, un précipité blanchâtre persistant se forme lors de l'ajout de l'acide. Pour une solution diluée (au $1/4$), le précipité apparaît puis disparaît spontanément juste après l'ajout. Ce précipité pourrait être dû à l'aluminium présent dans la solution interstitielle qui est légèrement soluble en milieu très basique ou très acide mais insoluble pour un pH neutre (Zhang *et al.*, 2009).

La connaissance des concentrations ioniques permet le calcul des indices de sursaturation des hydrates. Ces calculs peuvent être réalisés à l'aide de logiciels permettant la modélisation thermodynamique de l'hydratation des ciments (2.5.).

2.5. Modélisation thermodynamique

La modélisation thermodynamique de l'hydratation des ciments permet de prédire à partir de la composition anhydre, les produits d'hydratation d'une pâte de ciment. Cette technique est également utilisée pour le calcul des indices de sursaturation permettant de prévoir la stabilité des hydrates formés. Les sections suivantes présentent le principe (2.5.1.) et la mise en œuvre (2.5.2.) de la modélisation thermodynamique.

2.5.1. Principe

Lors de l'hydratation, les composés formés sont en équilibre (partiel) avec la solution interstitielle. Plus généralement, lors d'une réaction chimique, les réactifs et les produits sont en équilibre. La modélisation thermodynamique repose sur ces équilibres et peut s'avérer particulièrement appropriée à l'étude des matériaux cimentaires (Damidot *et al.*, 2011).

Tout d'abord, le diagramme de la figure 42 représente l'évolution de l'énergie lors d'une réaction chimique, ce qui permet d'expliquer la différence entre l'équilibre thermodynamique et la cinétique. Sur le diagramme, les états de transition sont des niveaux instables, alors que les états intermédiaires représentent des composés dont la durée de vie peut-être très longue. La durée de vie des états de transitions ou intermédiaires ainsi que la vitesse à laquelle se produit la réaction correspondent à la cinétique. La thermodynamique ne prend pas en compte ces étapes et ne considère que l'état initial et l'état final. La modélisation thermodynamique peut ainsi prédire la dissolution d'un composé et la formation de produits de réaction à température ambiante alors que cette réaction n'est pas observée expérimentalement. Une énergie d'activation importante peut en effet bloquer cette réaction. De plus, des paramètres tels que la finesse des réactifs ou leur état de surface peuvent modifier la vitesse de réaction.

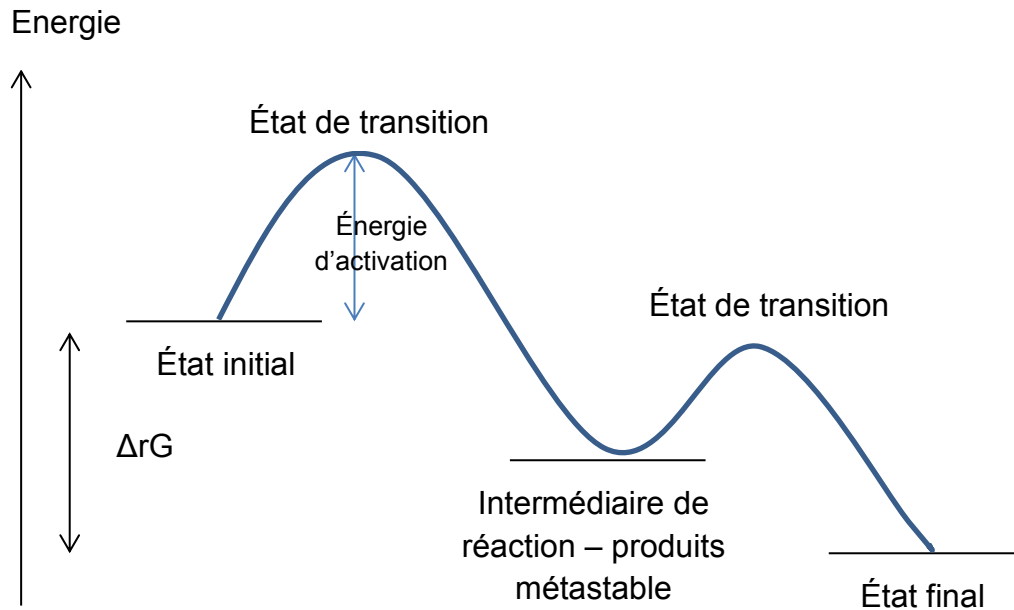


Figure 42. Variation d'énergie durant une réaction

Ce processus chimique se traduit par une variation ($\Delta_r G$) de l'enthalpie libre ou énergie de Gibbs (équation 8).

$$\Delta_r G = G_{\text{produits}} - G_{\text{réactifs}} \quad (\text{équation 8})$$

Pour une réaction donnée, si $\Delta_r G$ est négatif la réaction est alors spontanée, le système évolue. Lorsqu'un système est à l'équilibre, $\Delta_r G$ est nul.

Lorsqu'un composé tel que l'anhydrite ($\text{Ca}(\text{SO}_4)$) est au contact de l'eau, il existe un équilibre thermodynamique entre la proportion de gypse présente sous forme solide et les concentrations en calcium et en sulfate présentes en solution (réaction 21).



Dans les conditions standards (1 bar et 25°C), la variation d'enthalpie libre est de - 1322 kJ/mol (Blanc *et al.*, 2010). Cette réaction est donc spontanée (signe négatif). Pour une température donnée (T), l'enthalpie libre de réaction est liée (équation 9) à une constante d'équilibre (K) et à la constante des gaz parfait (R) :

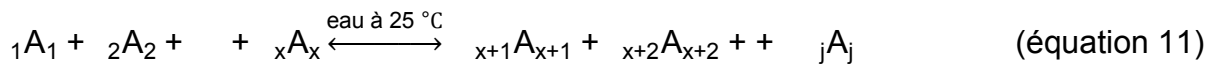
$$\Delta_r G^0 = -R T \ln K \quad (\text{équation 9})$$

Pour l'exemple de la dissolution de l'anhydrite, lorsque l'équilibre est atteint, les activités (a_i) des ions calcium et sulfate en solution sont liées (équation 10) à cette constante d'équilibre (K) :

$$K = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{C_0} \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{C_0} = 3,33 \cdot 10^{-5} \quad (\text{équation 10})$$

En solution, l'activité d'un ion correspond à sa concentration ($[X]$) multiplié par un coefficient d'activité (γ_x). La division par la concentration (C_0) de référence ($C_0 = 1 \text{ mol/L}$) permet d'obtenir une constante adimensionnelle.

Pour une réaction chimique quelconque (équation 11), l'équilibre et la constante d'équilibre s'écrivent (équation 12) :



$$K = \frac{\prod_{x+1}^j a_{x+1}^j}{\prod_1^x a_1^x} \quad (\text{équation 12})$$

Pour une solution très fortement diluée (solution idéale), le coefficient d'activité est de 1. L'activité correspond alors à la concentration. Dans les ciments où les solutions interstitielles ne sont pas des solutions diluées, le coefficient d'activité permet de tenir compte des interactions électrostatiques entre les ions. Ce coefficient peut être calculé par plusieurs relations en fonction de la force ionique (I) de la solution.

On peut notamment citer les équations de Davies et de Debye-Huckel étendue :

- équation de Davies (équation 13) :

$$\log(\gamma_i) = A z_i^2 \left(0,33 - \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right), \quad (\text{équation 13})$$

- relation de Debye-Hückel étendue (équation 14) :

$$\log(\gamma_i) = b_i - \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B \frac{z_i^2 \sqrt{I}}{a_i^0}} \quad (\text{équation 14})$$

avec : A et B sont des constantes variant avec la température,

a_i^0 représente le diamètre de l'ion en solution et b_i est une constante,

z_i la charge de l'atome i et $[x]_i$ sa concentration,

I (équation 15) représente la force ionique de la solution :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i [X]_i z_i^2 \quad (\text{équation 15})$$

Après extraction (2.4.7.), la concentration des ions en solutions par ICP permet (avec la charge de cet ion) de calculer la force ionique de la solution interstitielle, laquelle permet de déterminer le coefficient d'activité chimique (γ_i). Les concentrations et les coefficients d'activité permettent de calculer pour chaque composé la constante de réaction à un instant donné (Q).

L'indice de sursaturation (IS) correspond au logarithme du rapport entre le système à l'équilibre et la constante à un instant t (équation 16) :

$$IS = -\log\left(\frac{Q}{K}\right) \quad (\text{équation 16})$$

Si cet indice est égal à 0 ($Q = K$), le système est à l'équilibre. Si l'indice est positif ($Q < K$), le composé est sursaturé. Autrement dit, la quantité d'ions en solution est suffisamment élevée pour que ce composé précipite. Au contraire si l'indice est négatif, le composé qui n'est pas stable va se dissoudre et ainsi enrichir la solution en ions (Rothstein *et al.*, 2002).

Dans l'exemple de l'anhydrite ci-dessus, prédire la stabilité des composés présents et les hydrates qui peuvent potentiellement se former implique de tenir compte des complexes du calcium comme par exemple Ca(OH)^+ (réaction 22) :



Pour seulement un composé, il y aura donc plusieurs dizaines de calculs à effectuer (force ionique, coefficient d'activités, etc.).

Des logiciels permettent d'effectuer l'ensemble de ces calculs, pour plusieurs dizaines de composés et à des températures variables. Ils sont notamment utilisés en géochimie pour les simulations des pollutions ou l'évolution à très long terme de la composition des sols.

La démarche utilisée pour la modélisation de l'hydratation des ciments est présentée ci-après (2.5.2.).

2.5.2. Mise en œuvre

Deux logiciels ont été utilisés durant la thèse : le logiciel PHREEQC (pH-redox-equilibrium) et le logiciel GEMS (Gibbs Energy Minimization Software).

Le logiciel PHREEQC repose sur le calcul des constantes d'équilibre. Ce logiciel a été développé à partir de 1980 et permet de simuler des réactions chimiques, la diffusion d'une espèce dans un milieu, des réactions de surface, etc. Il est actuellement disponible gratuitement sur le site internet de l'USGS (United State Geological Survey).

Concernant les ciments, ce logiciel a notamment été utilisé par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières en France (BRGM) dans le contexte du stockage des déchets radioactifs en profondeur. Le logiciel utilise une base de données contenant l'ensemble des équilibres ayant lieu dans les ciments ainsi que la valeur des constantes de réactions (Blanc *et al.*, 2007 ; Blanc *et al.*, 2010a ; Blanc *et al.*, 2010b). Le logiciel peut indiquer si un composé est sursaturé ou permet de modéliser l'évolution de la composition lors de la dissolution d'un composé. Par exemple, pour une mole d'anhydrite placée dans un litre d'eau à 20 °C, le logiciel PHREEQC va calculer à partir de la constante d'équilibre de l'anhydrite (contenue dans la base de données), la proportion de calcium et de soufre dissout dans l'eau.

Le logiciel indiquera également que le gypse est sursaturé. La simulation de la précipitation du gypse convertit alors l'anhydrite en gypse et prédit la concentration en calcium et en soufre ainsi que leur spéciation ou le pH. Le logiciel calcule également les concentrations et les quantités dissoutes ou précipitées en fonction de la température.

Le logiciel GEMS (Kulik *et al.*, 2013) repose sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs. Ce logiciel est développé et distribué gratuitement (<http://gems.web.psi.ch>) depuis plus de dix ans par le laboratoire Waste Management (LES) de l'institut Paul Scherrer (PSI) à Villigen en Suisse. Pour l'exemple de la dissolution d'une mole d'anhydrite, ce logiciel va indiquer que, dans la mesure où l'anhydrite a une enthalpie libre de réaction supérieure à celle du gypse à 25 °C (- 1322 contre - 1797 kJ/mol), l'anhydrite doit être entièrement dissoute et convertie. Le logiciel indiquera également la concentration des ions en solution ou le pH. L'utilisation de la base de données Nagra/PSI TDB (Thoenen *et al.*, 2003 ; Hummel *et al.*, 2008) et l'élaboration d'une base de données spécifique au ciment (CEMDATA07.2) a permis d'utiliser le logiciel GEMS pour la modélisation de l'hydratation des ciments (Lothenbach et Winnefeld, 2006 ; Matschei *et al.*, 2007c ; Möschner *et al.*, 2008 ; Lothenbach *et al.*, 2008 ; Lothenbach, 2010).

Une comparaison des deux logiciels (GEMS et PHREEQC) a été réalisée par le centre d'étude de l'énergie nucléaire en Belgique. Les deux logiciels fournissent des données similaires et complémentaires (Jacques, 2009) mais dans le cadre de notre étude, le logiciel GEMS a été davantage utilisé car il permet de modéliser directement des solutions solides (par exemple pour le monosulfoaluminate et l'ettringite), ce qui est plus difficile à mettre en œuvre avec le logiciel PHREEQC.

Ces logiciels ont permis de calculer des indices de sursaturation (i), de prédire les hydrates formés par la dissolution du ciment (ii) et ainsi décrire les mécanismes d'hydratation (iii).

(i) La quantification des ions en solution après extraction et le calcul des indices de sursaturation permet de modéliser l'évolution possible de la composition de la pâte de ciment et de vérifier que les hydrates identifiés en diffraction des rayons X sont bien en équilibre avec la solution interstitielle.

Il faut cependant remarquer que comme expliqué précédemment, cette modélisation repose sur des données thermodynamiques et non sur la cinétique de formation ou de dissolution des hydrates. Une espèce sursaturée peut donc ne pas être formée car sa vitesse de formation n'est pas assez rapide. Les prédictions effectuées par modélisation doivent ainsi toujours être confrontées aux données obtenues par DRX.

(ii) La modélisation thermodynamique de la dissolution complète du ciment consiste à prédire la nature et la quantité des hydrates formés lors de la dissolution du ciment.

Le logiciel indique les hydrates les plus stables pouvant être formés à partir de la proportion des phases considérées comme réactives.

Dans les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland, l'alite, la bélite, le C_3A , la brownmillerite, la ye'elimite, la mayenite, les sulfates de calcium (anhydrite, gypse et hemihydrate), la calcite, les alcalins (Na_2SO_4 et K_2SO_4) et la chaux libre sont estimés réactifs.

La fluorellestadite, le périclase, le C_3FT et le quartz sont supposés inertes durant la durée de l'étude (3 mois). Cette hypothèse est confirmée par les résultats expérimentaux. La proportion de chaque phase est déterminée à partir de la mesure de la chaux libre, de la fluorescence X et de l'affinement Rietveld pour les matériaux utilisés (clinker sulfoalumineux, anhydrite et ciment Portland).

La fluorescence X permet de connaître la quantité de sodium et de potassium contenue dans les matériaux. À la suite des extractions, il est supposé que ces éléments sont majoritairement présents sous forme de sulfates alcalins (Na_2SO_4 et K_2SO_4). La composition obtenue par affinement Rietveld est ensuite corrigée pour prendre en compte les quantités d'alcalins et de chaux.

(iii) Les analyses semi-quantitatives au cours de l'hydratation permettent de modéliser les mécanismes d'hydratation. Les résultats expérimentaux (après 2 heures, 1, 3 et 7 jours ainsi qu'après 1 et 3 mois d'hydratation) sont utilisés afin de calculer au cours du temps le degré d'hydratation de l'alite, de la bélite, de la ye'elimite, de la brownmillerite et du C_3A .

Le taux d'hydratation peut alors être décrit mathématiquement. Les fonctions utilisées pour simuler l'hydratation sont des fonctions à quatre variables (A, B, C, D) du type sigmoïde où X représente le logarithme du temps (équation 17) :

$$\% \text{ d'hydratation d'un composé} = 100 \times \left(1 - \frac{A}{1 + B \times \exp(C \times X + D)}\right) \quad (\text{équation 17})$$

Ces fonctions permettent « d'indiquer » au logiciel le pourcentage d'hydratation des différents composés au cours du temps. Le logiciel « dissout » alors uniquement la quantité de composé ayant réagi. Le reste du ciment est considéré comme n'ayant pas encore réagi. Le logiciel calcule ainsi à chaque instant l'assemblage d'hydrates le plus stable. Cela permet d'obtenir une représentation de l'évolution de la composition de la pâte de ciment au cours du temps.

Les alcalins et la chaux libre sont considérés comme rapidement solubles et donc dissous dès le début de la modélisation, soit 14 minutes après gâchée. Les composés réagissant peu ou pas (quartz, périclase, etc.) sont considérés comme inertes durant tout le processus d'hydratation.

La représentation de la composition au cours du temps est issue de la combinaison des résultats expérimentaux (cinétique de dissolution) et de la modélisation (hydrates formés). Elle permet de comparer la nature et la quantité d'hydrates expérimentalement présents et ceux modélisés.

2.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire les matériaux utilisés dans le cadre de la thèse. Le constituant majoritaire du clinker sulfoalumineux, de l'anhydrite naturelle et des ciments Portland est respectivement la ye'elimite (65 %), l'anhydrite (87 %) et l'alite (65 %).

Trois formulations, contenant 85 %, 70 % et 40 % de ciment Portland, ont été choisies pour étudier l'impact du pourcentage de ciment Portland dans les mélanges avec le ciment sulfoalumineux (chapitre 3). Un calcul basé sur la proportion de ye'elimite et de C_3A a permis de déterminer la proportion d'anhydrite dans le mélange. Celle-ci devrait permettre de formuler des mélanges dont le principal produit d'hydratation est l'ettringite, limitant ainsi la proportion de phases AFm.

Dix ciments Portland ont été sélectionnés pour mettre en avant l'impact de la composition du ciment Portland (chapitre 4) sur les propriétés de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland. Ces ciments présentent chacun des caractéristiques qui leurs sont propres : par exemple des finesses très différentes (ciments I et H), peu de C_3A (ciment G), peu d'alcalin (ciment C), pas de C_4AF et peu d'alcalin (ciment E).

L'utilisation de chaux et d'anhydrite permettra l'étude de l'impact de ces composés (chapitre 5).

Les essais sur mortiers (stabilité, résistance, perméabilité) seront utilisés pour évaluer les performances des liants étudiés.

L'analyse des flux de chaleur libérés lors de l'hydratation de ces liants permettra de comparer l'intensité et la cinétique des réactions.

Des analyses semi-quantitatives basées sur la diffraction des rayons X et des analyses thermogravimétriques permettront l'étude des mécanismes d'hydratation des liants. Ces essais pourront être confrontés à des observations par microscopie électronique, par résonance magnétique nucléaire ou par extraction et analyse de la solution interstitielle. Enfin, les résultats de ces essais seront complétés par de la modélisation thermodynamique.

Troisième chapitre : Impact du pourcentage de ciment Portland

Sommaire du chapitre 3

Introduction	103
3.1. Étude de l'hydratation	104
3.1.1. Modélisation de l'hydratation complète	104
3.1.2. Calorimétrie	107
3.1.3. Analyse thermogravimétrique	108
3.1.4. Diffraction des rayons X	111
3.1.5. Microscopie électronique	112
3.1.6. Résonance magnétique nucléaire	114
3.1.7. Solution interstitielle	116
3.1.8. Analyse semi-quantitative et modélisation de la cinétique d'hydratation	119
3.2. Étude sur mortiers	127
3.2.1. Chaleur d'hydratation	127
3.2.2. Résistance	128
3.2.3. Stabilité dimensionnelle	130
3.2.4. Perméabilité	133
3.3. Conclusion	142

Introduction

Les mélanges de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland sont particulièrement complexes puisque pas moins de douze composés anhydres réactifs peuvent être dénombrés : l'alite, la bélite, la ye'elimite, la brownmillerite, l'anhydrite, l'aluminate tricalcique, le gypse, l'hemydarate, la mayenite, des sulfates alcalins (K_2SO_4 , Na_2SO_4) et de la chaux libre. Leur hydratation peut potentiellement conduire à la formation d'hydrates tels que la portlandite, la gibbsite, l'ettringite, des CSH ou des phases de type AFm (strälingite, monosulfoaluminate, monocarboaluminate).

Le but de ce chapitre est de déterminer les mécanismes d'hydratation mis en jeu (3.1) en fonction du pourcentage de ciment Portland, c'est-à-dire la cinétique d'hydratation des réactifs anhydres ainsi que la nature et la vitesse de formation des produits d'hydratation. Dans cette étude, le clinker sulfoalumineux, l'anhydrite et le ciment Portland F présentés au chapitre 2 sont utilisés.

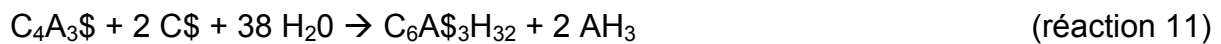
La teneur en ciment Portland dans le mélange a également un impact très important sur les propriétés des mortiers (3.2) telles que la chaleur d'hydratation, la vitesse de durcissement, la stabilité dimensionnelle ainsi que la perméabilité.

3.1. Étude de l'hydratation

La modélisation thermodynamique de l'hydratation complète de différents mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (3.1.1.) permet tout d'abord de prévoir la composition à long terme de ces liants. Les flux de chaleur dégagée (3.1.2.) lors de l'hydratation mettent en évidence les changements de mécanismes d'hydratation. Le recoupement des résultats obtenus par analyse thermogravimétrique (3.1.3.), diffraction des rayons X (3.1.4.), microscopie électronique (3.1.5.), résonance magnétique nucléaire (3.1.6.) et analyse de la solution interstitielle (3.1.7.) permet de déterminer la composition de ces pâtes de ciment au cours du temps. Enfin, l'analyse semi-quantitative de la composition minéralogique durant l'hydratation est utilisée pour modéliser les mécanismes d'hydratation (3.1.8.).

3.1.1. Modélisation de l'hydratation complète

Dans les mélanges de ciment Portland, d'anhydrite et de clinker sulfoalumineux étudiés, la proportion de chacun des constituants est choisie (2.2.) de sorte que la ye'elimate (C_4A_3S contenue dans le ciment sulfoalumineux) et l'aluminate de calcium (C_3A contenu dans le ciment Portland) forment majoritairement de l'ettringite, selon les deux réactions 11 et 3 rappelées ci-dessous :



En tenant compte de la composition du clinker sulfoalumineux, de l'anhydrite et du ciment Portland F, ces mélanges sont représentés par la droite rouge dans le diagramme ternaire de la figure 43.

Remarque : le détail du calcul des proportions à partir de la composition du clinker sulfoalumineux, de l'anhydrite et de la moyenne des 10 ciments Portland utilisés est expliqué dans le chapitre 2 (section 2.2.2). Les droites obtenues à partir de la composition du ciment F (figure 43) et de la moyenne des ciments (figure 21) se superposent car la composition du liant F est représentative des autres ciments Portland.

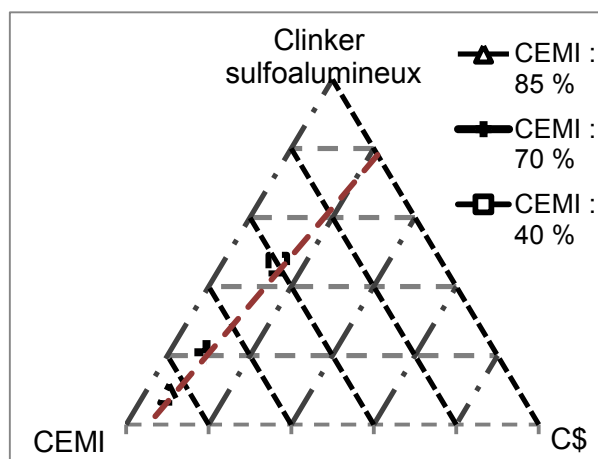


Figure 43. Proportion massique de clinker sulfoaluminé, de ciment Portland F (CEM I) et d'anhydrite (C\$) des mélanges expérimentalement étudiés (40 %, 70 % et 85 %) ainsi que des mélanges équilibrés en sulfate de calcium selon les réactions 3 et 11 (droite en rouge)

La modélisation thermodynamique à l'aide du logiciel GEMS (figure 44) de l'hydratation complète d'une pâte constituée de 80 g d'eau et de 100 g de liant anhydre ($E/C = 0,8$), dont la composition est décrite par la ligne rouge de la figure 43, indique l'assemblage d'hydrates le plus stable pouvant être formé.

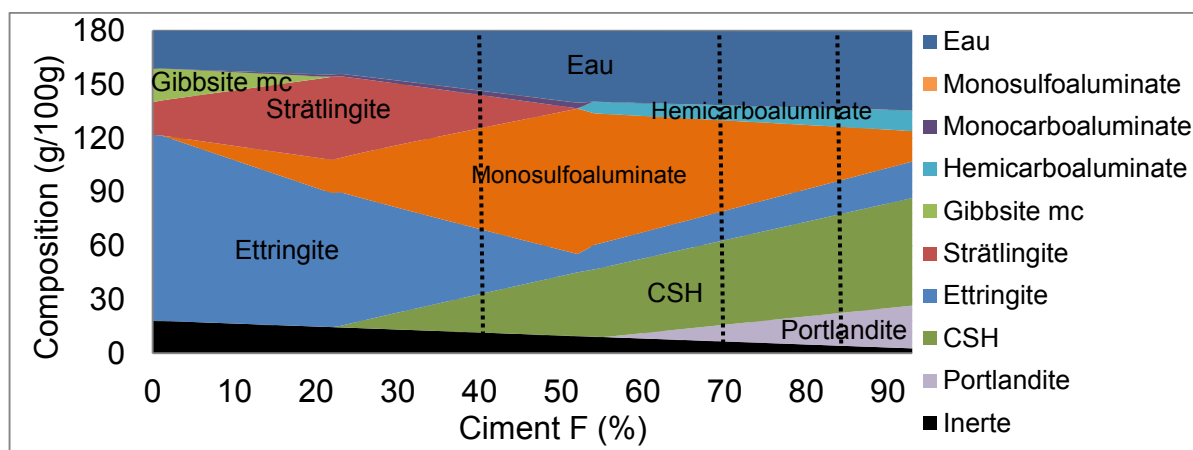


Figure 44. Modélisation thermodynamique de l'hydratation de 100 g de mélange anhydre avec 80 g d'eau (logiciel GEMS)

Remarques :

- la fraction considérée comme inerte (en noir sur la figure 44) est constituée de périclase, de fluorellestadite, de quartz et de C_3FT ;
- l'ettringite ($C_6A_xF_{1-x}H_{32}$), le monosulfoaluminate ($C_4A_xF_{1-x}SH_{12}$), la strätlingite ($C_2A_xF_{1-x}SH_8$), l'hemicarboaluminate ($C_4A_xF_{1-x}C_{0,5}H_{11}$) et le monocarboaluminate ($C_4A_xF_{1-x}CH_{11}$) représentent des solutions solides de ces hydrates contenant du fer et de l'aluminium. Lors de la modélisation, la valeur de x est proche de 1 (absence de fer) pour l'ettringite, de 0,9 pour la strätlingite et le monocarboaluminate. Pour l'hémicarboaluminate et le monosulfoaluminate, la valeur de x varie de 0,9 à 0,65 selon la quantité de brownmillerite et donc de fer dans le mélange.

La gibbsite (mc : microcristalline) et la strätlingite disparaissent lorsque la proportion de ciment Portland (ciment F) dépasse respectivement 20 % et 50 %. Les CSH apparaissent lorsque la proportion de ciment Portland est supérieure à 20 %. La portlandite se forme uniquement dans des mélanges contenant au moins 55 % de ciment Portland.

La quantité d'eau liée par l'hydratation correspond à la différence entre la quantité d'eau libre initialement présente (80 g) et la quantité d'eau libre présente dans le mélange après hydratation (calculé par modélisation). D'après la modélisation, l'hydratation requiert ainsi un rapport E/C de 0,45, 0,37 et 0,35 pour les mélanges contenant respectivement 40 %, 70 % et 85 % de ciment Portland. L'utilisation d'un rapport E/C de 0,5 devrait donc permettre l'hydratation complète des mélanges à 70 % et 85 % de ciment Portland. L'hydratation du mélange à 40 % est aussi possible mais limitée en raison de la faible quantité d'eau libre restante après hydratation.

Lorsque la proportion de ciment Portland augmente, la proportion de monosulfoaluminate croît (jusqu'à 50 % de ciment Portland), puis diminue. La présence de brownmillerite (C_4AF) peut contribuer à expliquer ces résultats pour les mélanges contenant une proportion significative de ciment Portland. En effet, la proportion d'anhydrite n'a pas été ajustée en tenant compte de l'hydratation de ce composé qui conduit à la formation de phases AFm (réaction 5). En revanche, pour des mélanges contenant 30 à 60 % de ciment Portland, l'importante proportion de phase AFm ne peut pas être expliquée que par la présence de quelques pourcents (entre 3 et 5 %) de brownmillerite. La formation d'une proportion importante de phases AFm est confirmée par l'étude expérimentale de ce chapitre.

Remarque : d'après la modélisation, la katoite (C_3AH_6) ou l'hydrate : C_3FH_6 ne sont pas formés. En revanche, si la formation d'hydrogrenat ($C_3AS_xH_{6-2x}$) est permise, les phases AFm ne sont plus formées mais remplacées par de l'hydrogrenat et de l'ettringite. Lors de la modélisation, la formation d'hydrogrenat est volontairement interdite car cet hydrate se forme uniquement à très long terme dans le ciment Portland et/ou à des températures de cure bien supérieures à la température ambiante (Paul et Glasser, 2000). Dans le ciment sulfoalumineux (Zhang, 2000), l'hydrogrenat ne se forme pas non plus durant les six premiers mois d'hydratation si la température est inférieure à 55 °C (figure 45).

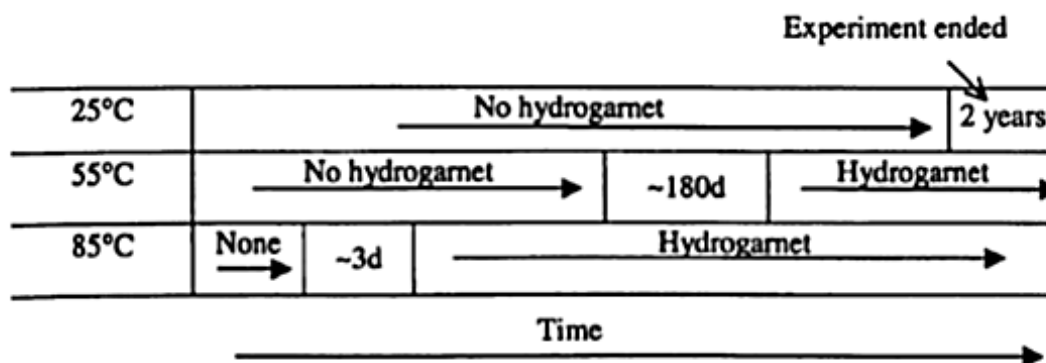


Fig.7.5.1. Formation of hydrogarnet phase at different temperatures with age.

Figure 45. Formation d'hydrogrenat dans un ciment sulfoalumineux en fonction de la température de cure (Zhang, 2000)

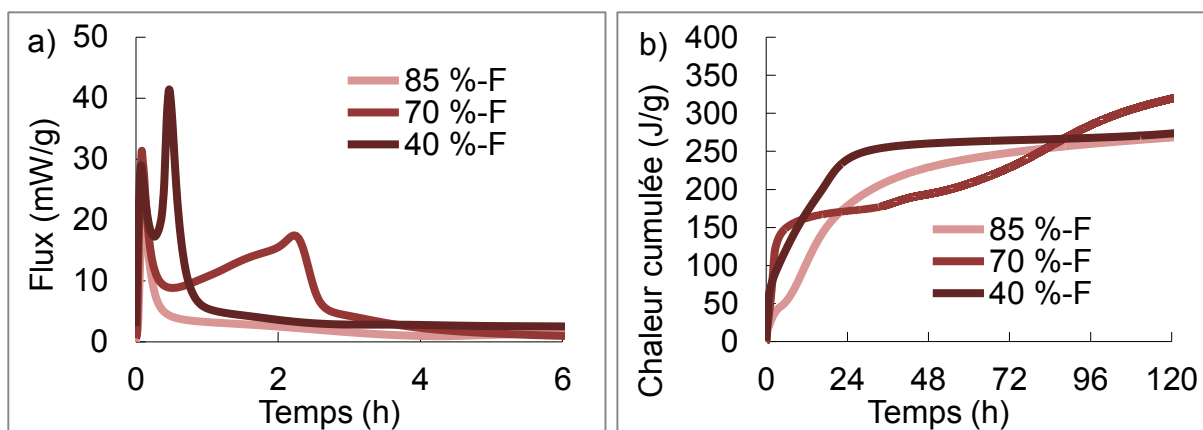
L'assemblage d'hydrates modélisé est confronté à l'étude de l'hydratation expérimentale de trois formulations, analysée en premier lieu par calorimétrie isotherme (3.1.2.).

3.1.2. Calorimétrie

Les réactions chimiques dégagent de la chaleur lors de l'hydratation. Les flux de chaleur dégagée par l'hydratation des mélanges (figure 46a) incorporant 85 %, 70 % et 40 % de ciment Portland montrent des différences notables.

Un premier flux de chaleur survient systématiquement durant les premières minutes qui suivent le mélange du ciment et de l'eau. Ensuite, un fort dégagement de chaleur se produit durant les deux premières heures pour les formulations à 40 % et 70 %, alors que le mélange à 85 % libère très peu de chaleur durant les six premières heures.

La chaleur cumulée (figure 46b) montre que la réactivité des mélanges contenant peu de ciment Portland (40 % et 70 %) est plus importante durant les six premières heures que pour le mélange à 85 %. Pour le mélange contenant le moins de ciment Portland (40 %), la chaleur dégagée est particulièrement importante durant le premier jour (260 J/g) puis n'augmente pratiquement plus par la suite (270 J/g au 4^{ème} jour). Au-delà de 6 heures, le mélange contenant 70 % de ciment Portland dégage continuellement de la chaleur sans stabilisation au terme des observations (5^{ème} jour). La formulation à 85 % de ciment Portland libère très peu de chaleur durant les six premières heures mais la chaleur cumulée après 5 jours est similaire à celle des autres mélanges.



Figures 46. Flux durant 6 heures (3a) et chaleur cumulée sur 5 jours (3b), par gramme de ciment anhydre, lors de l'hydratation des différents mélanges

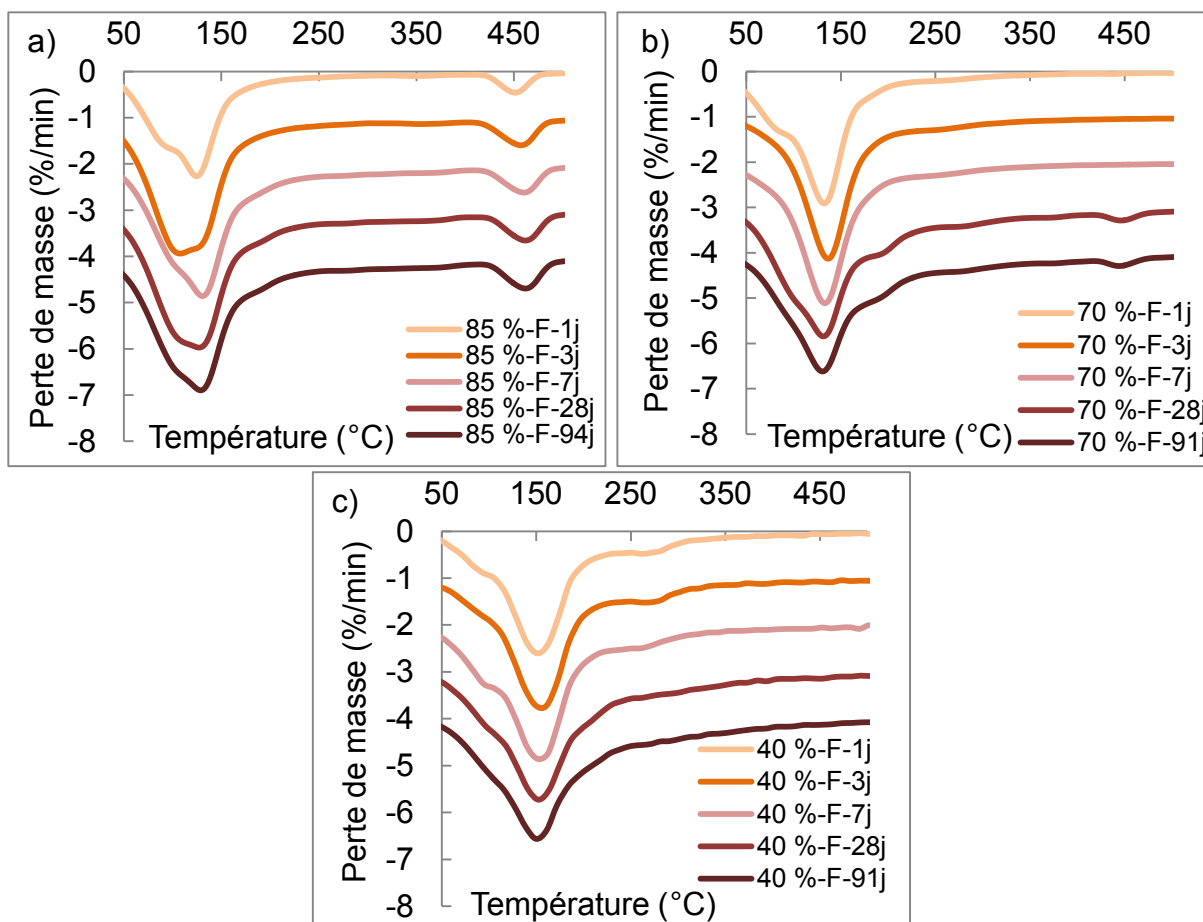
Les flux de chaleur observés confirment que la variation de composition minéralogique des liants anhydres induit des réactions chimiques qui ont lieu à des vitesses et des intensités différentes. L'analyse thermogravimétrique (2.4.2.) permet quant à elle de mettre en évidence la nature des hydrates formés au cours de l'hydratation (3.1.3.).

3.1.3. Analyse thermogravimétrique

Les figures 47a, b et c représentent la différentielle de la perte de masse lors de la montée en température pour les différentes formulations après 1, 3, 7, 28 et 91 jours d'hydratation.

Dans le mélange contenant 85 % de ciment Portland (figure 47a), la formation de portlandite a lieu dès le premier jour d'hydratation (perte de masse à 450 °C), tandis que pour la formulation à 70 % (figure 47b), la portlandite apparaît seulement après 28 jours d'hydratation. Pour la formulation à 40 % de ciment Portland (figure 47c), la portlandite n'est pas détectée. Ces données sont en accord avec la modélisation de l'hydratation complète avec le logiciel GEMS des mélanges de ciment sulfoalumineux et Portland (3.1.1.).

Hormis la présence de portlandite, l'analyse thermogravimétrique met aussi en avant une perte de masse très importante de 90 °C à 250 °C. Cette perte est liée à la présence de CSH, d'ettringite et des phases AFm.



La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min afin d'assurer une meilleure lisibilité.

Figures 47. Perte de masse (%/min) à 1, 3, 7, 28 et 90 jours des mélanges contenant 85 % (a), 70 % (b) et 40 % (c) de ciment Portland

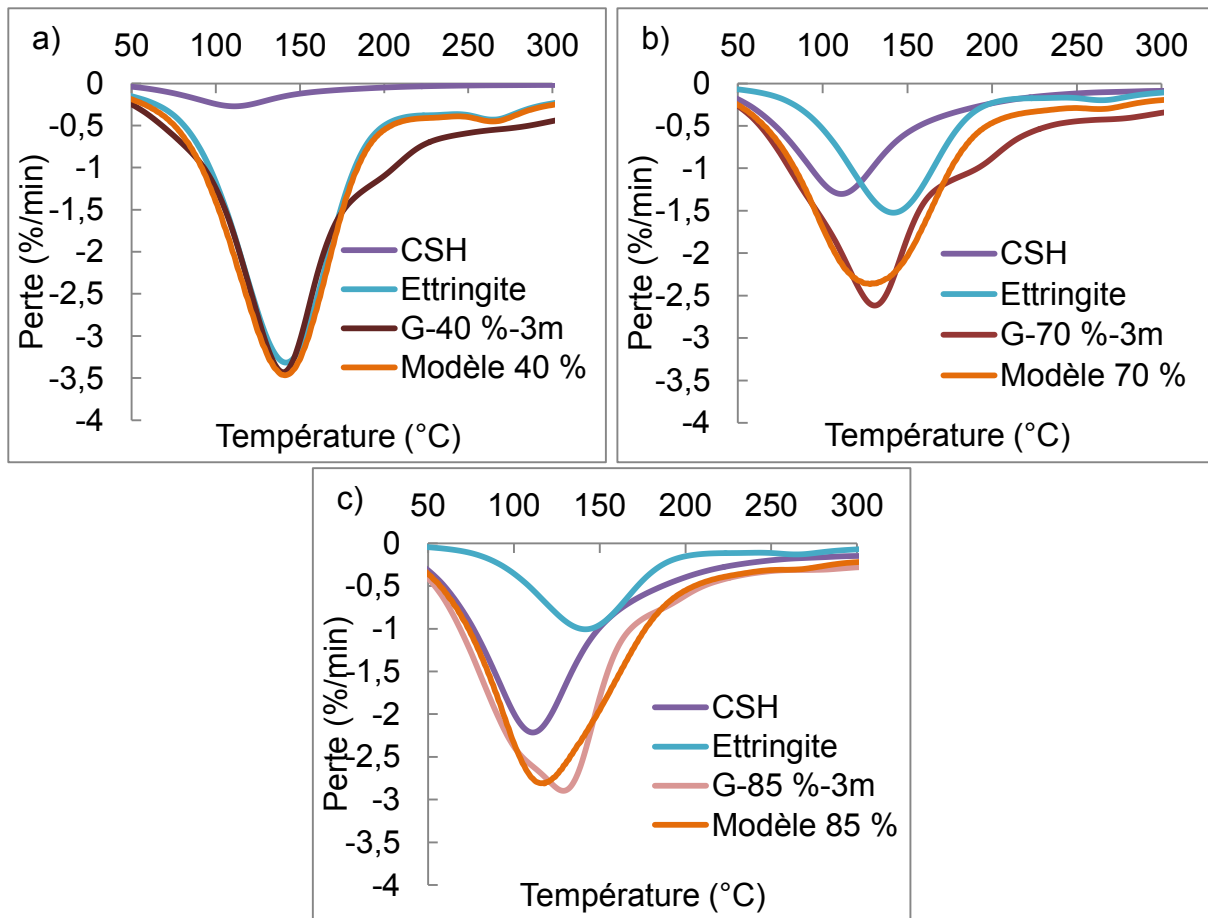
Les figures 48a, b et c comparent l'analyse thermogravimétrique après 3 mois d'hydratation des différents mélanges, avec celles de CSH et d'ettringite pures. La courbe modèle (en orange) est obtenue par sommation pondérée des pertes de masse des CSH et de l'ettringite, de sorte que la courbe modèle corresponde au mieux à la courbe expérimentale.

Remarque : les courbes des CSH et de l'ettringite ont été obtenues à partir de C_3S de synthèse hydraté pendant 28 jours et d'ettringite de synthèse.

Pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland (figure 48a), la perte de masse est centrée sur 140 °C. Cette température correspond à la déshydratation de l'ettringite seule, les CSH étant quasiment absents. La différence entre le modèle (en orange) et la courbe expérimentale (en rouge) entre 180 °C et 300 °C peut être attribuée à des phases AFm (strätlingite et monosulfoaluminate) présentes dans le mélange.

Pour 70 % de ciment Portland (figure 48b), la perte de masse est liée à des CSH et de l'ettringite. Là encore, la différence entre le modèle et la courbe (vers 200 °C)

correspond à des phases AFm. Dans le mélange contenant 85 % (figure 48c) de ciment Portland, le signal n'est plus centré sur 140 °C mais plutôt sur 100 °C, indiquant ainsi une très forte proportion de CSH et une faible proportion d'ettringite.



Figures 48. Comparaison de la perte de masse (%/min) de l'ettringite (AFt), des CSH et des différents mélanges après 3 mois d'hydratation

Remarque : pour la formulation à 40 % de ciment Portland, un épaulement est présent à 1, 3 et 7 jours vers 260 °C, puis disparaît après sept jours d'hydratation. Ce pic pourrait correspondre à de la gibbsite (figure 47c).

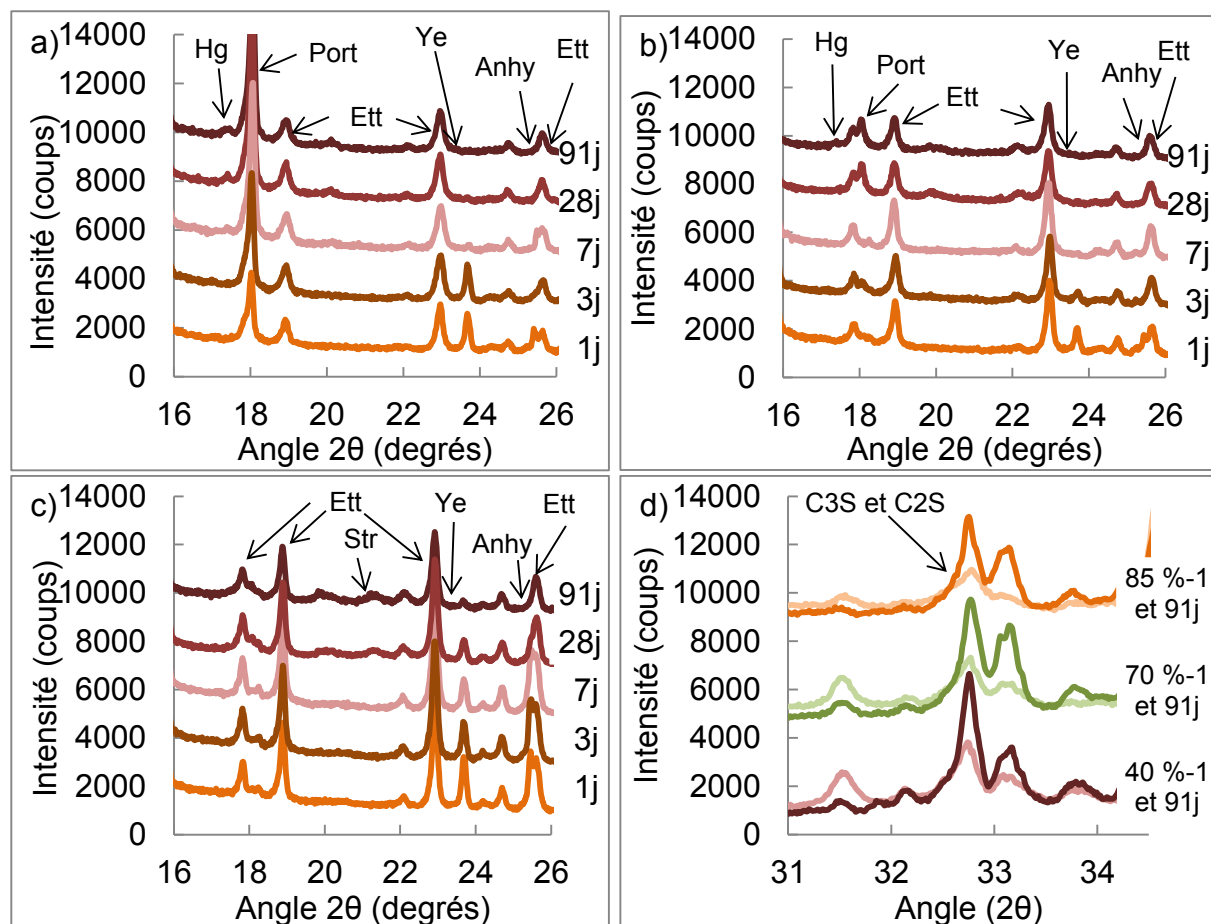
L'analyse thermogravimétrique permet de mettre en évidence la différence de composition des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland. Les hydrates formés à long terme correspondent bien à ceux prédits par la modélisation thermodynamique.

En revanche, la modélisation de l'hydratation complète (figure 44) n'a pas permis de prédire l'apparition et la disparition de gibbsite (formulation à 40 %) ou encore la formation tardive de la portlandite pour la formulation à 70 % de ciment Portland. Ces essais montrent, comme la calorimétrie, qu'au-delà de la nature et de la quantité, les vitesses de formation sont différentes d'un mélange à l'autre.

En complément, la diffraction des rayons X permet l'identification des hydrates cristallisés formés au cours du temps mais également celle des composés anhydres qui n'ont pas encore réagi (3.1.4.).

3.1.4. Diffraction des rayons X

Sur la figure 49a, on observe, comme décrit par analyse thermogravimétrique, que la formulation à 85 % de ciment Portland contient de la portlandite (raie de diffraction à 18° en 2θ) dès le premier jour. Pour celle à 70 % de ciment Portland (figure 49b), ce pic apparaît tardivement, alors qu'il est absent pour celle à 40 % de ciment Portland (figure 49c).



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 (b) ou de 4000 coups (d) afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 49. Diffractogrammes réalisés au cours de l'hydratation pour les mélanges contenant 85 % (a), 70 % (b) et 40 % (c) de ciment Portland. Comparaison de l'hydratation de l'alite et de la bélite à 91 jours (d)

Tous les mélanges contiennent de l'ettringite (raies à $17,8^\circ$, $18,9^\circ$, $22,9^\circ$ et $25,5^\circ$ en 2θ), mais ces raies sont plus intenses pour l'échantillon contenant 40 % de ciment Portland. Pour tous les mélanges, l'anhydrite (raie à $25,4^\circ$ en 2θ) et la ye'elimeite (raie

à 23,6° en 2 θ) disparaissent après quelques jours d'hydratation, alors que l'alite et la bélite (figure 49d) ne sont pas entièrement consommées au bout de 3 mois.

La diffraction montre également une différence entre les formulations contenant 40 % de ciment Portland et celles en contenant 70 % ou 85 %. Avec 40 % de ciment Portland, de la strätlingite apparaît à 28 jours (raie à 21° en 2 θ), alors que pour les autres mélanges, une faible proportion de katoite (ou d'hydrogrenat : Hg) est formée (raie à 17,2° en 2 θ).

Remarque : le composé (Hg, figures 49a et b) formé dans les mélanges à 70 % et 85 % présente une structure proche de celle de la katoite (C₃AH₆) mais le paramètre de maille est légèrement différent. Cette variation de paramètre de maille peut être expliquée par l'inclusion de fer et/ou de silicium (C₃(A,F)S_xH_{6-2x}). La modélisation ne prédit pas la formation de katoite mais de l'hydrogrenat pourrait toutefois être formé. La formation de cet hydrate est cependant difficilement modélisable car plus stable que le monosulfoaluminate ; sa formation induirait alors le remplacement complet du monosulfoaluminate par de l'ettringite et de la katoite (réaction 18).

Comme décrit dans le deuxième chapitre (2.4.4.), l'affinement Rietveld et l'analyse thermogravimétrique permettent de décrire semi-quantitativement le taux d'hydratation de chaque composé. Ce calcul est utilisé pour modéliser la cinétique d'hydratation des mélanges (3.1.8.). Les observations issues des analyses précédentes sont tout d'abord confirmées par microscopie électronique en transmission permettant l'étude de la morphologie et de la composition chimique des hydrates, aussi bien amorphes que cristallisés (3.1.5.).

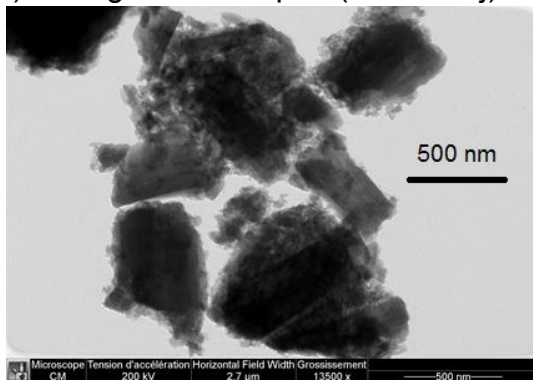
3.1.5. Microscopie électronique

La formation d'ettringite (baguette) et de gibbsite (gel amorphe) durant le premier jour est confirmée pour la formulation à 40 % (figures 50a et b).

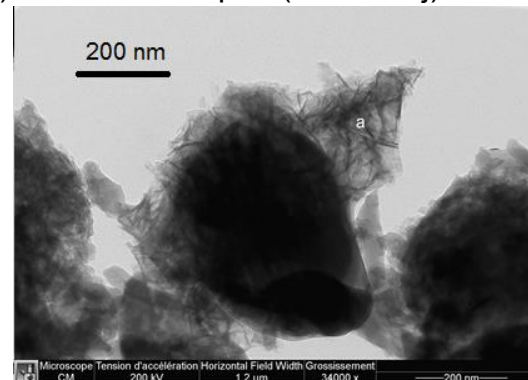
À sept jours, la phase amorphe (figure 50c) est toujours présente mais elle contient alors 2 % de silicium. Ce changement de composition pourrait correspondre à la transformation de la gibbsite en strätlingite (réaction 17) : la gibbsite s'enrichit progressivement en silicium. Sur un échantillon ayant été hydraté pendant 28 jours (figure 50d), de la strätlingite cristallisée sous forme de plaquettes a pu être observée.

Des essais sur la pâte contenant 85 % de ciment Portland indiquent à 28 jours la présence de portlandite (figure 50e) et de CSH (figure 50f), confirmant ainsi les données recueillies par analyse thermogravimétrique.

a) Ettringite et amorphe (40 %-F-1j)

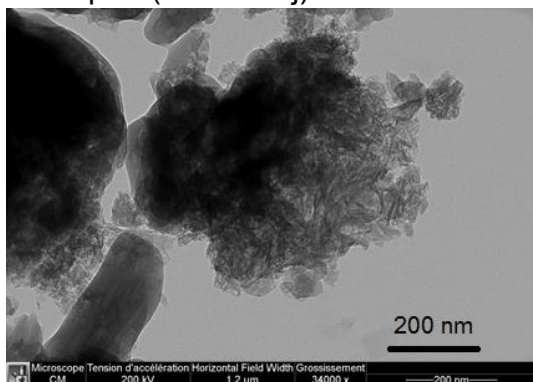


b) Point a : amorphe (40 %-F-1j)



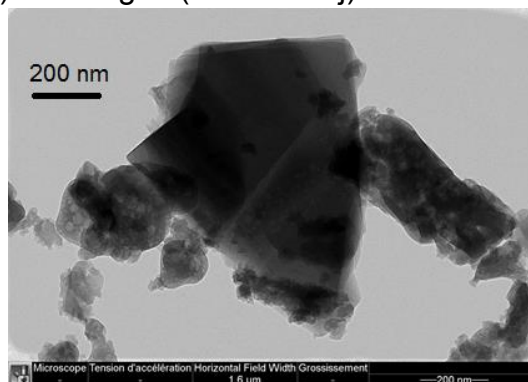
Atome	O	Al	Si	S	Ca	Fe
%	61	30	0,4	1,8	6,0	0,5

c) Amorphe (40 %-F-7j)



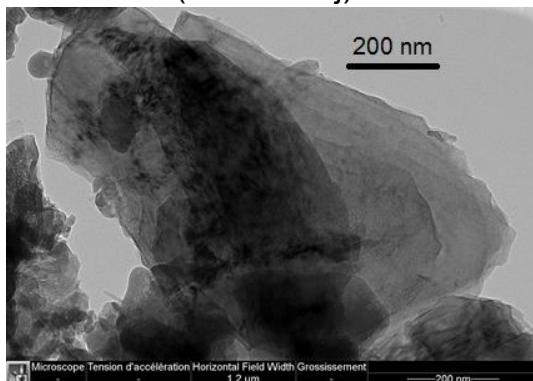
Atome	O	Na	Al	Si	Ca	Fe	S
%	61	0,1	31	2,1	4,9	0,6	0,6

d) Strätlingite (40 %-F-28j)



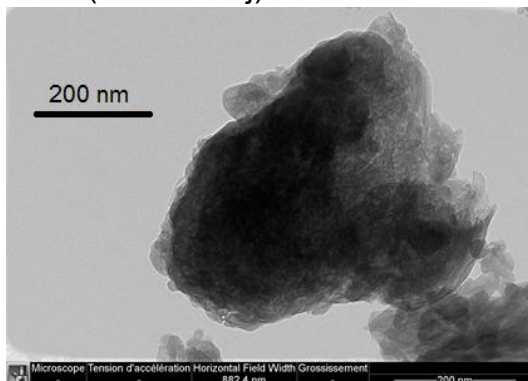
Atome	O	K	Al	Si	Ca	Fe
%	68	0,2	13	6,7	12	0,4

e) Portlandite (85 %-F-28j)



Atome	O	Al	Si	S	Ca
%	58	0,2	0,5	0,2	41

f) CSH (85 %-F-28j)



Atome	O	Al	Si	S	Ca	Fe
%	65	1,2	12	0,7	20	0,3

Figures 50. Clichés et analyses chimiques par microscopie électronique en transmission

La résonance magnétique nucléaire, permettant de connaître l'environnement chimique de l'aluminium et du silicium, complète l'étude de l'hydratation (3.1.6.).

3.1.6. Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire du silicium 29 (figure 51) à 28 jours d'hydratation permet de comparer l'environnement chimique des atomes de silicium (Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 ou Q_4) dans les différents mélanges.

Pour les échantillons contenant 70 % et 85 % de ciment Portland, le silicium est majoritairement (près de 70 %) présent sous forme de Q_1 et Q_2 (déplacement chimique entre - 90 et - 75 ppm). Dans ces échantillons, chaque atome de silicium est donc relié à 1 (Q_1) ou 2 (Q_2) autres atomes de silicium. Dans les ciments, ce type d'atome est présent dans les CSH. La proportion de la raie attribuée au silicium de type Q_0 (déplacement chimique entre - 75 et - 65 ppm) est bien plus faible (environ 30 %). Ces atomes correspondent au silicium contenu dans le C_2S et le C_3S qui n'ont pas encore réagi après 28 jours d'hydratation.

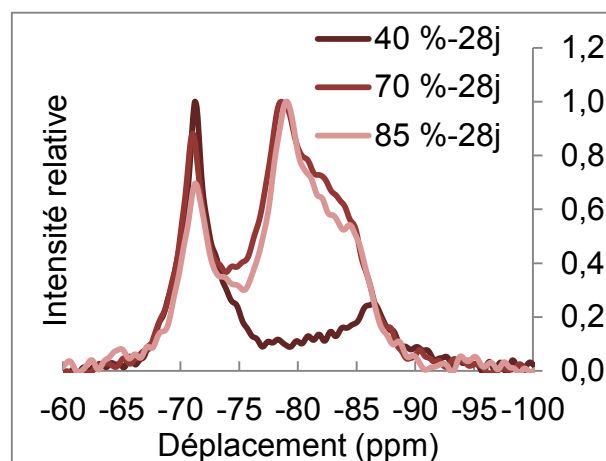


Figure 51. Résonance magnétique nucléaire du silicium à 28 jours

Pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland, le déplacement chimique du silicium (entre - 75 et - 65 ppm) correspond majoritairement (65 %) à celui d'atomes en Q_0 . Le silicium ayant un déplacement chimique compris entre - 90 et - 75 ppm peut être attribué à la strätlingite (35 %). Le taux d'hydratation des silicates est donc faible après 28 jours d'hydratation (35 %). La résonance magnétique nucléaire montre que pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland, la proportion d'hydrates (strätlingite ou CSH) est bien plus faible que pour les mélanges contenant 70 % et 85 % de ciment Portland.

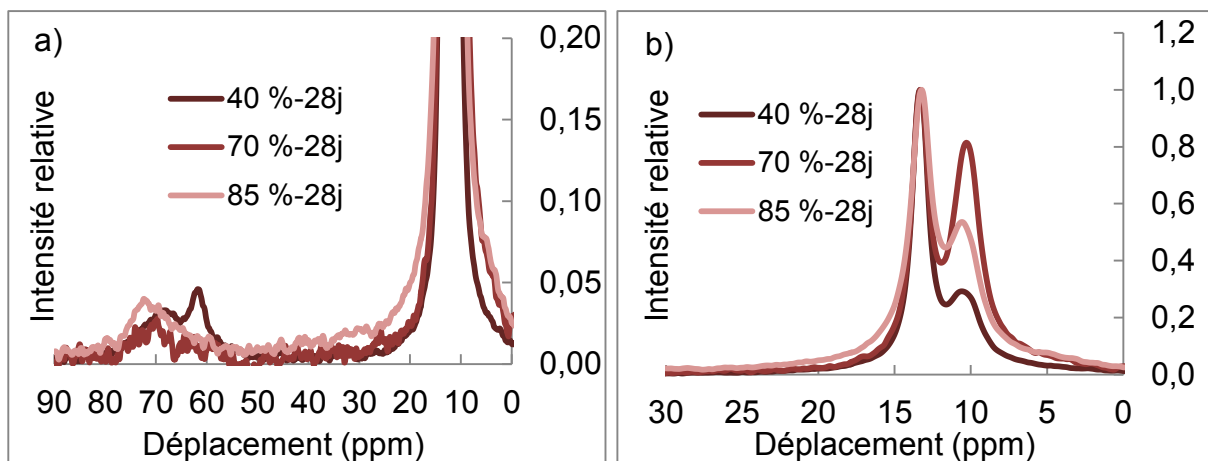
Le taux d'hydratation des atomes de silicium (tableau 27) calculé à partir de l'affinement Rietveld (section 3.1.8.) est similaire à celui obtenu grâce à la résonance magnétique nucléaire : près de deux tiers pour les mélanges à 85 % et 70 % alors qu'il est seulement d'un tiers pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland. Le taux d'hydratation du silicium correspond au rapport du nombre de moles de silicium contenu dans le C_3S et C_2S avant hydratation (0j) sur le nombre de moles de silicium présent après 28 jours d'hydratation. Notons que l'hydratation des silicates peut être

ralentie par la faible proportion d'eau libre disponible pour l'hydratation du mélange à 40 %. En effet, le rapport E/C utilisé est de 0,5, alors que d'après la modélisation (3.1.1.), l'hydratation complète nécessite un rapport E/C de 0,45.

		85 %	70 %	40 %
0 j	C ₂ S dans 150 g de pâte (g)	13	12	10
	C ₃ S dans 150 g de pâte (g)	52	43	24
	Atome de silicium lié au C ₂ S et au C ₃ S dans 150 g de pâte (mole)	0,30	0,26	0,16
28 j	C ₂ S dans 150 g de pâte (g)	5	10	13
	C ₃ S dans 150 g de pâte (g)	9	5	8
	Atome de silicium lié au C ₂ S et au C ₃ S dans 150 g de pâte (mole)	0,07	0,08	0,11
	Taux d'hydratation du silicium (%)	77	69	32

Tableau 27. Taux d'hydratation du silicium obtenu par affinement Rietveld (section 3.1.8.)

La résonance magnétique nucléaire de l'aluminium montre, comme avec la diffraction des rayons X, que la quasi-totalité de l'aluminium contenu dans la ye'elinite et le C₃A a réagi en 28 jours (figure 52a). En effet, la faible aire sous les raies liées à l'aluminium au degré d'oxydation +IV (de 50 ppm à 80 ppm) montre que ces composés ont disparu, tandis que la raie entre 5 et 20 ppm (figure 52b) indique la présence d'aluminium au degré d'oxydation +VI contenu dans des hydrates tels que l'ettringite et les phases AFm (monosulfoaluminate, strätlingite).



Figures 52. RMN de l'aluminium à 28 jours de 0 à 90 ppm (a) et de 30 à 30 ppm (b)

Les deux raies comprises entre 5 et 20 ppm (figure 52b) pourraient respectivement correspondre à de l'ettringite (13,5 ppm) et à du monosulfoaluminate (10,6 ppm). Qualitativement, le pic à 10,6 ppm est plus intense pour les mélanges contenant 70 % et 85 % de ciment Portland. Ainsi, pour ces formulations, le rapport du nombre de moles de monosulfoaluminate sur le nombre de moles d'ettringite devrait être supérieur à celui de la formulation à 40 % (figure 52b).

Cependant, l'intensité de la raie à 10,6 ppm dépend fortement des conditions expérimentales, en particulier du temps mort entre l'impulsion et du temps d'analyse mais aussi de la vitesse de rotation du rotor. Pour pouvoir quantifier et déconvoluer correctement le « massif » compris entre 5 et 20 ppm, de nombreux essais complémentaires doivent être réalisés. Une telle étude n'a pas pu être conduite dans le cadre de cette thèse.

Comme la résonance magnétique nucléaire ou la microscopie électronique, l'analyse de la solution interstitielle complète les observations obtenues par diffraction des rayons X ou par les analyses thermogravimétriques (3.1.7.).

3.1.7. Solution interstitielle

Les hydrates formés au cours de l'hydratation (ettringite, chaux, etc.) sont en équilibre avec la solution interstitielle contenue dans les pores de la pâte de ciment. La composition de la solution interstitielle donne donc des indications sur la nature des hydrates formés, ainsi que sur leur stabilité.

Le tableau 28 indique les concentrations (en mmol/L) de sodium, de potassium, de fer, de silicium, d'aluminium, de calcium et de soufre pour les trois mélanges étudiés (contenant 85 %, 70 % et 40 % de ciment F) à 1, 3 et 7 jours. Ces concentrations sont obtenues par ICP après extraction mécanique de la solution interstitielle d'une pâte gâchée avec un rapport E/C de 0,5 (protocole décrit à la section 2.4.7.).

Jours	85 %-F			70 %-F			40 %-F		
	1	3	7	1	3	7	1	3	7
Na	128	179	185	184	184	209	386	355	337
K	204	289	513	200	207	236	273	235	205
Fe	0	0.02	0.02	1.0	1.1	1.2	0.1	2.0	2.4
Si	0,0	0,4	0,3	0,2	1,3	1,4	0,6	0,8	1,2
Al	0	0,5	0,4	66	13	7	327	108	31
Ca	13,9	1,0	1,0	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1
S	98	3	2	107	20	12	52	56	80

Tableau 28. Concentration (mmol/L) après extraction à 1, 3 et jours

Pour tous les mélanges, la concentration en potassium est très importante (de 200 à 500 mmol/L). La quantité de sodium en solution augmente lorsque la proportion de ciment Portland diminue (de 100-200 mmol/L pour 85 % de ciment F à plus de 300 mmol/L pour 40 %). Ces observations sont conformes à l'analyse de la composition de la solution interstitielle du ciment Portland (section 2.1.1) qui contient peu de sodium et beaucoup de potassium (respectivement 58 et 279 mmol/L), tandis que le clinker sulfoalumineux (section 2.1.2) contient beaucoup de sodium et de potassium (respectivement 296 et 234 mmol/L).

Les concentrations en fer, en silicium et en aluminium augmentent également lorsque la proportion de ciment Portland diminue. Comparée à celle d'un ciment Portland (Lothenbach et Winnefeld, 2006), la concentration en fer de 2 mmol/L du mélange à 40 % de CEM I est très élevée. Elle pourrait être due à un équilibre avec l'une des phases contenant du fer ou à la présence de fer (+II).

Pour le silicium, la quantité présente en solution est également conséquente pour le mélange contenant peu de ciment Portland. S'agissant de l'aluminium, la concentration augmente également avec le pourcentage de ciment sulfoalumineux mais elle diminue entre 1 et 7 jours.

La quantité de calcium présente à 1 jour dans la formulation contenant 85 % de ciment Portland est bien plus élevée (facteur 100) que dans les deux autres formulations. Pour les mélanges contenant 85 et 70 % de ciment Portland, la concentration en soufre diminue rapidement après 1 jour, alors que pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland, cette concentration reste élevée.

Il est difficile d'interpréter ces résultats en termes de stabilité des hydrates car ils sont en général constitués de plusieurs éléments. Par exemple, la quantité importante de silicium dans la formulation contenant 40 % de ce Portland semblerait indiquer que les CSH puissent être formés dans ce mélange, alors qu'en réalité, la concentration en calcium est trop faible pour que cet hydrate soit stable.

Le calcul des indices de sursaturation (section 2.5.1.) permet au contraire de tenir compte des différents éléments chimiques. L'utilisation des indices de sursaturation effectifs - indice de sursaturation divisé par le nombre d'éléments interagissant lors de la dissolution de l'hydrate - permet par ailleurs de comparer les différents hydrates entre eux (tableau 29).

Jours	85 %-F			70 %-F			40 %-F		
	1	3	7	1	3	7	1	3	7
Ettringite ss	0,5	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	0,2
SO ₄ -AFm ss	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
Tob_jen_ss	0,1	0,1	0,1	-0,1	0,0	0,1	-0,1	0,0	0,0
Al(OH)mc	-2,3	-0,9	-1,2	0,2	-0,4	-0,5	0,4	0,1	-0,2
Gypse	-0,1	-1,5	-1,7	-0,9	-1,4	-1,5	-1,3	-1,2	-1,3
Portlandite	0,1	0,0	0,1	-0,6	-0,3	-0,3	-0,5	-0,3	-0,4
Hydrogrenat	0,2	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	0,7
C ₃ AH ₆	-0,5	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,1	0,2	-0,1
Strätlingite	0,0	0,2	0,2	0,6	0,7	0,7	0,6	0,8	0,7

Tableau 29. Indice de sursaturation effectif (Tob_jen_ss : tobermortie et jennite solide solution - Ettringite ss : solide solution d'ettringite avec et sans fer - SO₄-AFm ss : solution solide de monosulfoaluminate avec et sans fer)

Par exemple, pour la portlandite (CH) l'indice de sursaturation est divisé par 3 (dissociation en 1 cation Ca^{2+} et 2 hydroxydes OH^-), tandis que pour l'ettringite ($\text{C}_6\text{A}\$3\text{H}_{32}$, $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), l'indice est divisé par 15 (dissociation en 6 cations Ca^{2+} , 2 anions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, 3 anions SO_4^{2-} et 4 anions OH^-).

Comme observé par diffraction des rayons X et analyse thermogravimétrique, le calcul de l'indice de sursaturation de la portlandite montre que cet hydrate est stable (indice positif) durant la première semaine, mais uniquement pour le mélange contenant 85 % de ciment Portland.

Les indices de sursaturation indiquent aussi que l'ettringite est sursaturée pour tous les mélanges. À 7 jours, le monosulfoaluminate a un indice légèrement supérieur à celui de l'ettringite, indiquant alors qu'une partie de l'ettringite formée devrait être convertie en monosulfoaluminate à plus long terme. Les CSH sont seulement sursaturés à 1 jour pour le mélange contenant 85 % de ciment Portland. La valeur positive mais très proche de zéro à 3 et 7 jours pour les mélanges à 70 % et 40 % peut expliquer le fait que cet hydrate ne soit pas formé à court terme dans ces mélanges.

La gibbsite est sursaturée uniquement à court terme pour les mélanges les plus riches en ciment sulfoalumineux. Cet hydrate a été détecté à 1 jour et 7 jours par analyse thermogravimétrique et par microscopie électronique. Sa disparition à long terme est confirmée par un indice de sursaturation négatif à 7 jours. Le gypse n'a pas été observé expérimentalement car ce composé est toujours sous-saturé (indice négatif).

La strätlingite est sursaturée pour l'ensemble de ces mélanges et son indice de sursaturation est très élevé pour le mélange contenant 40 % et 70 % de ciment Portland. Cet hydrate a pu être observé pour la formulation à 40 % à long terme par diffraction des rayons X. Sa formation lente et sa détection uniquement à long terme peuvent être expliquées par des facteurs cinétiques ainsi qu'une faible cristallinité. Pour la formulation à 70 %, la formation de portlandite à 28 jours pourrait expliquer que même si une faible proportion de strätlingite est formée à court terme (comme indiqué par modélisation (3.1.8.)), elle n'est pas stable à plus long terme (le mélange de portlandite et de strätlingite est instable, (Damidot *et al*, 2004)).

L'hydrogrenat est très fortement sursaturé (0,6-0,9) pour l'ensemble des formulations mais cet hydrate n'est pas formé à court terme pour des raisons de cinétique (Paul et Glasser, 2000). Comme indiqué précédemment, sa formation à plus long terme (6 mois ou 1 an) dans les mélanges de ciment sulfoalumineux et Portland nécessite des recherches plus approfondies.

Le calcul des indices de sursaturation permet donc de souligner le lien qui existe entre la stabilité des hydrates formés et la concentration des éléments chimiques en solution.

Basée sur les résultats expérimentaux décrits dans les sections précédentes, la modélisation thermodynamique permet la simulation de l'hydratation au cours du temps des différentes formulations (3.1.8.).

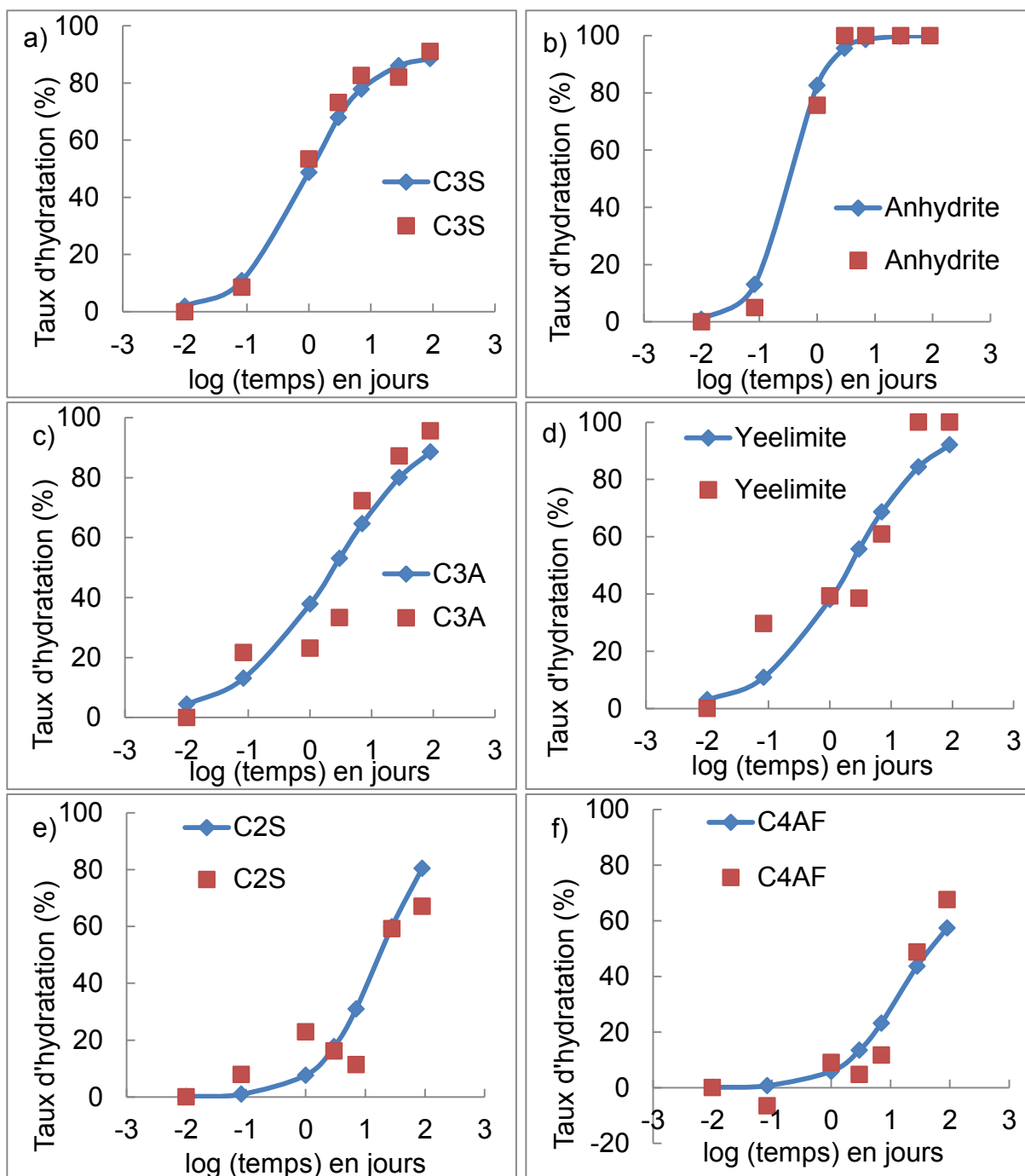
3.1.8. Analyse semi-quantitative et modélisation de la cinétique d'hydratation

Comme décrit dans le chapitre 2, la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique, l'affinement selon la méthode Rietveld et l'utilisation d'un étalon ont permis la détermination semi-quantitative de la composition des pâtes hydratées au cours du temps (1, 2 et 7 jours ainsi qu'après 1 et 3 mois d'hydratation). Ces résultats sont complétés par la composition à 2 heures d'hydratation qui est obtenue après arrêt de l'hydratation.

Les cinétiques expérimentales de dissolution de l'alite, de la bélite, de l'aluminate tricalcique, de la brownmillerite et de la ye'elimeite sont modélisées (figures 53) par une fonction de type sigmoïde (section 2.5.2). Les alcalins et la chaux libres sont considérés comme rapidement solubles (dissous en moins d'un quart d'heure). Les figures 53a, b, c, d, e et f représentent le pourcentage d'hydratation des composés réactifs contenus dans le mélange à 85 % de ciment Portland. La représentation (axe des temps en échelle log) va de 14 minutes après gâchée jusqu'à 100 jours.

Les taux d'hydratation obtenus expérimentalement (en rouge) sont bien décrits par le modèle de la cinétique d'hydratation (courbe en bleu). Des variations importantes (plusieurs pourcents) sont cependant observées pour les composés présents en faible proportion (inférieure à 10 % dans le mélange initial : C_3A , C_4A_3S et C_4AF). En effet, une erreur de 1 ou 2 % lors de la détermination expérimentale de leur proportion entraîne alors une incertitude de 10 % à 50 % sur le taux d'hydratation. La modélisation permet de « lisser » les valeurs expérimentales comme par exemple pour la brownmillerite (figure 53f) dont le taux d'hydratation est légèrement négatif à 2 heures d'hydratation.

Ces cinétiques de dissolution sont utilisées pour modéliser l'hydratation des trois mélanges étudiés contenant 85 %, 70 % et 40 % de ciment Portland.



Figures 53. Pourcentage d'hydratation au cours du temps obtenu expérimentalement (points en rouges) et par calculs (courbe en bleu)

Formulation à 85 %

Le tableau 30 indique les résultats de l'analyse semi-quantitative de la composition de 150 g de pâte de ciment au cours du temps pour la formulation contenant 85 % de ciment Portland.

Temps	85 %-F						
	0 h	2 h	1 j	3 j	7 j	28 j	91 j
Eau libre	50	44	34	24	21	17	17
Amorphe	-	3	30	41	42	55	59
Ye'elimite	6	4	3	3	2	-	-
Alite	52	47	24	14	9	9	5
Bélite	13	12	10	11	12	5	4
Aluminate tricalcique	4	3	3	3	1	1	-
Brownmillerite	8	9	7	8	7	4	3
Anhydrite	6	5	1	-	-	-	-
Gypse	2	3	-	-	-	-	-
Strätlingite	-	-	-	-	-	-	-
Ettringite	-	14	21	24	30	27	29
Portlandite	-	-	8	14	16	17	17
Katoite	-	-	-	-	-	5	7
SO ₄ -AFm	-	-	-	-	-	2	1
Calcite	1	-	3	3	5	3	5
Bassanite	2	-	-	-	-	-	-
Arcanite	1	-	-	-	-	-	-
Thernatite	1	-	-	-	-	-	-
Chaux libre	1	-	-	-	-	-	-
Inerte	4	5	5	5	6	6	4
Total				150			

Tableau 30. Composition expérimentale (pourcentage massique) de la pâte de ciment au cours du temps (mélange à 85 %)

La figure 54 présente la modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation pour ce même mélange. Pour l'eau et quelques hydrates, le tableau 31 compare les proportions obtenues expérimentalement avec celles calculées par modélisation.

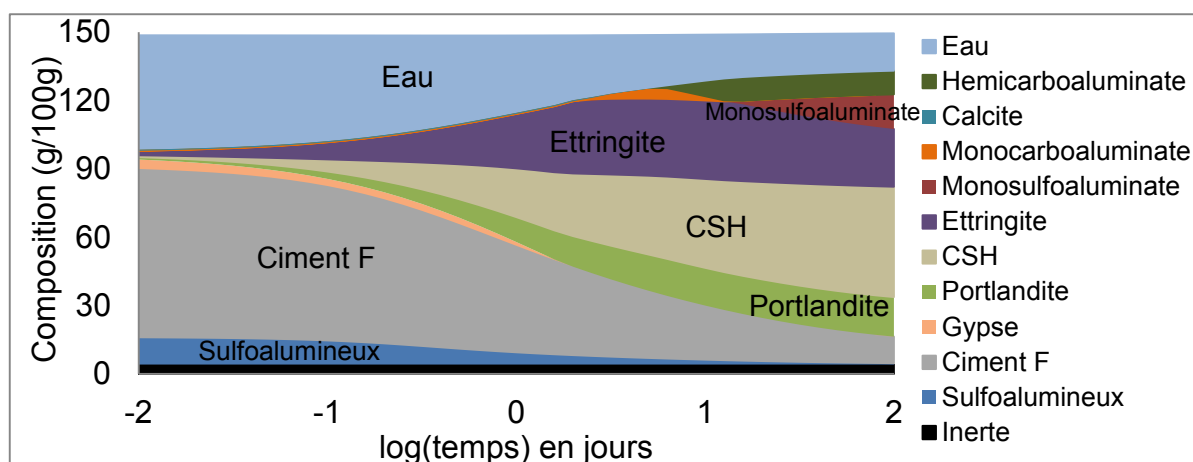


Figure 54. Modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation du mélange contenant 85 % de ciment Portland

Temps		85 %-F					
		2 h	1 j	3 j	7 j	28 j	91 j
Eau libre	Expérience	44	34	24	21	17	17
	Modèle	47	34	25	22	18	16
Portlandite	Expérience	-	8	14	16	17	17
	Modèle	3	11	15	16	17	17
Ettringite	Expérience	14	21	24	30	27	29
	Modèle	7	24	33	34	31	25
Amorphe (CSH) + AFm	Expérience	3	30	41	42	57	60
	Modèle	4	21	33	42	60	74

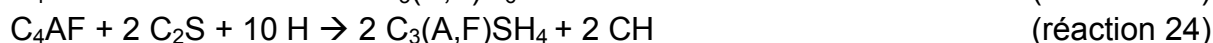
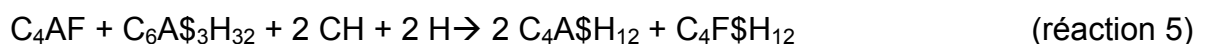
Tableau 31. Comparaison des quantités calculées (modélisation) et observées (mélange à 85 %)

La modélisation prédit la formation de 11 g de portlandite dès 1 jour, ce qui est conforme à l'expérience (8 g). La différence de 3 g peut s'expliquer par la carbonatation de la portlandite lors du broyage, induisant la formation de calcite (3 g à 1 jour).

La proportion d'ettringite prédite est maximale après 3-7 jours d'hydratation (34 g), puis elle diminue (25 g à 3 mois). Ce phénomène est moins marqué expérimentalement car la quantité d'ettringite évolue de 24-30 g (3-7 jours) à 29 g (3 mois).

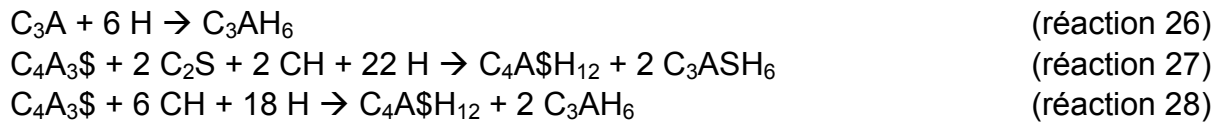
Le modèle indique également la formation (21 g à 1 jour et 74 g à 3 mois) d'une proportion importante de phases amorphes ou faiblement cristallisées : CSH, monosulfoaluminate, monocarboaluminate, hemicarboaluminate. Là encore, ce résultat est relativement conforme aux mesures expérimentales de la quantité d'amorphe (30 g à 1 jour et 60 g à 3 mois).

Les légères différences entre le modèle et l'expérience pourraient être liées à la formation de katoite (5-7 g expérimentalement) et non à la formation de phases AFm. L'hydratation du C₄AF, dont 4 g s'hydrate entre 7 et 91 jours, pourrait donc ne pas avoir lieu selon la réaction 5 (rappelée ci-dessous) mais selon les réactions 23 et 24, induisant la formation de katoite (C₃(A,F)H₆) ou d'hydrogrenat (C₃(A,F)SH₄).



Ce type de réactions a déjà été observé sur un ciment sulfoalumineux bélitique (Wang, 2010). Des réactions similaires pourraient avoir lieu avec du C₃A (réactions 25 et 26) ou avec de la ye'elite (réactions 27 et 28), dont respectivement 1 g et 2 g réagissent entre 7 jours et 91 jours :





Une démarche similaire a permis la modélisation du mélange contenant 70 % de ciment Portland.

Formulation à 70 %

L'analyse semi-quantitative de l'hydratation (tableau 32) pour la formulation à 70 % met en évidence des mécanismes d'hydratation différents.

Temps	70 %-F						
	0 h	2 h	1 j	3 j	7 j	28 j	91 j
Eau libre	50	35	30	28	27	17	19
Amorphe	-	6	21	26	37	55	63
Ye'elimite	13	6	3	-	-	-	-
Alite	43	37	31	29	27	5	7
Bélite	12	12	10	15	7	10	5
Aluminate tricalcique	4	3	4	2	3	-	-
Brownmillerite	7	7	8	7	6	2	2
Anhydrite	9	4	1	1	-	-	-
Gypse	2	-	-	-	-	-	-
Strätlingite	-	-	-	-	-	-	-
Ettringite	-	35	36	37	34	29	28
Portlandite	-	-	-	-	-	5	5
Katoite	-	-	-	-	-	2	4
SO ₄ -AFm	-	-	-	-	-	12	7
Calcite	1	-	1	-	-	4	2
Bassanite	2	-	-	-	-	-	-
Arcanite	1	-	-	-	-	-	-
Thernatite	1	-	-	-	-	-	-
Chaux libre	1	-	-	-	-	-	-
Inerte	7	6	6	5	7	7	8
Total				150			

Tableau 32. Composition expérimentale (pourcentage massique) de la pâte de ciment au cours du temps (mélange à 70 %)

La modélisation (figure 55) et l'expérience indiquent la formation tardive de portlandite qui n'apparaît qu'après une semaine (tableau 32). À 28 jours, la quantité de portlandite est de 3 g selon la modélisation et de 5 g selon l'expérience (tableau 33).

La modélisation prévoit une conversion importante de l'ettringite (de 44 g à 1 jour à 21 g à 3 mois) en monosulfoaluminate. Celle-ci est observée expérimentalement

mais elle est légèrement moins importante que prévu par la modélisation (de 36 g à 1 jour à 28 g à 3 mois). Pour ce mélange, la formation de quelques pourcents de katoite (2-3 %) pourrait également expliquer la stabilité de l'ettringite.

La proportion de phases amorphes et faiblement cristallisées (CSH et phases AFm) prédite (18 g à 1 jour et 89 g à 3 mois) est relativement proche de la quantité d'amorphe et de monosulfoaluminate mesurée expérimentalement (21 g à 1 jour et 70 g à 3 mois). La proportion de monosulfoaluminate est plus importante que pour la formulation contenant 85 % de ciment Portland.

La modélisation prédit la formation de quelques pourcents de strätlingite durant les premières heures d'hydratation. Cependant, cet hydrate n'est pas observé, sans doute parce qu'il est faiblement cristallisé et que sa quantité est moindre (moins de 5-6 %).

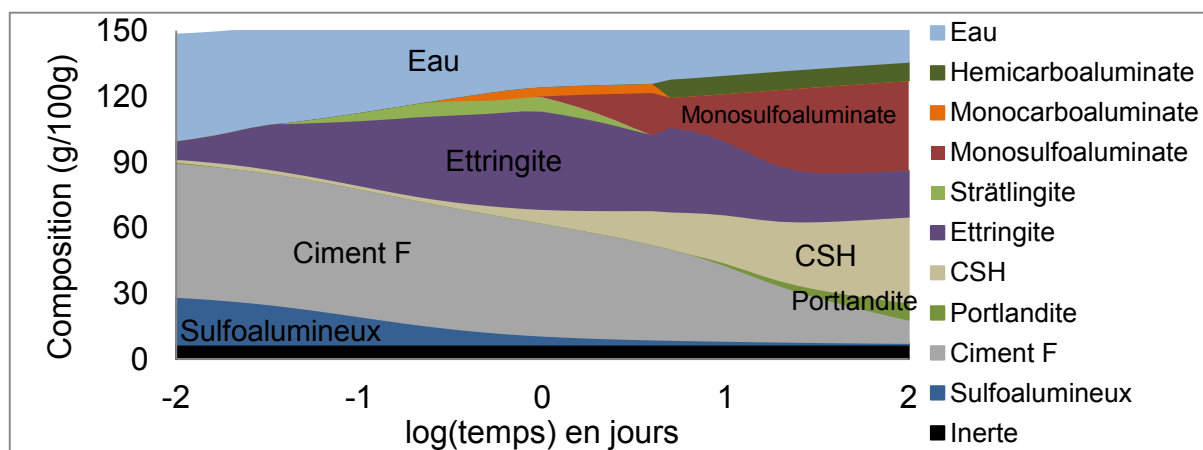


Figure 55. Modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation du mélange contenant 70 % de ciment Portland

Temps		70 %-F					
		2 h	1 j	3 j	7 j	28 j	91 j
Eau libre	Expérience	35	30	28	27	17	19
	Modèle	39	26	25	22	18	15
Portlandite	Expérience	-	-	-	-	5	5
	Modèle	-	-	-	-	3	8
Ettringite	Expérience	35	36	37	34	29	28
	Modèle	27	44	36	37	22	21
Amorphe (CSH) + AFm	Expérience	6	21	26	37	67	70
	Modèle	5	18	35	43	76	89

Tableau 33. Comparaison des quantités calculées (modélisation) et observées (mélange à 70 %)

Dans la continuité des deux premières formulations, les mécanismes d'hydratation du mélange contenant 40 % de ciment Portland sont modélisés.

Formulation à 40 %

Le tableau 34 indique l'évolution de la composition de 150 g de pâte de ciment (100 g de ciment et 50 g d'eau) au cours du temps pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland.

Temps	40 %-F						
	0 h	2 h	1 j	3 j	7 j	28 j	91 j
Eau libre	50	35	20	18	15	9	9
Amorphe	-	-	19	20	20	31	33
Ye'elimite	29	21	5	4	3	2	1
Alite	24	23	24	21	21	8	5
Bélite	10	10	9	12	10	13	13
Aluminate tricalcique	2	1	3	2	2	-	-
Brownmillerite	4	4	4	4	4	3	3
Anhydrite	13	11	4	3	3	2	1
Gypse	-	-	-	-	-	-	-
Strätlingite	-	-	-	-	-	11	15
Ettringite	-	32	51	58	60	55	48
Portlandite	-	-	-	-	-	-	-
Katoite	-	-	-	-	-	-	-
SO ₄ -AFm	-	-	-	-	-	7	11
Calcite	-	-	-	-	-	-	-
Bassanite	1	-	-	-	-	-	-
Arcanite	1	-	-	-	-	-	-
Thernatite	1	-	-	-	-	-	-
Chaux libre	-	-	-	-	-	-	-
Inerte	12	10	9	8	10	9	8
Total				150			

Tableau 34. Composition expérimentale (pourcentage massique) de la pâte de ciment au cours du temps (mélange à 40 %)

Les données expérimentales (tableau 34) et la modélisation associée (figure 56) n'indiquent pas que la portlandite se forme dans ce mélange.

L'ettringite est l'hydrate principal et conformément à l'expérience, la gibbsite (AH₃ mc : gibbsite microcristalline) se forme durant les premiers jours, puis la strätlingite apparaît. Comme le montre l'expérience et la modélisation (tableau 35), l'ettringite est partiellement convertie en monosulfoaluminate entre 3 jours et 3 mois. La quantité d'ettringite varie respectivement de 60 g à 48 g (expérience) et de 54 g à 47 g (modélisation).

La proportion de phases amorphes mesurée expérimentalement à 3 mois (33 g) est plus faible que pour les deux autres formulations (≈ 60 g) mais la quantité de phases diffractant peu (strätlingite et monosulfoaluminate) est plus importante (26 g). La quantité totale de phases amorphes et peu cristallisées (33 + 26 = 59 g) est confirmée par la modélisation (CSH + AFm = 68 g).

Comme indiqué par RMN, les silicates de calcium (C_2S et C_3S) ont faiblement réagi à 28 jours : le C_2S n'a pas réagi et le C_3S est hydraté à 66 %. L'augmentation artificielle de la quantité de C_2S (de 10 à 13 g) est liée à l'erreur expérimentale. En comparaison, pour le mélange à 85 % de ciment Portland, 83 % du C_3S et 62 % de C_2S ont réagi. L'hydratation est lente car à 3 mois, il ne reste que 7 g d'eau libre pour 17 g de ciment.

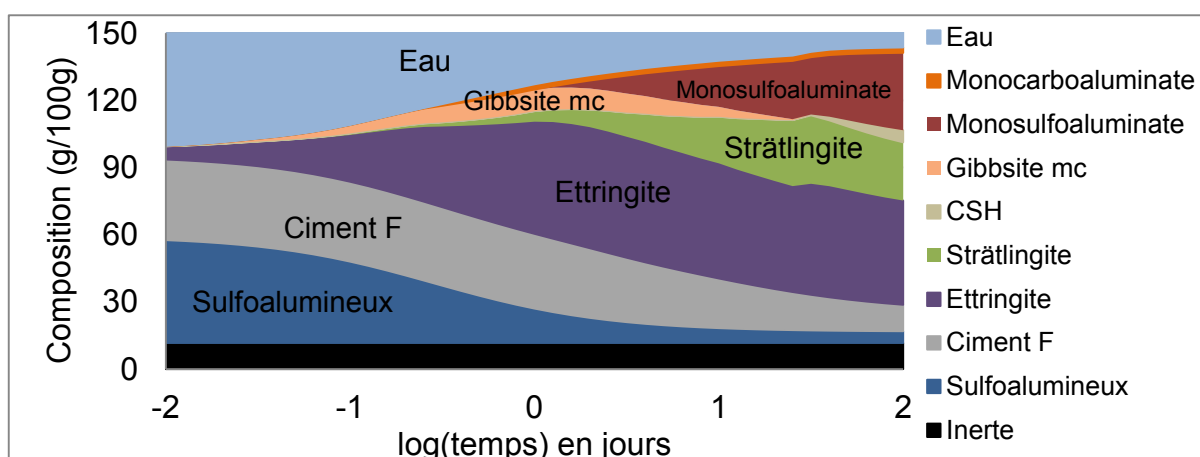


Figure 56. Modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation du mélange contenant 40 % de ciment Portland

Temps		40 %-F					
		2 h	1 j	3 j	7 j	28 j	91 j
Eau libre	Expérience	35	20	18	15	9	9
	Modèle	43	24	18	15	11	7
Ettringite	Expérience	32	51	58	60	55	48
	Modèle	18	50	54	53	47	46
Amorphe (CSH, AH_3) + AFm	Expérience	-	19	20	20	49	59
	Modèle	4	17	30	40	58	68

Tableau 35. Comparaison des quantités calculées (modélisation) et observées (mélange à 40 %)

Pour les trois formulations étudiées, la modélisation thermodynamique permet donc la représentation des divers mécanismes d'hydratation dont l'impact a été observé sur les propriétés physiques évaluées sur mortiers (3.2.).

3.2. Étude sur mortiers

Outre les mécanismes d'hydratation et la composition (3.1.), le pourcentage de ciment Portland est déterminant pour la montée en température des mortiers (3.2.1.), les résistances mécaniques (3.2.2.), la stabilité dimensionnelle (3.2.3.) et la perméabilité (3.2.4.).

3.2.1. Chaleur d'hydratation

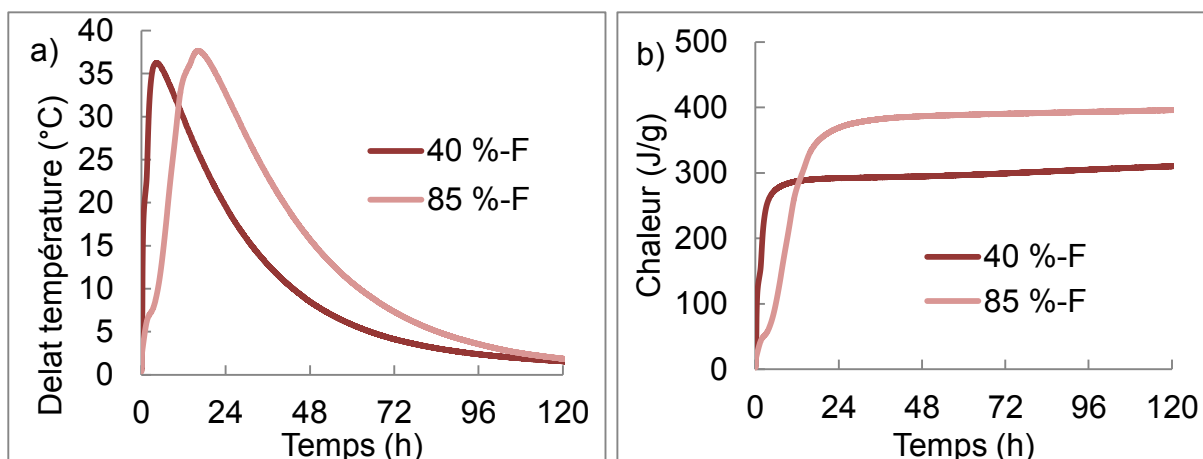
Ces essais effectués à l'aide d'un calorimètre de Langavant permettent de mesurer la température d'un mortier durant son hydratation (figure 57a) et de calculer la chaleur dégagée (figure 57b). La température atteint ici 35 °C, contrairement à la calorimétrie isotherme réalisée sur pâtes de ciment, dans le cadre de laquelle elle est maintenue à 20 °C. Ces essais de calorimétrie semi-adiabatique montrent que pour les mélanges contenant 85 % ou 40 % de ciment Portland, la température du mortier ne dépasse pas 60 °C. Pour des pièces qui ne sont pas massives (comme dans le cas de notre étude), une température supérieure à 70 °C n'est donc pas atteinte, ce qui est souhaitable. En effet, au-delà à 70 °C, le monosulfoaluminate se forme à la place de l'ettringite et entraîne à terme la formation d'ettringite différée (section 1.3.1.).

Cet essai montre également que pour un liant contenant majoritairement du ciment Portland (85 %), la montée en température est lente, avec un maximum de 57 °C (20 + 37 °C) obtenu après 17 heures d'hydratation. La température redescend progressivement ensuite à près de 20 °C.

Pour le mélange contenant peu de ciment Portland (40 %), l'échauffement du mortier se fait avec une montée en température bien plus rapide : elle est maximale (56 °C) après 3 heures d'hydratation seulement.

Le calcul de la chaleur dégagée par l'hydratation du liant (figure 57b) montre aussi que le mélange contenant le plus de ciment sulfoalumineux est plus exothermique durant les premières heures.

L'évolution différente des températures met en évidence une modification des cinétiques d'hydratation en fonction du pourcentage de ciment Portland. Ce changement se traduit en outre par une vitesse de montée en résistance différente (3.2.2.).



Figures 57. Élévation de la température (a) par rapport à une référence (à $20 \pm 1^\circ\text{C}$) et chaleur d'hydratation (b)

3.2.2. Résistance

La vitesse de montée en résistance est évaluée à l'aide d'essais sur des éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ conservées dans l'eau (2.3.1.). L'impact des conditions de conservation est déterminé à l'aide d'essais réalisés après 3-4 mois d'hydratation avec une conservation dans deux autres environnements : dans l'air à 50 % d'humidité relative et dans un film d'aluminium.

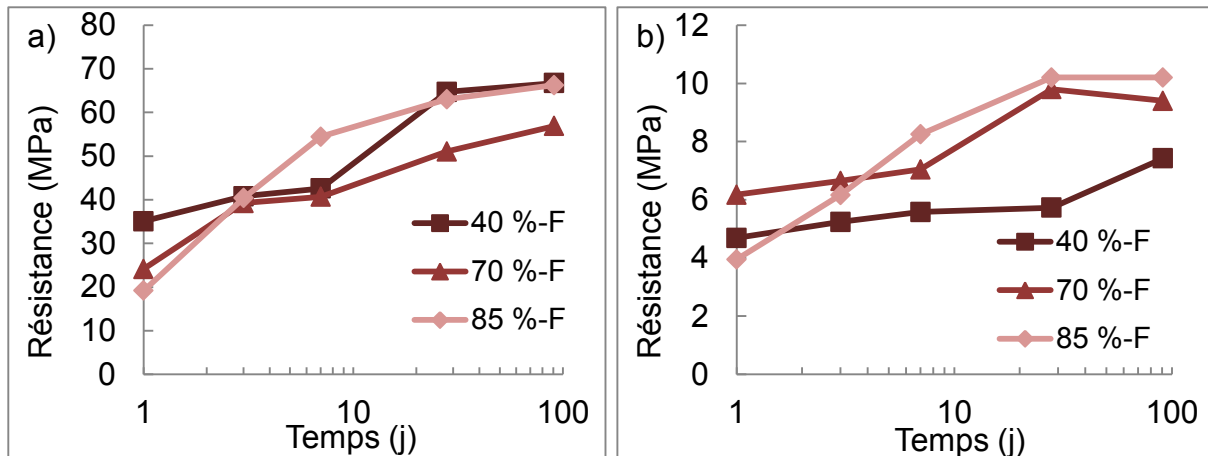
Montée en résistance

Les figures 58 présentent l'évolution des résistances en compression et en flexion à 1, 3, 7, 28 et 91 jours pour les différentes formulations conservées dans l'eau.

Tout d'abord, la formulation contenant 40 % de ciment Portland (ciment F) possède une résistance bien plus élevée à 1 jour (35 MPa) que les deux autres mélanges (respectivement 20 et 22 MPa). Cette résistance est concomitante avec le fort dégagement de chaleur et la formation massive de gibbsite et d'ettringite (40 % en masse). Jusqu'à 7 jours, les résistances (comme la chaleur dégagée) évoluent lentement pour la formulation à 40 % (autour de 40 MPa). Ensuite, elles augmentent progressivement pour atteindre plus de 60 MPa à 91 jours. Cette montée en résistance progressive s'accompagne de la conversion de la gibbsite et d'une partie de l'ettringite en strätlingite et en monosulfoaluminate.

Pour la formulation à 70 %, les résistances comme la chaleur d'hydratation évoluent plus lentement. Les résistances de ce liant sont de 38 MPa à 3 jours mais ne dépassent pas 55 MPa à 3 mois, alors que durant ce laps de temps, une proportion conséquente de l'ettringite formée est convertie en monosulfoaluminate.

Pour la formulation à 85 %, la résistance en compression, les flux de chaleur et la quantité d'ettringite formée sont moindres à 1 jour. En revanche, l'évolution de la résistance est importante et progressive entre 1 jour et 7 jours et elle atteint plus de 60 MPa à 28 jours, alors que la quantité d'ettringite convertie en phases AFm est moins importante.

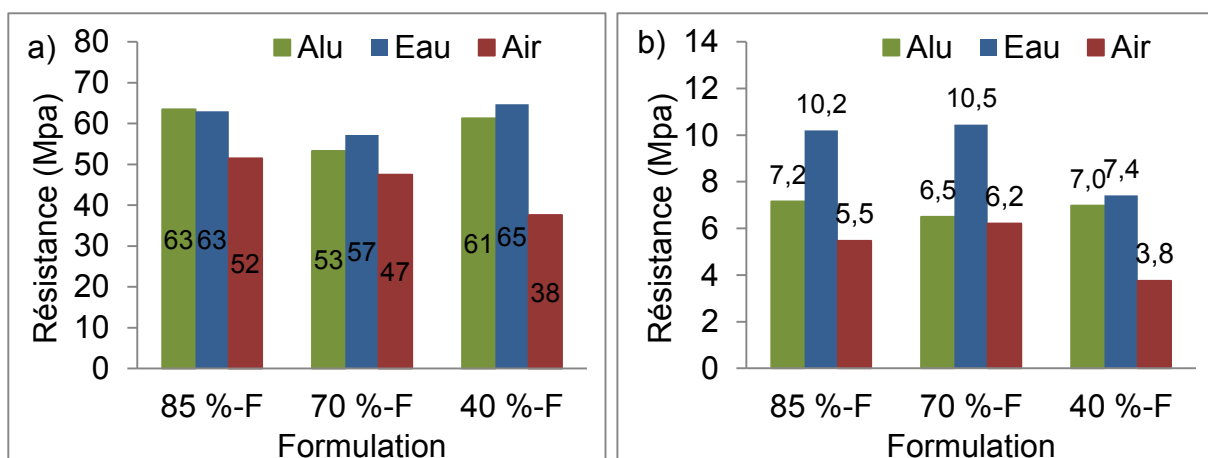


Figures 58. Résistance en compression (a) et en flexion (b)

Les résistances en flexion sont plus faibles pour la formulation à 40 % (6-7 MPa à 91 jours), alors qu'elles sont de 9-10 MPa (à 91 jours) pour les deux autres mélanges.

Mode de conservation

Les figures 59a et b comparent respectivement les résistances en compression et en flexion mesurées après une conservation dans l'eau durant 91 jours, dans l'air à 50 % d'humidité relative durant 130 jours et dans un film d'aluminium durant 91 jours.



Figures 59. Résistance en compression (a) et en flexion (b) en fonction du milieu de conservation

La conservation dans l'eau et dans l'aluminium conduit à des résistances en compression similaires après 3 mois de conservation. Les échantillons conservés 4 mois (130 jours) dans l'air présentent une résistance plus faible, en particulier pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland. Dans ce mélange, l'hydratation nécessitant un rapport E/C théorique de 0,45 pourrait être ralentie à cause de la dessiccation des éprouvettes (de rapport E/C initial de 0,5) conservées à 50 % d'humidité relative. Lors de la conservation des échantillons dans l'air, la carbonatation de l'ettringite (réaction 19) pourrait expliquer la perte de résistance observée.

Les résistances en flexion sont également plus faibles dans l'air que dans l'eau. Étonnamment et contrairement à la résistance en compression, la résistance en flexion diminue aussi pour les éprouvettes conservées dans l'aluminium pour les mélanges contenant 85 % et 70 % de ciment Portland.

Outre la composition, la chaleur d'hydratation et la résistance, le pourcentage de ciment Portland affecte également la stabilité dimensionnelle (3.2.3.).

3.2.3. Stabilité dimensionnelle

La stabilité dimensionnelle dépend fortement des conditions de conservation des échantillons et du temps d'hydratation à l'issue duquel la longueur initiale (L_0) de l'éprouvette est mesurée.

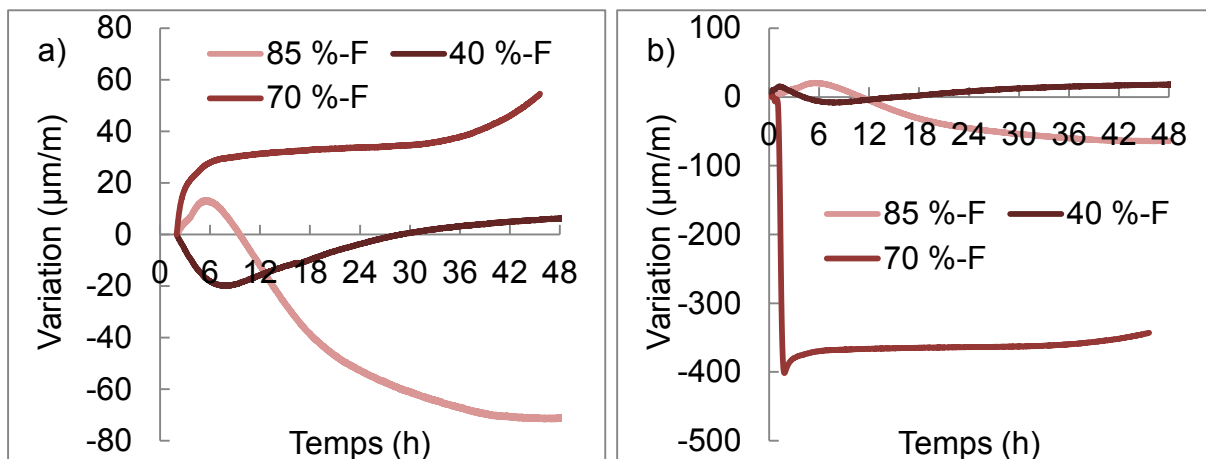
C'est pourquoi, des essais sont réalisés à l'aide d'un banc de retrait permettant d'analyser les variations en continu durant les premières heures. En complément, d'autres essais destinés à des études à plus long terme sont effectués sur des éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ conservées à 20 °C dans trois environnements différents : elles sont conservées suivant le cas dans une enceinte maintenue à 50 % d'humidité relative, emballées dans un film d'aluminium ou immergées dans l'eau.

Banc de retrait

La figure 60a présente les variations dimensionnelles sur banc de retrait lorsque la mesure de L_0 est faite 2 heures après gâchage, alors que les mortiers ont déjà fait leur prise. Les variations sont alors faibles (moins de 100 $\mu\text{m}/\text{m}$). Le mélange contenant 40 % de ciment Portland est particulièrement stable, tandis que celui contenant 85 % de ciment Portland subit un léger retrait. Celui avec 70 % est le siège d'un léger gonflement.

Si la mesure commence 20 minutes après gâchage (figure 60b), les variations dimensionnelles des mélanges à 85 % ou 40 % sont quasiment inchangées. Le mélange avec 70 % de ciment Portland subit en revanche un retrait important

(400 $\mu\text{m/m}$) dans un délai extrêmement court. Ces variations ont lieu alors que le mortier est encore plastique et elles pourraient en partie provenir de la dessiccation. En effet, ces mesures ont été faites dans une pièce dans laquelle l'humidité relative est maintenue à 50 %. Il est cependant important de constater que les variations dimensionnelles de ces mélanges après 2 heures et jusqu'à 48 heures sont faibles.



Figures 60. Variations dimensionnelles durant 48 heures avec une longueur initiale (L_0) mesurée à 2 heures (a) et à 20 minutes (b)

Après 48 heures d'hydratation, la stabilité dimensionnelle des différents mélanges a été évaluée sur des éprouvettes de 4 x 4 x 16 cm^3 pendant trois mois.

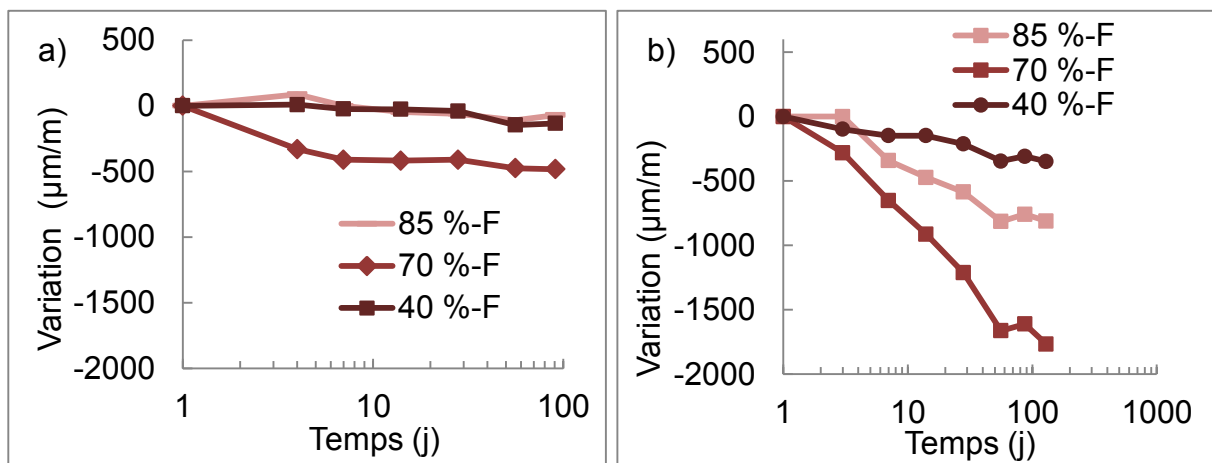
Conservation à 50 % d'humidité relative et enveloppé dans l'aluminium

Pour les mesures sur les éprouvettes conservées dans l'air à 50 % d'humidité relative et celles emballées dans de l'aluminium, la longueur de référence (L_0) est prise 24 heures après le gâchage. Les mélanges contenant 85 %, 70 %, 40 % de ciment Portland sont respectivement démoulés à 24 heures, 6 heures et 4 heures. À ces échéances, les échantillons sont emballés dans l'aluminium pour le premier mode de conservation ou conservés dans un environnement humide pour le second mode (sac plastique ou enceinte climatique avec une humidité relative supérieure à 90 %). Après 24 heures, les échantillons sont placés à 50 % d'humidité relative, afin de permettre une cure sans déshydratation précoce.

Dans l'aluminium (figure 61a), les formulations contenant 85 % et 40 % de ciment Portland sont plutôt stables : le retrait est de 200 $\mu\text{m/m}$ après 3 mois. Le mélange contenant 70 % de ciment Portland présente, quant à lui, un retrait endogène bien plus conséquent, de l'ordre de 500 $\mu\text{m/m}$.

À 50 % d'humidité relative (figure 61b), la formulation contenant 70 % de ciment Portland subit encore un retrait particulièrement marqué, de près de 2000 $\mu\text{m/m}$. Par contre, les deux autres formulations présentent comparativement un retrait moindre,

de 350 $\mu\text{m/m}$ (40 % de ciment Portland) et de 850 $\mu\text{m/m}$ (85 % de ciment Portland) respectivement.



Figures 61. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées enveloppées dans l'aluminium (a) et placées dans l'air à 50 % d'humidité relative (b)

La conservation des éprouvettes dans l'eau permet d'étudier l'expansion de ces mélanges.

Conservation dans l'eau

Lors de cet essai, les échantillons sont immergés dans l'eau à 4 heures pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland et à 24 heures pour les deux autres. Cette fois-ci, la longueur initiale (L_0) est relevée à des instants différents pour les mélanges : 4 heures pour 40 % et 24 heures pour les deux autres (70 % et 85 %).

Le mélange contenant 40 % de ciment Portland est plutôt stable (figure 62). Les formulations à 70 % et 85 % subissent, quant à elles, une expansion modérée (500 $\mu\text{m/m}$) et conséquente (1 100 $\mu\text{m/m}$).

Ces essais montrent que la formulation contenant 40 % de ciment Portland est particulièrement stable puisque, que ce soit à 50 % d'humidité relative, dans l'aluminium ou dans l'eau, les variations dimensionnelles sont inférieures à 400 $\mu\text{m/m}$.

Le mélange contenant 85 % de ciment sulfoalumineux présente des variations proches de celles d'un ciment Portland, à savoir une expansion dans l'eau de 500 $\mu\text{m/m}$, un retrait endogène modéré (200 $\mu\text{m/m}$) et un retrait total dans l'air de 800 $\mu\text{m/m}$.

Le mélange avec 70 % de ciment Portland rétrécit à court terme (retrait plastique), dans l'aluminium (retrait endogène de 400 $\mu\text{m/m}$) et dans l'air (retrait total de 1800 $\mu\text{m/m}$).

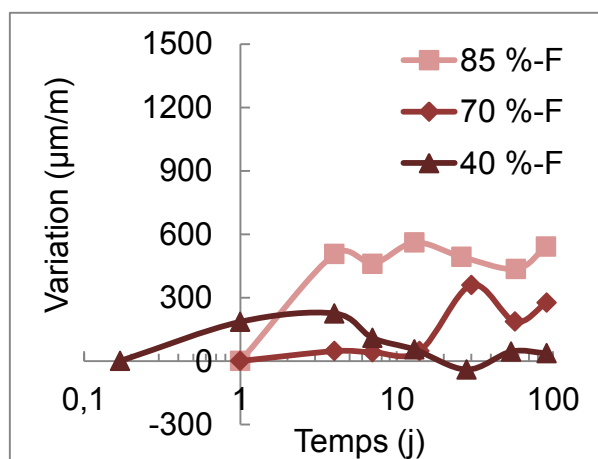


Figure 62. Variations dimensionnelles dans l'eau

Remarques :

- pour le mélange contenant 70 % de ciment Portland, les éprouvettes ont été démoulées à 6 heures afin d'enregistrer les variations au jeune âge. Cependant les variations dimensionnelles entre 6 heures (démoulage) et 24 heures ne sont pas reproductibles, bien que les éprouvettes soient conservées dans des environnements relativement similaires : conservées à 90 % d'humidité relative ou emballées dans l'aluminium. D'une gâchée à l'autre, voire dans un même moule, toutes les éprouvettes ne subissent pas les mêmes variations. Certaines ont une expansion de plusieurs centaines de micromètres, alors que d'autres subissent un retrait de plusieurs centaines de micromètres. Ce problème de reproductibilité est attribué à la résistance des éprouvettes (quelques MPa) qui n'est probablement pas suffisante pour assurer correctement le maintien des plots. Par conséquent, la longueur initiale de cette formulation est mesurée à 24 heures et non à 6 heures comme initialement souhaité.

- pour le mélange contenant 40 % de ciment Portland, les variations dans l'aluminium et dans l'air à 90 % d'humidité relative sont respectivement de 56 µm/m et de 42 µm/m entre 4 heures et 24 heures. Il est donc possible de démouler les échantillons à 4 heures et d'effectuer la première mesure à cette échéance.

Les résistances et les variations dimensionnelles durant les trois premiers mois permettent de comparer les performances de mélanges contenant différentes proportions de ciment Portland, tandis que la perméabilité à l'air fournit une indication sur la durabilité de ces mélanges (3.2.4.).

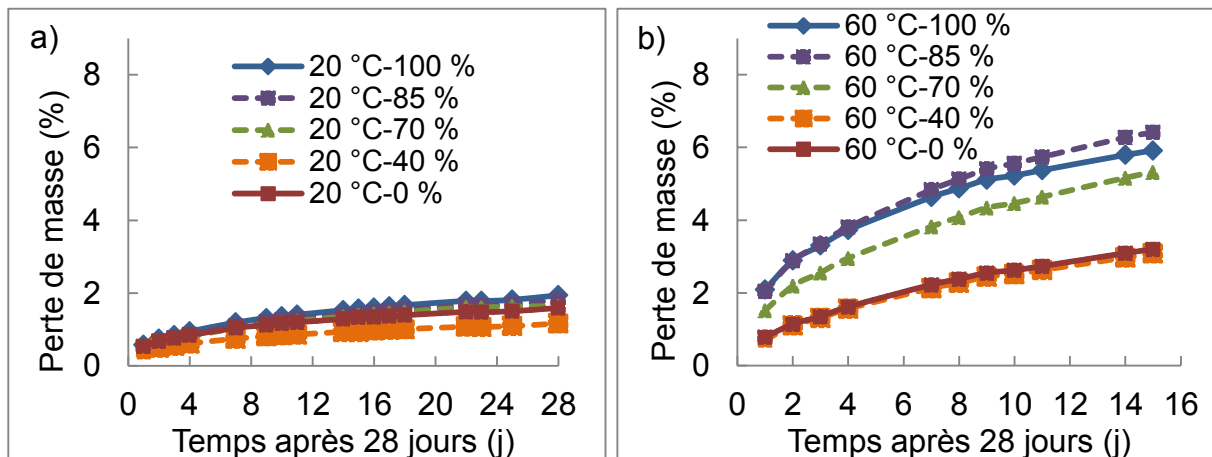
3.2.4. Perméabilité

Avant les essais de perméabilité, les échantillons âgés de 28 jours sont saturés en eau, puis leur masse durant le séchage en étuve est mesurée quotidiennement (protocole décrit à la section 2.3.3.). En plus des trois formulations étudiées (40 %, 70 %, 85 % de ciment Portland), une formulation de référence (100 % de ciment Portland) est également étudiée.

70 % et 85 %), ces essais de perméabilités sont réalisés sur des mortiers contenant le ciment Portland seul (100 %) et le ciment sulfoalumineux seul (0 %).

Perte de masse

Après saturation, les mortiers sont séchés à différentes températures : 20 °C (figure 63a), 60 °C (figure 63b), 80 °C (figure 64a) et 100 °C (figure 64b).



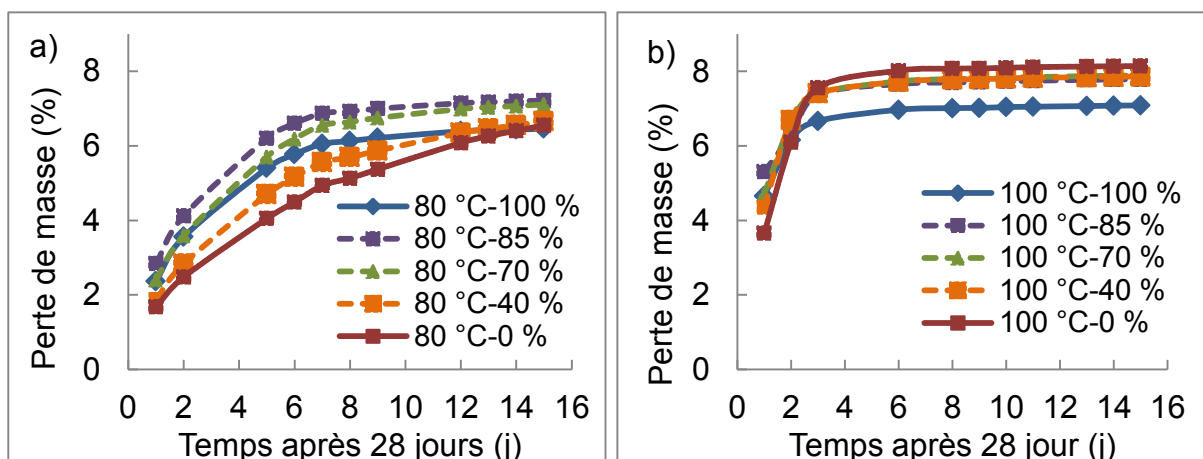
Figures 63. Perte de masse à 20 °C (a) et à 60 °C (b)

À 20 °C (figure 63a), toutes les formulations présentent une perte de masse lente et continue similaire de 1 à 2 % au terme de l'essai.

À 60 °C (figure 63b), la perte de masse après 15 jours de séchage est bien plus faible pour les mélanges faiblement dosés en ciment Portland (perte de 3 %) que pour le ciment Portland seul ou mélangé avec 15 et 30 % de ciment sulfoalumineux (6 %).

À 80 °C (figure 64a), la vitesse de la perte de masse n'est pas la même pour tous les mélanges. Pour les échantillons contenant 0 % ou 40 % de ciment Portland, elle est plutôt lente et après deux semaines, elle finit par dépasser celle du ciment Portland pur.

À 100 °C (figure 64b), la perte de masse est, comme à 20 °C, similaire pour tous les mortiers (7-8 %). La perte est rapide jusqu'à 4 jours, puis ne varie pratiquement plus.



Figures 64. Perte de masse à 80 °C (a) et 100 °C (b)

La figure 65 représente les pertes de masse obtenues au bout de 16 jours de séchage (c'est-à-dire avant les essais de mesure de perméabilité), pour chaque formulation et en fonction de la température. Ces pertes sont similaires pour toutes les formulations placées à 20 °C, 80 °C et 100 °C. En revanche, à 60 °C, elles diffèrent avec la teneur en ciment Portland (les deux échantillons contenant 0 % et 40 % de ciment Portland ont une perte de masse plus faible).

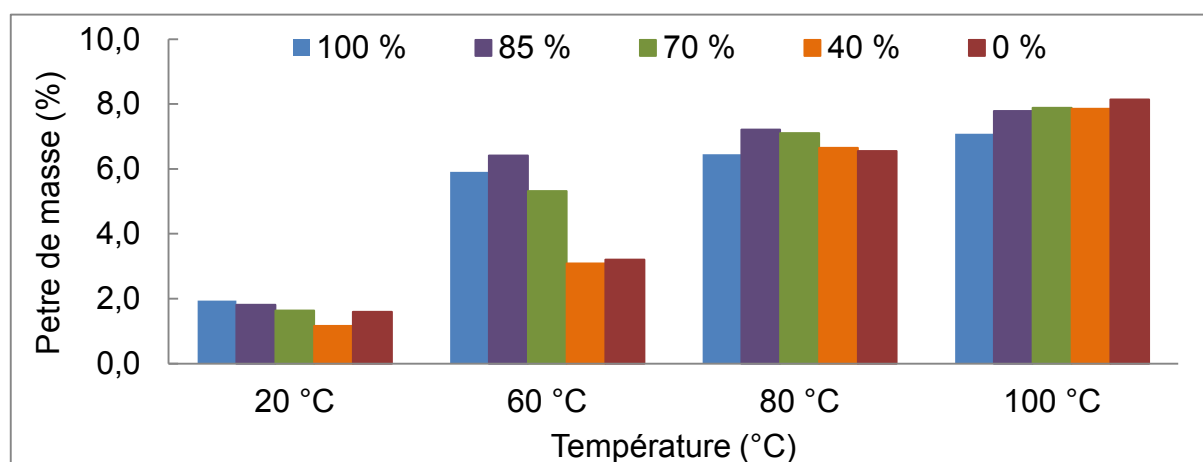


Figure 65. Perte de masse en fonction de la température

Ces pertes de masse différentes pour les échantillons contenant peu de ciment Portland mettent en évidence des différences de microstructure. Ceux exclusivement composé de ciment sulfoalumineux (0 %) ou contenant peu de ciment Portland (40 %) sèchent lentement, vraisemblablement en raison d'une porosité connectée moindre. La mesure de la perméabilité à l'air de ces échantillons va permettre de mieux approcher la microstructure de ces mélanges.

Remarque : traditionnellement, pour un béton, l'éprouvette est saturée puis séchée à 105 °C pendant deux jours. Cette perte de masse est utilisée pour le calcul de la porosité connectée. Avec des essais réalisés à une seule température, les différences précédemment observées (vitesse de séchage liée à la microstructure)

entre le ciment Portland, le ciment sulfoalumineux et leurs différents mélanges, n'auraient pas été détectées.

Perméabilité à l'air

Après séchage à 20 °C des mortiers, il n'est pas possible d'obtenir un flux constant pour des pressions inférieures à 3 bars (essai Cembureau). Les flux mesurés sont également très faibles. Les éprouvettes de mortier contiennent probablement encore trop d'eau en leur centre, ce qui ne permet pas une diffusion régulière de l'air. Ces mesures n'étant ni fiables, ni reproductibles, elles ont été écartées.

Après séchage à 60 °C (figure 66), les perméabilités, comme la perte de masse, des échantillons contenant peu de ciment Portland sont plus faibles que celles des échantillons qui en contiennent beaucoup. Ces résultats peuvent s'expliquer soit par la présence d'eau au sein des échantillons (ce qui limiterait la perméabilité), soit par une porosité connectée plus faible, hypothèse déjà avancée au niveau de l'observation de la vitesse de séchage.

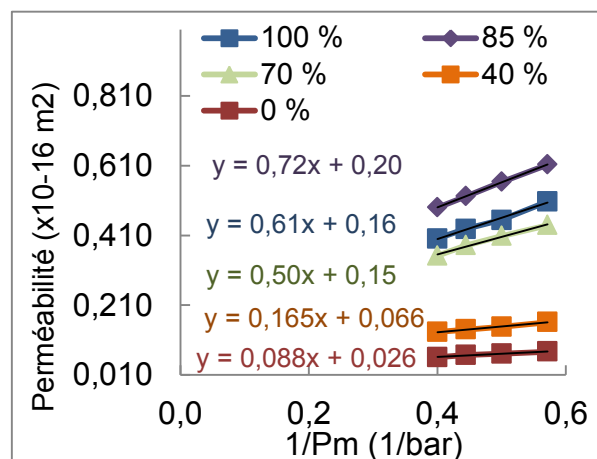
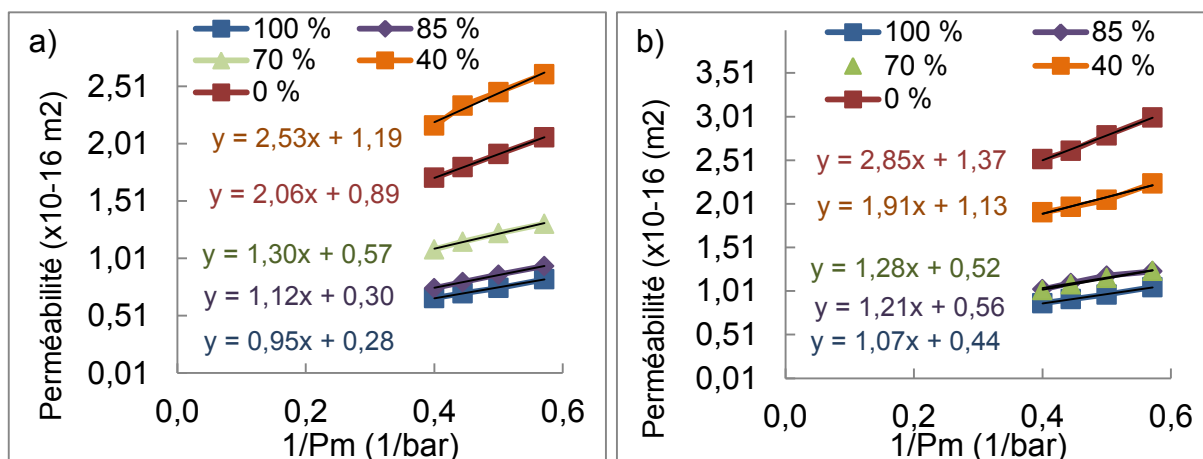


Figure 66. Perméabilité des échantillons séchés à 60 °C

Après séchage à 80 °C (figure 67a) et 100 °C (figure 67b), les perméabilités varient inversement avec la proportion de ciment Portland dans la formulation, alors que les pertes de masse sont similaires.



Figures 67. Perméabilité des échantillons séchés à 80 °C (a) et 100 °C (b)

Les perméabilités intrinsèques calculées à partir des perméabilités apparentes permettent de comparer l'évolution des perméabilités avec la température de séchage (figure 68). Pour une température supérieure à 60 °C, la perméabilité augmente considérablement pour les échantillons contenant 0 % et 40 % de ciment Portland.

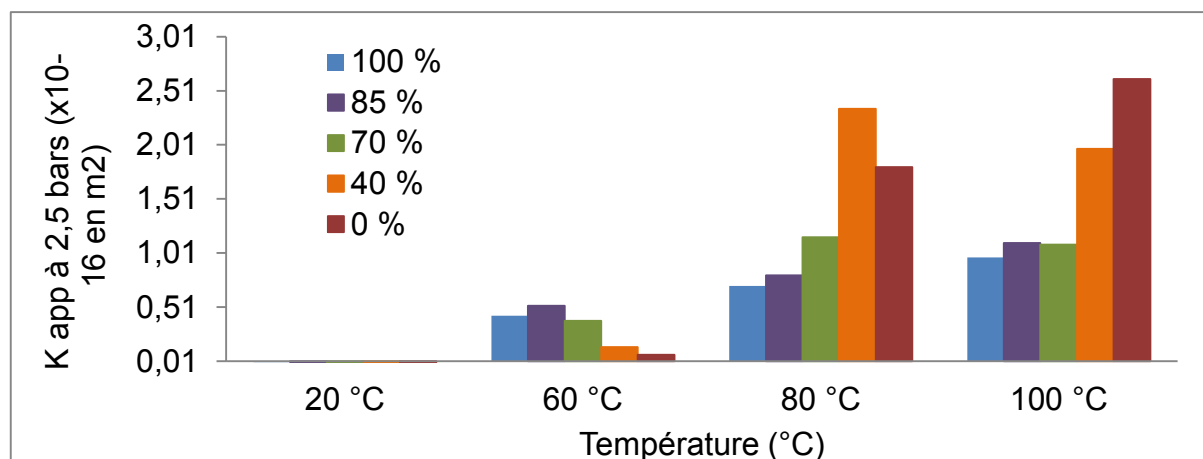


Figure 68. Perméabilité intrinsèque en fonction de la température

À ce stade, deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ces phénomènes :

- à 60 °C, les liants majoritairement à base de ciment sulfoalumineux ne sont pas encore complètement séchés (perte de masse et perméabilité faibles). À 80 °C et 100 °C, les échantillons sont secs et ces essais montrent donc que le ciment sulfoalumineux favoriserait la formation d'un liant fortement perméable.

- à 60 °C, les liants majoritairement à base de ciment sulfoalumineux sont complètement séchés. Ces liants sont alors moins poreux et faiblement perméables. À 80 °C et 100 °C, la perméabilité augmenterait alors à la suite de la déstabilisation des hydrates.

La mesure de la résistance et la réhydratation des mortiers contredisent la première hypothèse.

Résistance et réhydratation

Afin de mesurer la résistance en compression ainsi que la masse volumique après réhydratation, les échantillons ayant servi à la mesure de la perméabilité sont débités en blocs 4 x 4 x 4 cm³.

À 20 °C, la résistance en compression (figure 69) de tous les échantillons est importante (70 MPa environ). À 60 °C, elle diminue mais reste supérieure à 51 MPa. À 80 °C et 100 °C, les résistances chutent. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la proportion de ciment Portland dans le liant est faible.

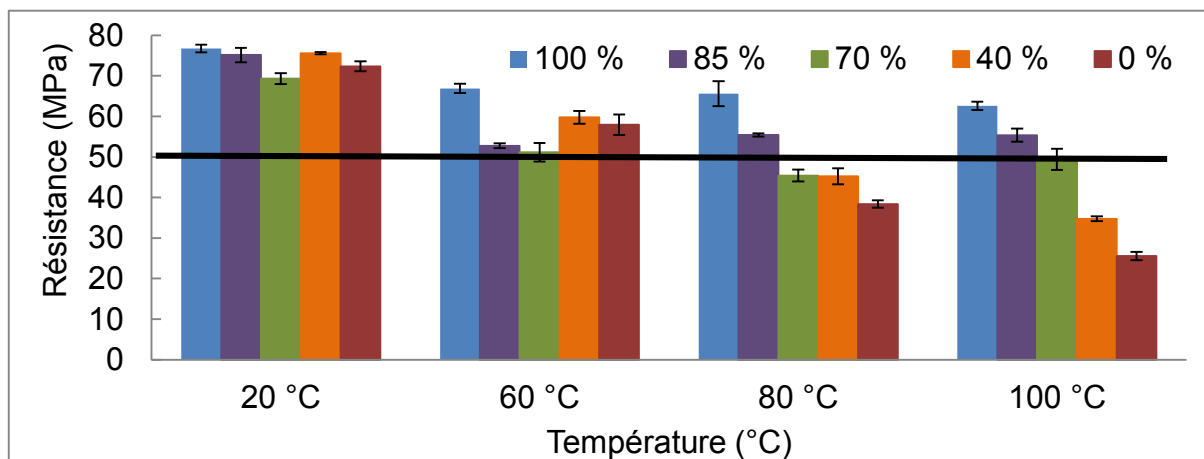


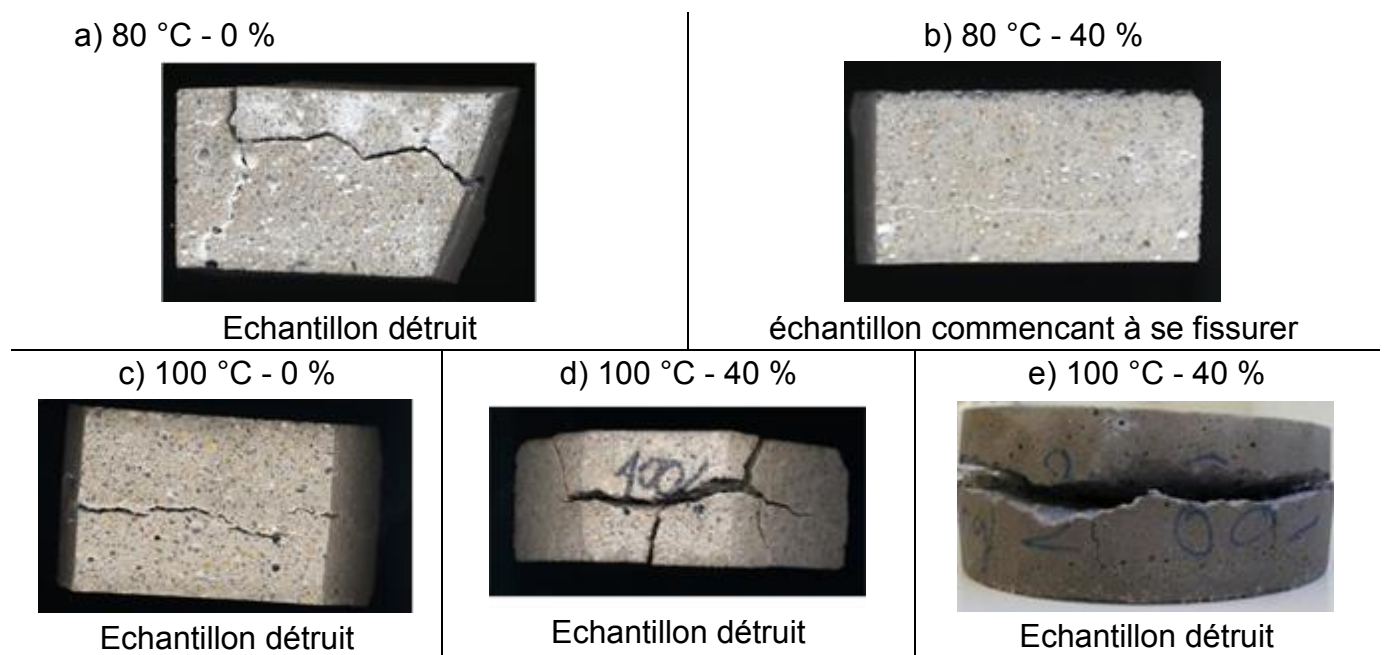
Figure 69. Résistance en compression en fonction de la température de séchage

À 80 °C et 100 °C, les échantillons contenant peu de ciment Portland (0 % et 40 %) sont donc fortement dégradés et endommagés. Cette chute de résistance concorde avec l'augmentation de la perméabilité et la perte de masse entre 60 °C et 80 °C. Ces phénomènes montrent que la température de séchage ne doit pas dépasser 80 °C pour les mortiers contenant peu de ciment Portland. Une température limite de séchage de 60 °C est donc recommandée.

De plus, lorsque les échantillons séchés à 80 et 100 °C, contenant 0 et 40 % de ciment Portland, sont réhydratés, des fissures imposantes apparaissent (figures 70), ce qui conduit à la destruction du matériau.

Les fortes perméabilités observées à 80 °C et à 100 °C ne sont donc pas dues à la microstructure des mortiers, mais de toute évidence à la dégradation de la pâte. À 60 °C, le ciment sulfoalumineux (0 %) ou le mélange à 40 % de ciment Portland ne sont pas atteints, et les mortiers ont alors une résistance importante avec une perméabilité et une perte de masse plus faible que celles du ciment Portland seul.

Les liants à base majoritaire de ciment sulfoalumineux semblent donc moins poreux que ceux majoritaires en ciment Portland.



Figures 70. Échantillons après réhydratation

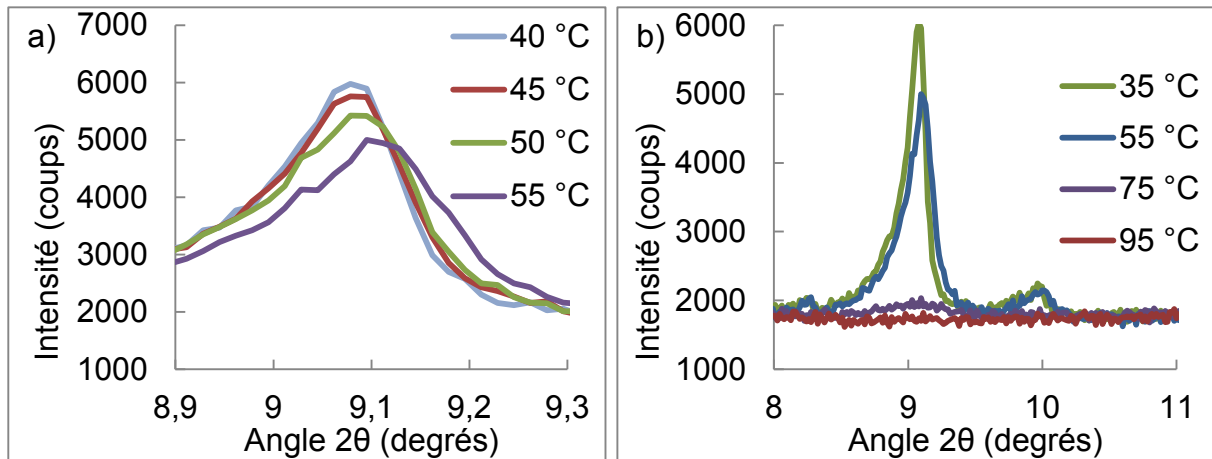
Il faudrait cependant réaliser des essais complémentaires de perméabilité à l'eau qui permettraient de comparer les perméabilités à température ambiante, afin de ne pas dégrader le matériau lors du séchage. La dégradation des mortiers contenant essentiellement du ciment sulfoalumineux peut être expliquée par l'amorphisation de l'ettringite.

Stabilité de l'ettringite

De l'ettringite de synthèse, étudiée dans un diffractomètre équipé d'un four, a permis de constater que cette phase est instable dès 55 °C.

De 40 °C à 55 °C (figure 71a), la position de la raie à 9° en 2θ se décale progressivement : cette variation est liée à la déshydratation de l'ettringite.

Entre 55 °C et 75 °C (figure 71b), la raie diminue d'intensité et disparaît. Ce phénomène est attribué à l'évaporation de l'eau contenue dans l'ettringite et à son amorphisation associée.



Figures 71. Déshydratation (a) et amorphisation (b) de l'ettringite

Cette amorphisation est réversible (figure 72) lorsque l'ettringite est à nouveau placée dans un environnement humide : la recristallisation de l'ettringite lors de la réhydratation des échantillons est donc possible (Zhou et Glasser, 2001).

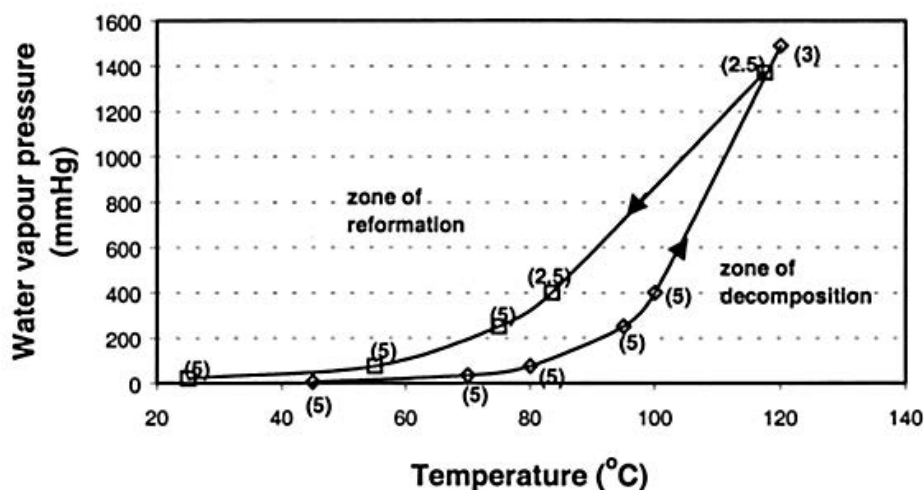


Figure 72. Zone de température (°C) et de pression de vapeur d'eau (mmHg) où l'ettringite se décompose et se reforme (Zhou et Glasser, 2001)

L'amorphisation de l'ettringite explique alors la perte de résistance, tandis que sa recristallisation (ettringite secondaire) explique les fissures observées dans les échantillons contenant la plus forte proportion de ciment sulfoalumineux.

Bilan

L'objectif initial de comparaison de la perméabilité des mélanges de ciment sulfoalumineux et Portland n'est que partiellement atteint. En effet, les seules mesures utilisables sont celles obtenues à 60 °C. Elles montrent que les liants contenant totalement ou majoritairement du ciment sulfoalumineux (0 % et 40 %)

sont moins poreux que les mélanges dont le constituant principal est le ciment Portland (100 %, 85 % 70 %).

À 20 °C, les perméabilités à l'air sont trop faibles pour être correctement évaluées. Des mesures de perméabilité à l'eau ou de porosimétrie mercure seraient utiles pour caractériser plus précisément la microstructure de ces liants et confirmer les résultats obtenus à 60 °C.

À 80 °C ou à 100 °C, l'ettringite se dégrade si la durée de séchage dépasse 1 ou 2 jours. Les essais ont aussi permis de montrer l'impact dommageable d'un traitement thermique sur les résistances des liants contenant majoritairement de l'ettringite, ainsi que sur leur instabilité en cas de réhydratation.

3.3. Conclusion

Les mélanges de ciment sulfoalumineux et de ciment Portland conduisent à la formation d'hydrates de natures différentes et en proportions variables, ce qui induit des chaleurs d'hydratation, des montées en résistance, des stabilités dimensionnelles et des perméabilités différentes.

Du point de vue de l'hydratation, les mélanges contenant peu de ciment Portland forment de l'ettringite, de la strätlingite et de la gibbsite. Lorsque la proportion de ciment Portland augmente, la gibbsite disparaît peu à peu au profit de la strätlingite. Les CSH apparaissent alors progressivement, tandis que la proportion de strätlingite diminue jusqu'à formation de portlandite. La composition se rapproche alors de celle d'un ciment Portland formé de portlandite, de CSH, d'ettringite et de phases AFm.

Bien que ces mélanges aient été optimisés dans le but de minimiser la proportion de monosulfoaluminate, la formation de ce dernier en quantité non négligeable est cependant observée expérimentalement. La modélisation confirme ces observations car elle prédit bien la formation de monosulfoaluminate en quantité. Cette formation s'explique par le fait que les réactions d'hydratation du ciment Portland et du ciment sulfoalumineux ne peuvent pas être dissociées lors du choix de la proportion de sulfate de calcium. Ce phénomène et d'autres formulations seront étudiés plus amplement dans le chapitre 5.

Les résultats de l'étude de l'hydratation sont en accord avec la modélisation de l'hydratation complète des mélanges ainsi que celle des mécanismes d'hydratation. La stabilité des phases AFm et les conditions de formation de katoite ou d'hydrogrenat à long terme (à partir de C_3A , de C_4A_3S ou de C_4AF) restent cependant à évaluer.

Du point de vue des propriétés, la formulation contenant 40 % de ciment Portland présente une montée en résistance très rapide, une stabilité dimensionnelle remarquable et une chaleur d'hydratation importante au jeune âge. Ce mélange, qui contient une importante proportion d'ettringite, est particulièrement affecté par des températures de 80 °C et 100 °C. Ces conditions de températures ne sont, *a priori*, pas rencontrées dans les applications traditionnelles du génie civil mais la caractérisation en laboratoire de la microstructure de ces mélanges (porosité mercure ou porosité connectée) demande une attention particulière en raison de la faible résistance aux chocs thermiques de l'ettringite, qui est instable dès 60 °C.

Les mélanges contenant 70 % de ciment Portland durcissent plus lentement et leur stabilité dimensionnelle dépend fortement du mode de conservation. Les résistances en compression à 1 ou 3 mois sont également moindres que pour les deux autres mélanges. Cette formulation présente une perméabilité et une résistance à la température similaires à celles du ciment Portland seul.

Les liants contenant 85 % de ciment Portland ne peuvent pas être rapidement démoulés et impliquent des résistances plus faibles aux jeunes âges. Les mortiers sont légèrement expansifs dans l'eau, tandis qu'ils subissent un retrait modéré dans l'air. La composition de ce liant et ces propriétés (flux de chaleur, perméabilité, etc.) sont comparables à de celle d'un ciment Portland.

Le pourcentage de ciment Portland modifie donc la nature des hydrates et les propriétés de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (chapitre 3). Le ciment Portland et le ciment sulfoalumineux ont une cinétique d'hydratation différente et des produits d'hydratation de l'un peuvent réagir avec l'autre. Par exemple, l'hydratation du ciment Portland libère de l'hydroxyde de calcium qui peut réagir avec la ye'elime. Une variation de la composition du ciment Portland et de sa cinétique d'hydratation pourrait donc également affecter l'hydratation du ciment sulfoalumineux. Ces développements font l'objet du chapitre 4.

Quatrième chapitre : Impact de la composition du ciment Portland

Sommaire du chapitre 4

Introduction	147
4.1. Essais avec divers ciments Portland	148
4.1.1. Résistance	148
4.1.2. Stabilité dimensionnelle	155
4.1.3. Chaleur d'hydratation	157
4.1.4. Impact des ajouts	157
4.2. Ciment E	161
4.2.1. Modélisation	162
4.2.2. Calorimétrie	164
4.2.3. Analyse thermogravimétrique	166
4.2.4. Diffraction des rayons X	168
4.2.5. Microscopie électronique	171
4.2.6. Solution interstitielle	173
4.2.7. Paramètres clés	175
4.3. Conclusion	180

Introduction

Ce quatrième chapitre étudie l'impact de la composition chimique et de la finesse du ciment Portland sur les propriétés de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland.

Même si les propriétés des ciments Portland (composition chimique, propriétés physiques, etc.) sont normalisées, chaque ciment Portland possède néanmoins des propriétés qui lui sont propres. Leurs compositions et réactivités varient naturellement d'un site de production à l'autre mais également pour une même cimenterie. En effet, la composition de la carrière n'est pas homogène, la température du four n'est pas toujours la même et le temps de cuisson peut varier, tout comme la durée du broyage ou la régularité du régulateur de prise utilisé (nature, dosage, etc.). Tout en étant conformes au regard des normes, les temps de prise ou les performances de deux lots de ciment appartenant à une même classe de résistance et provenant d'une même cimenterie peuvent être différentes.

Le but de ce chapitre est d'évaluer dans quelle mesure le ciment Portland peut influencer la montée en résistance de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland. L'utilisation de 9 ciments Portland (CEM I) différents pour deux formulations (85 % et 40 % de ciment Portland) a permis de réaliser cette étude (4.1.).

Ces essais montrent la différence de comportement des mélanges, en particulier de celui contenant le ciment E, dont l'hydratation est étudiée en fin de chapitre (4.2.).

4.1. Essais avec divers ciments Portland

Des essais de résistances mécaniques (4.1.1.) et de retrait-gonflement (4.1.2.) mettent en évidence l'impact de la composition du ciment Portland sur ces propriétés. Des essais de calorimétrie (4.1.3.) confirment le comportement particulier des mélanges contenant un des ciments Portland. D'autres essais (résistances mécaniques et calorimétrie) avec des ajouts (4.1.4.) complètent cette étude.

Les neuf ciments testés (notés de A à I), de différentes origines, sont tous des CEM I (95 % de clinker), de même classe de résistance (52,5 à 28 jours), de type N (excepté pour le ciment I) et dont la masse volumique est comparable.

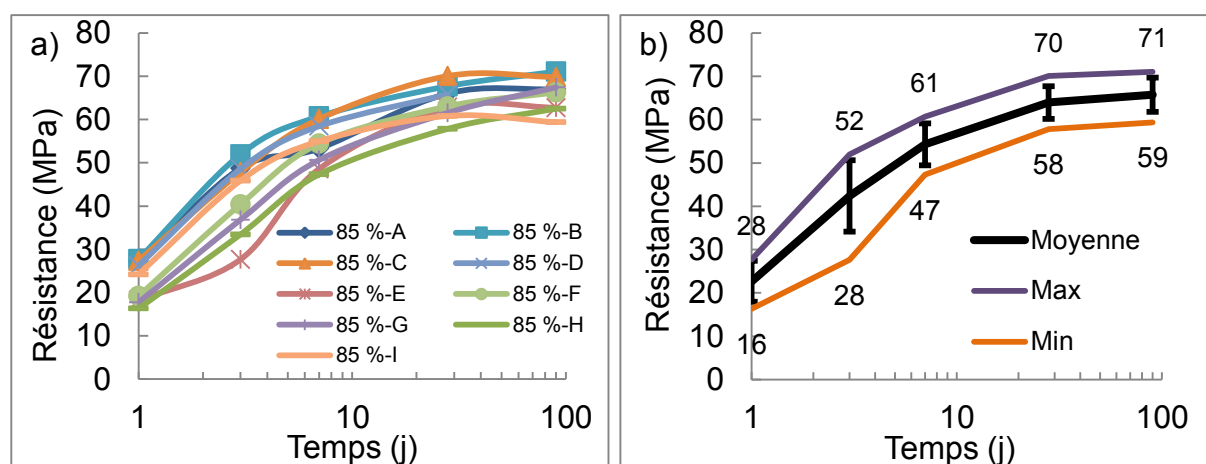
4.1.1. Résistance

Les résistances en compression et en flexion pour les neufs ciments Portland sont mesurées à 1, 3, 7, 28 et 91 jours pour deux formulations de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland contenant 85 et 40 % de ciment Portland.

Les détails du résultat de ces essais, ciment par ciment, sont présentés dans l'annexe 7.

Formulations à 85 %

La montée en résistance des neuf mélanges contenant 85 % de ciment Portland (figures 73) est rapide durant le premier jour (23 MPa en moyenne), régulière jusqu'à 7 jours (54 MPa), puis plus lente entre 7 et 91 jours (66 MPa).

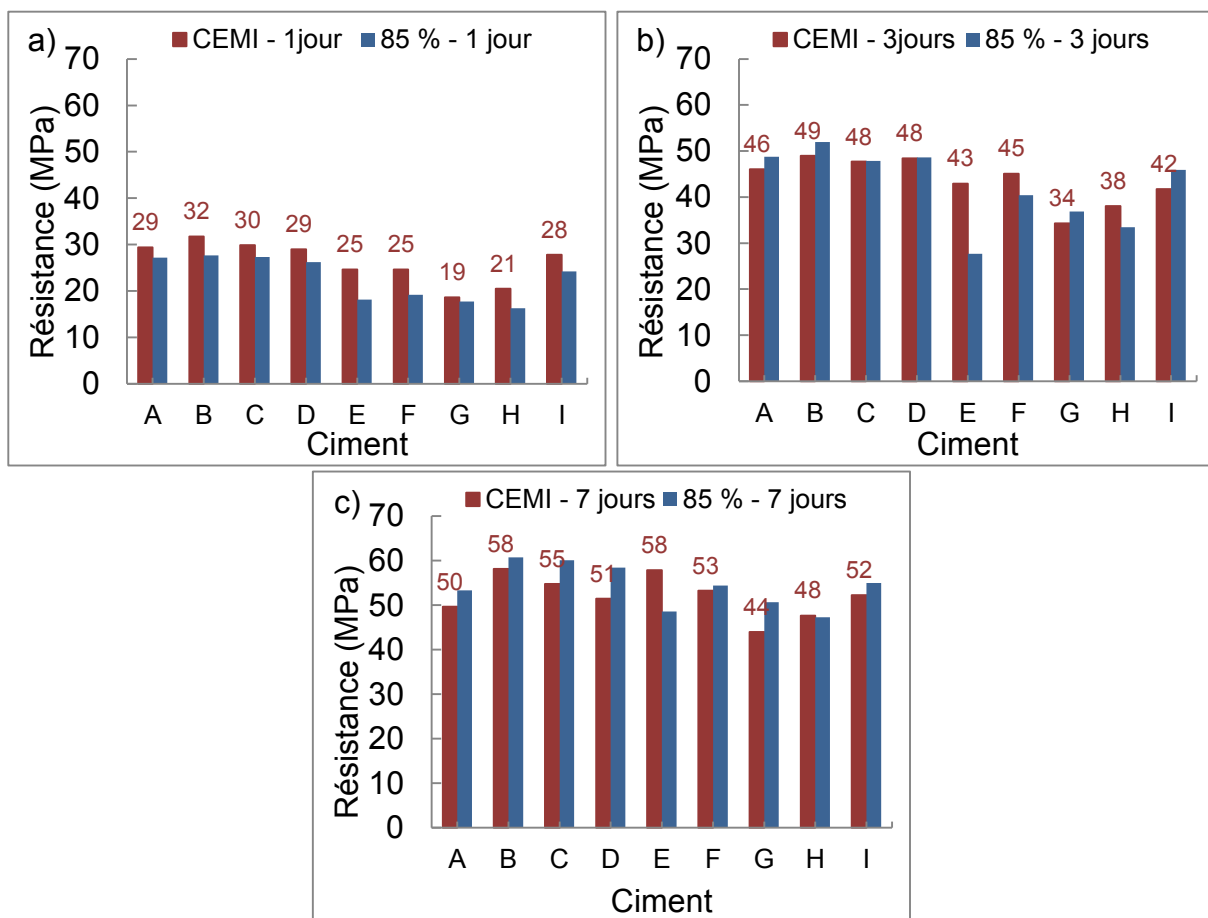


Figures 73. Résistances en compression des 9 mélanges contenant 85 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b). L'écart-type est représenté par les barres d'incertitudes en noir

L'influence de l'origine (composition) du ciment Portland est importante. Par exemple, à 1 jour, l'écart-type est de ± 5 MPa (barres en noir de la figure 73b) pour une résistance moyenne de 23 MPa, soit une variation relative de près de 20 % selon le ciment Portland utilisé.

Cependant, les résistances des différents CEM I seuls (*i.e.* sans sulfoalumineux) montrent aussi des variations (figures 74). Par exemple, à 1 jour, les résistances varient de 19 MPa à 32 MPa. Ces différences sont liées à la diversité des carrières fournissant les matières premières utilisées pour la fabrication de ces ciments, ainsi qu'aux procédés de fabrication propres à chaque installation (four, refroidissement du clinker, broyage, etc.). Ces contraintes liées à la production industrielle sont notamment à l'origine de modifications de la minéralogie (polymorphisme de l'alite ou du C_3A , absence de brownmillerite (ciment blanc), alcalins, impuretés, etc.) qui induisent les différences observées.

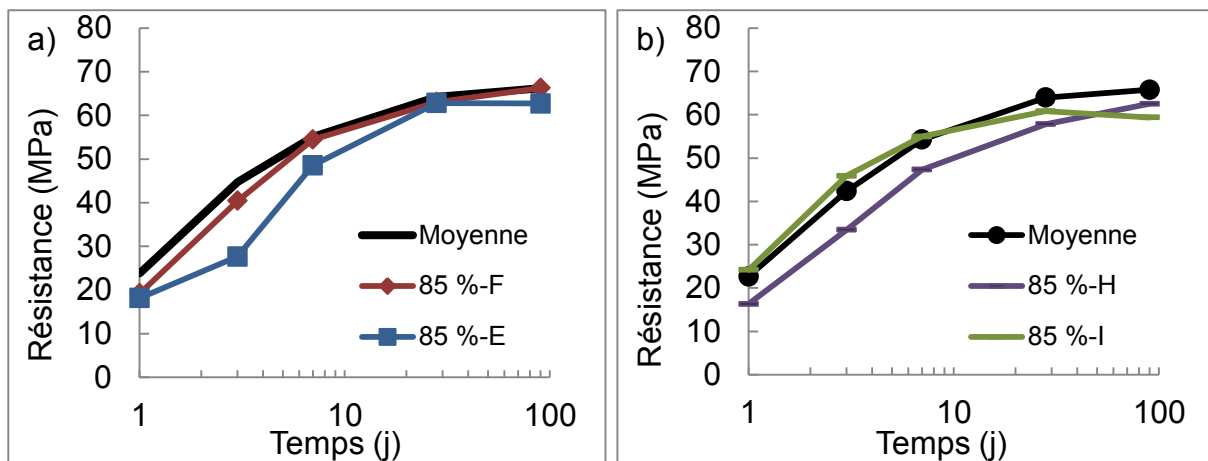
La présence de 15 % de ciment sulfoalumineux réduit en moyenne de 3,6 MPa les résistances à 1 jour. L'impact à 3 et 7 jours est plus faible (de - 1 à + 2 MPa en moyenne), sauf pour le ciment E (respectivement - 15 et - 9 MPa)



Figures 74. Comparaison des résistances des 9 CEM I sans et avec ajout de ciment sulfoalumineux (15 %) à 1 (a), 3 (b) et 7 jours (c)

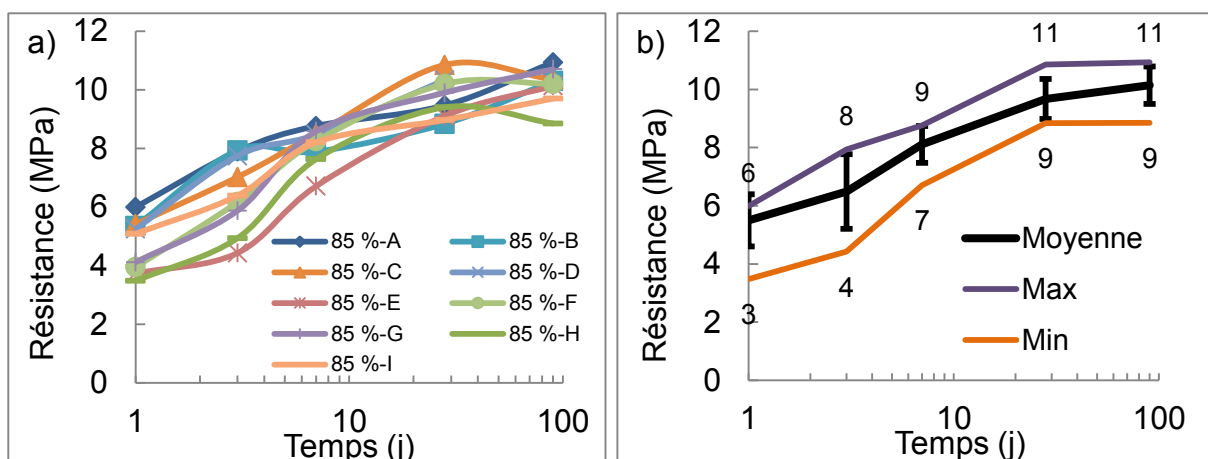
La comparaison (figure 75a) de la résistance moyenne des 9 mélanges à 85 % de ciment Portland et de la résistance des mélanges contenant les ciments E ou F seuls montre que le ciment E présente un comportement particulier, alors que le ciment F, utilisé au chapitre 3, est bien représentatif du comportement moyen des mélanges.

La comparaison des ciments H et I, respectivement Normal (N) et Rapide (R), montre (figure 75b) que, logiquement, l'augmentation de la surface Blaine accroît les résistances durant les premiers jours, y compris en présence de ciment sulfoalumineux.

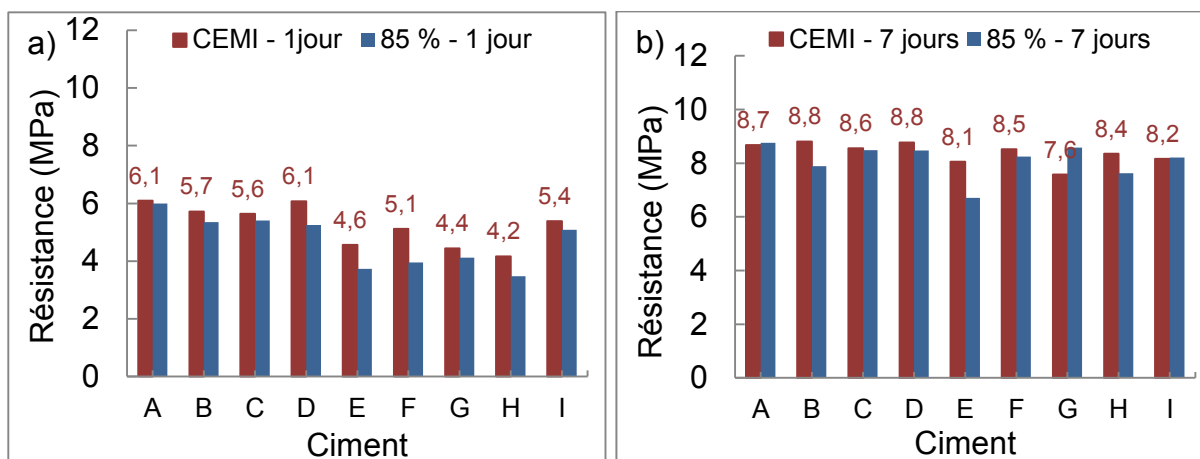


Figures 75. Résistances en compression des mélanges à 85 % contenant les ciments E et F (a) et les ciments N (ciment H) et R (ciment I) (b)

En moyenne, les résistances en flexion de ces mélanges (figures 76) sont de 5 MPa à 1 jour et de 11 MPa à 91 jours. Les variations sont faibles d'un CEM I à l'autre (± 1 MPa). À 28 jours, l'erreur relative sur la résistance en flexion est de près de 7 %. Ces résistances sont similaires à celles des CEM I (purs) correspondants (figures 77)



Figures 76. Résistances en flexion de 9 mélanges contenant 85 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b)



Figures 77. Comparaison des résistances en flexion des 9 CEM I sans et avec ajout de ciment sulfoalumineux (15 %) à 1 (a) et 7 jours (b)

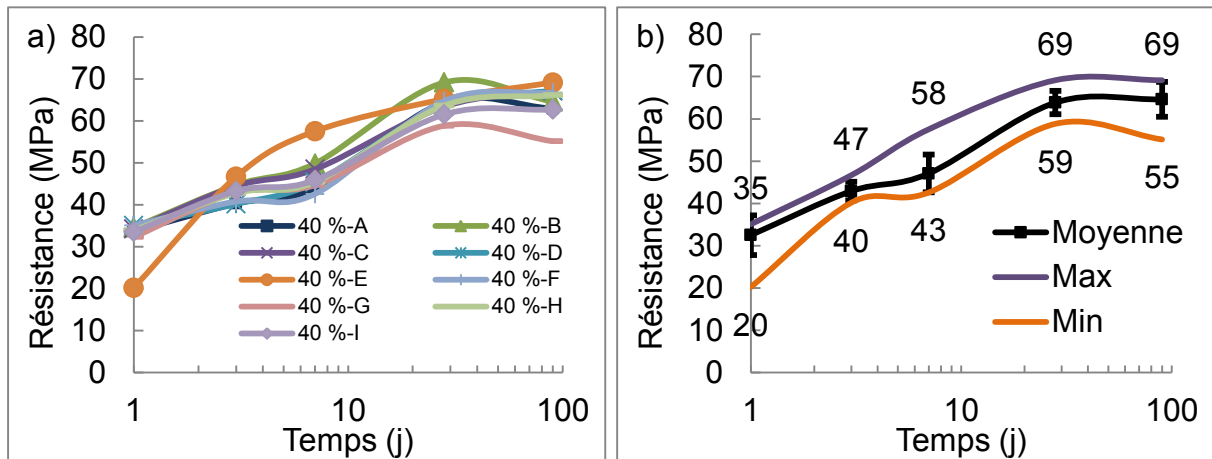
L'analyse de ces résultats montre que, hormis pour le ciment E, les variations de résistances en compression et en flexion observées correspondent essentiellement aux différences de composition des CEM I et non pas à des interactions entre le ciment sulfoalumineux et le ciment Portland. La montée en résistance du mélange contenant 40 % de ciment Portland confirme la singularité du ciment E.

Formulations à 40 %

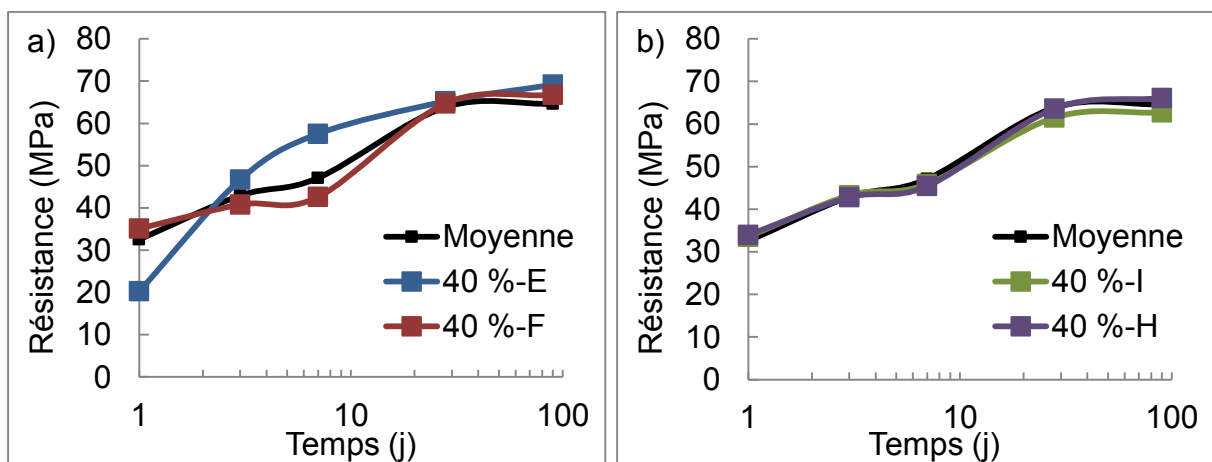
Le comportement des mélanges contenant 40 % de ciment Portland (figures 78) est très différent de la formulation à 85 %. La résistance moyenne à 1 jour (34 MPa) est particulièrement élevée, comparée à celle des ciments Portland seuls (26 MPa) ou à celle des mélanges à 85% (23 MPa) à la même échéance. Cependant, elle évolue très lentement par la suite, notamment entre 3 et 7 jours (de 41 à 44 MPa). Ce phénomène correspond à celui observé à maintes reprises en contexte industriel par le partenaire de l'étude.

Comme pour le mélange contenant 85 % de ciment Portland, la comparaison de la résistance moyenne des 9 mélanges (à 40 % de ciment Portland) à celle du ciment E et du ciment F (figure 79a) indique que le comportement du ciment E est un particulier. À 1 jour, les 8 autres mélanges présentent une résistance proche de 35 MPa, alors que le ciment E atteint juste 20 MPa.

Pour ces mélanges, la comparaison des ciments I et H (ciment R et N) (figures 79b), montre que les variations de la surface Blaine du ciment Portland n'ont pas d'impact.

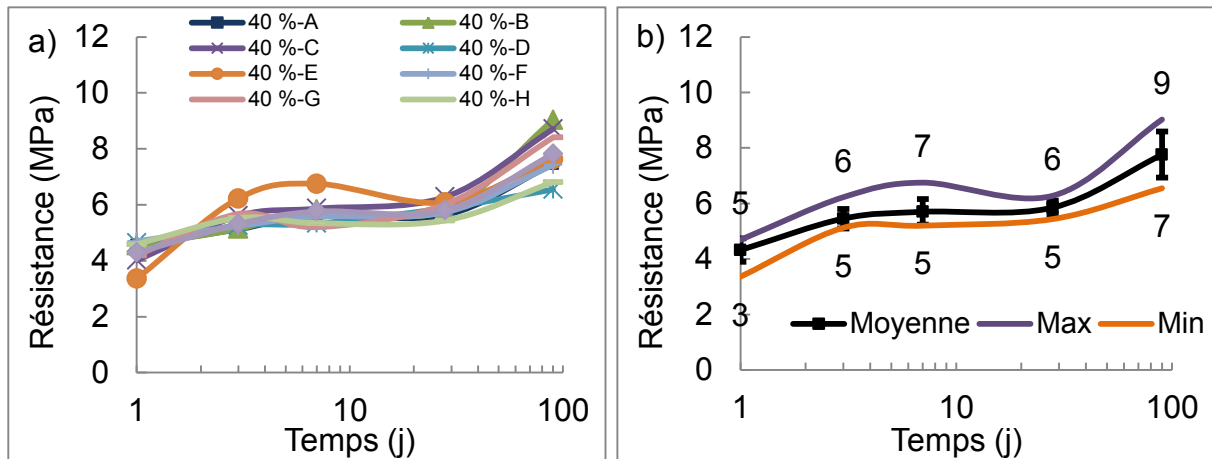


Figures 78. Résistances en compression de 9 mélanges contenant 40 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b)



Figures 79. Résistances en compression des mélanges à 40 % contenant les ciments de E et de F (a) et les ciments I et H (b)

Les résistances en flexion de ces mélanges (figures 80) sont légèrement plus faibles que celles du ciment Portland ou de la formulation à 85 % : à 91 jours, la résistance moyenne est de 8 MPa, contre 10 MPa pour les deux autres.



Figures 80. Résistances en flexion de neufs mélanges contenant 40 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b)

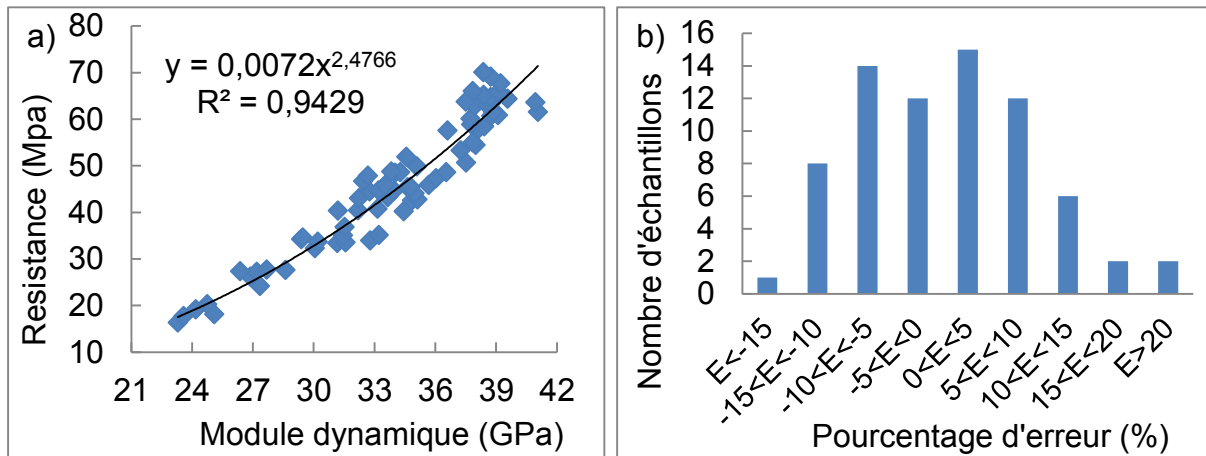
Les différences de comportement des deux formulations (à 40 % et 85 %) et du ciment Portland E sont aussi confirmées par la mesure du module de Young dynamique.

Résistance et module de Young dynamique

Avant de tester les éprouvettes en flexion puis en compression, la mesure pour l'ensemble des formulations et aux quatre échéances (1, 3, 7 et 28 jours), les vitesses longitudinales et transversales de propagation d'ultrasons sont mesurées sur chacune des trois éprouvettes de mortier (Boumiz *et al*, 1996).

432 (3 éprouvettes x 4 échéances x 2 formulations x 9 ciment Portland) mesures d'ultrasons sont donc réalisées, ce qui permet de déterminer 72 modules de Young dynamiques. Une loi de puissance (figure 81a) peut alors être retenue pour relier la résistance mécanique au module de Young dynamique (les paramètres de cette loi sont donnés sur le graphique). Les ultrasons (méthode non destructive) peuvent donc être utilisés pour prédire la résistance en compression des mortiers à base de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland.

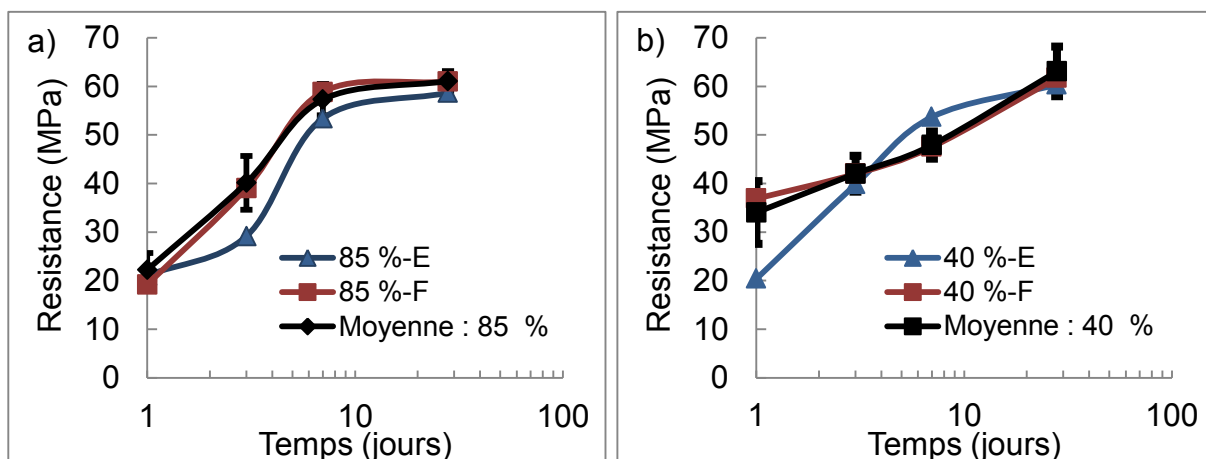
L'écart-type entre la résistance mesurée et la résistance prédite avec la loi de puissance est de 4 MPa. Dans 96 % des cas (67 échantillons sur 72), les ultrasons permettent donc de connaître la résistance en compression avec une erreur relative inférieure à 15 % (figure 81b).



Figures 81. Corrélation entre le module de Young dynamique et la résistance mesurée (a) ainsi que la variation relative entre les résistances prédites et mesurées (b)

Ces mesures permettent aussi de mettre clairement en évidence la différence entre les deux formulations étudiées (85 % et 40 % de ciment Portland). La résistance calculée à partir des vitesses de propagation des ultrasons montre qu'à 1 jour, les mélanges contenant 40 % de ciment Portland sont en moyenne plus résistants, contrairement à 7 jours où ce sont ceux à 85% de ciment Portland qui prennent nettement l'avantage (figures 82 a et b).

Les ultrasons confirment également que le ciment F est représentatif des autres ciments, alors que le ciment E est différent (figures 82).



Figures 82. Comparaison des résistances prédites à partir des ultrasons pour les mélanges contenant 85 % (a) et 40 % (b) de ciment Portland

La composition du ciment Portland peut également influencer la stabilité dimensionnelle (4.1.2.) du liant.

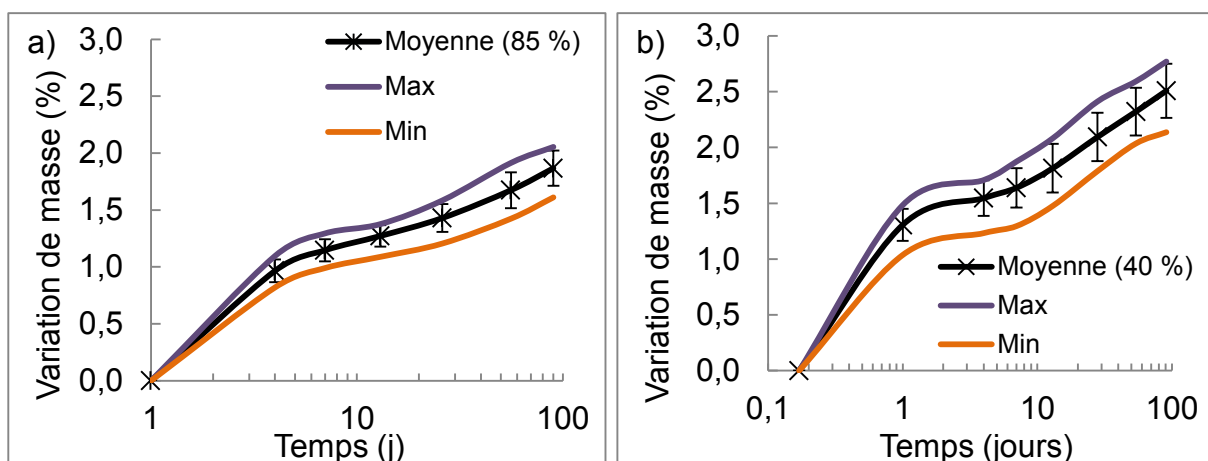
4.1.2. Stabilités dimensionnelle et massique

Lors des essais de stabilité dimensionnelle dans l'eau, à chaque échéance, la masse des éprouvettes est relevée.

Variation de masse

Les variations de masse au cours des essais sont présentées au travers des graphiques ci-après (figures 83a et 83b) pour les éprouvettes conservées dans l'eau (mélanges à 85 % et 40 % de ciment Portland).

Il s'agit, pour chacun des deux dosages à 40 % ou 85 % de ciment Portland, de la moyenne des masses des 27 éprouvettes utilisées à chaque échéance (= 3 éprouvettes par moule × 9 liants). La masse initiale (m_0) des éprouvettes est relevée à 4 heures pour les mélanges dosés à 40 % de ciment Portland et à 24 heures pour les autres. L'augmentation moyenne relative de masse après 91 jours est plus importante pour les formulations contenant 40 % de CEM I (+ 2,5 %) que pour celles à 85 % de CEM I (+ 1,9 %). La formulation à 40 % de CEM I nécessite par ailleurs une quantité d'eau plus importante pour l'hydratation de la ye'elinite (rapport stœchiométrique E/C de 0,45 contre 0,35 pour les formulations à 85 % de CEM I). Une plus grande quantité d'eau du bassin de conservation aurait donc pénétré dans les éprouvettes, ce qui explique cette différence.

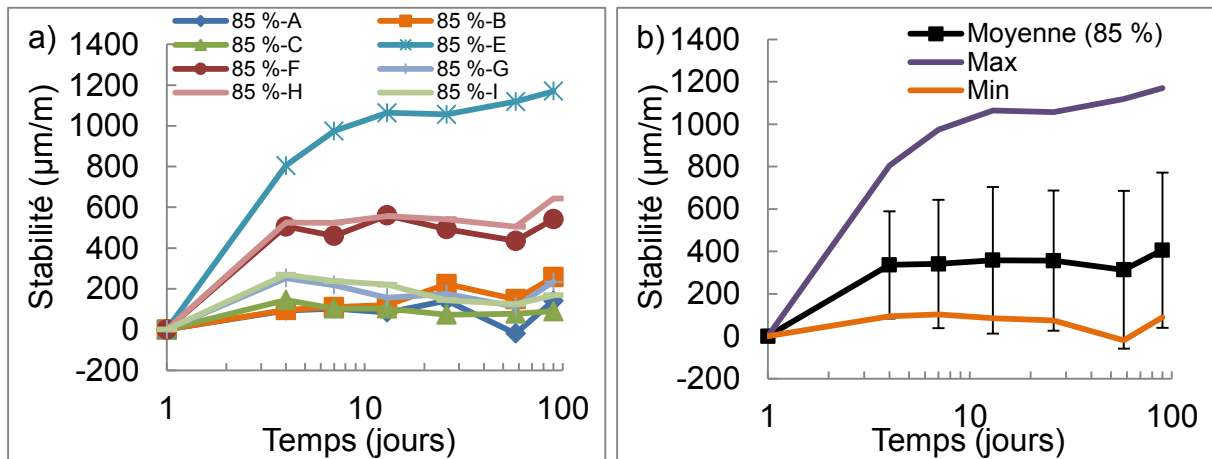


Figures 83. Prise en masse moyennes, maximales et minimales des mélanges contenant 85 % (a) et 40 % (b) de ciment Portland, conservés sous l'eau

Variation dimensionnelle

D'une manière générale, toutes les éprouvettes du mélange à 85 % de ciment Portland (figures 84) subissent une expansion durant les premiers jours de leur immersion, puis leur longueur se stabilise. Après 3 mois, l'expansion moyenne est de 406 $\mu\text{m}/\text{m}$, avec un écart-type très important de 365 $\mu\text{m}/\text{m}$. Le ciment E présente une

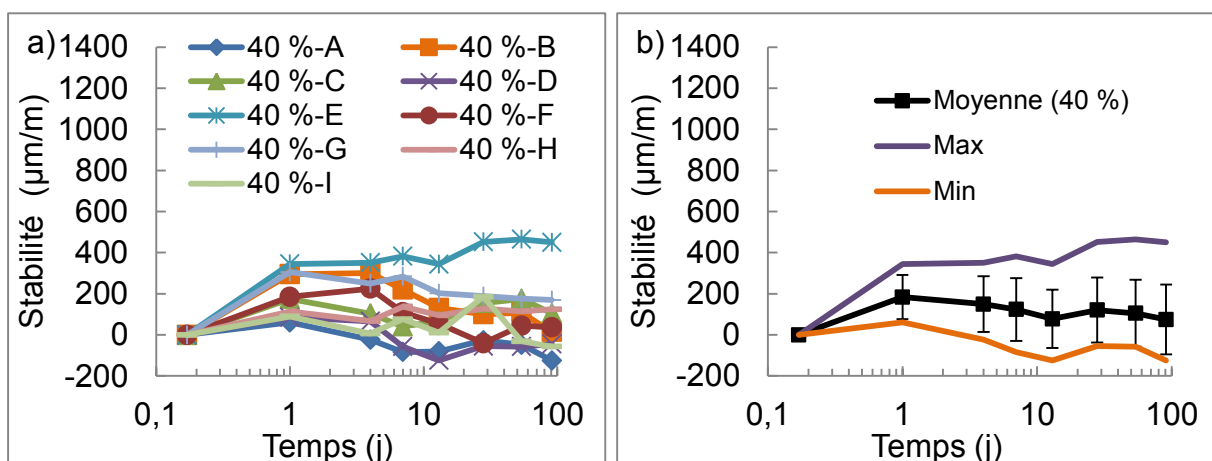
expansion bien plus importante que celle des autres ciments (1000 $\mu\text{m/m}$), qui de surcroît se stabilise plus tardivement (entre 7 et 14 jours). En ne tenant pas compte du ciment E, l'expansion dans l'eau est de 296 $\mu\text{m/m}$, avec un écart-type de 212 $\mu\text{m/m}$.



Figures 84. Variations dimensionnelles des mélanges contenant 85 % (a) de ciment Portland et variations moyennes, maximales et minimales de ces mélanges (b)

L'expansion lors de l'immersion est moins importante pour la formulation à 40 % de ciment Portland (figures 85). Le mélange contenant le ciment E est encore une fois celui pour lequel l'expansion est la plus importante. Pour les 8 autres mélanges, une courte phase (entre 1 et 4 jours) d'expansion (164 $\mu\text{m/m}$ en moyenne) est suivie d'un retrait moyen de 134 $\mu\text{m/m}$.

Ce retrait après 4 jours d'immersion dans l'eau est surprenant. Cependant, l'écart-type de la variation réalisée sur un même mélange peut parfois dépasser 100 $\mu\text{m/m}$, ce qui relativise la réalité du phénomène observé (d'amplitude comparable).

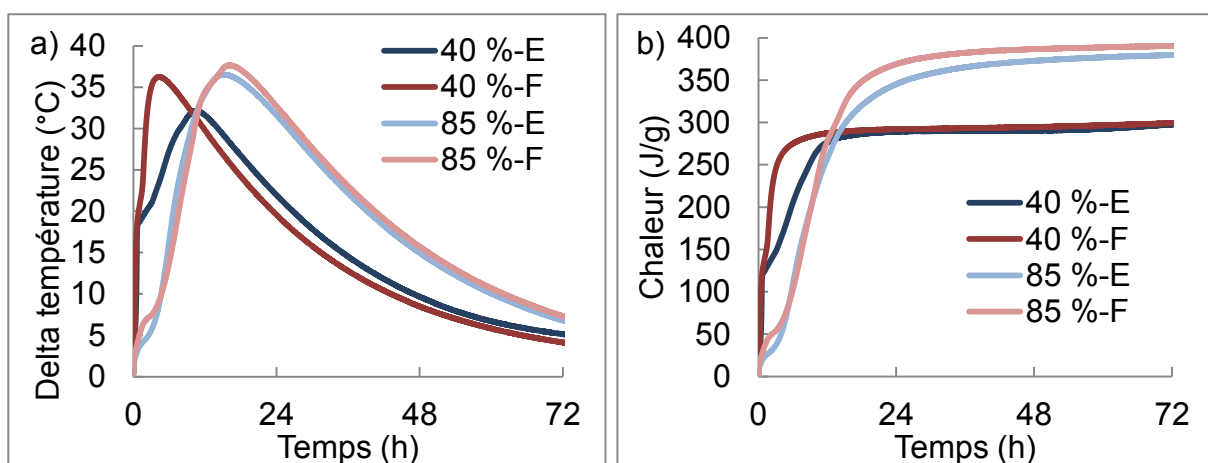


Figures 85. Variations dimensionnelles de 9 mélanges contenant 40 % (a) de ciment Portland et variations moyennes, maximales et minimales de ces mélanges (b)

Les essais précédents montrent que le ciment F utilisé pour l'étude du chapitre 3 est représentatif des autres ciments Portland, alors que le comportement du ciment E est, une fois encore, particulier. Afin de confirmer la singularité du ciment E, les essais réalisés sur le ciment F avec le calorimètre de Langavant (section 3.2.1) sont complétés avec l'étude du ciment E (4.1.3.).

4.1.3. Chaleur d'hydratation

Les différences de température (figure 86a) et de chaleur dégagée (figure 86b) entre les mélanges contenant le ciment E et le ciment F sont particulièrement marquées pour la formulation contenant 40 % de ciment Portland.



Figures 86. Variations de température (a) et chaleur dégagée (b) lors de l'hydratation des ciments de E et F pour les mélanges contenant 40 % et 85 % de ciment Portland

Si ces différences étaient liées à l'hydratation du ciment Portland uniquement, les variations seraient également importantes pour le mélange en contenant le plus (formulation à 85 %). On en déduit donc qu'il existe des interactions particulières entre le ciment Portland et le ciment sulfoalumineux dans le mélange à 40 %.

Les ciments Portland composés contiennent des d'ajouts pouzzolaniques ou calcaires qui modifient les performances du ciment Portland. On a cherché à savoir ici si ces ajouts pouvaient aussi influencer l'hydratation d'un mélange sulfoalumineux-Portland, en particulier celui contenant 40 % de ciment Portland (4.1.4.).

4.1.4. Impact des ajouts

L'impact du calcaire est testé à l'aide de deux ciments issus de la même usine, l'un sans calcaire (CEM I – ciment noté D), l'autre avec calcaire (CEM IIB - ciment noté L). Pour l'impact d'un matériau pouzzolanique, 4 % du ciment Portland F sont substitués par du métakaolin (tableau 36).

	Ajout de calcaire (%)		Ajout de métakaolin (%)	
	Référence	Modifié	Référence	Modifié
Anhydrite	13,5	13,5	13,5	13,5
Clinker sulfoalumineux	46,5	46,5	46,5	46,5
CEM I	40-D	/	40-F	36-F
Autres	/	40-L	/	4

Tableau 36. Composition des mélanges avec ajouts (pourcentage massique)

Remarque : l'utilisation de 40 % de CEM II (ciment noté L) équivaut à l'utilisation de 30 % de CEM I (ciment D) plus 10 % de calcaire. L'utilisation de plus de 4 % de métakaolin n'est pas possible car son addition réduit la maniabilité du mortier. En effet, pour ces matériaux très fins (grande surface spécifique), l'eau est absorbée à la surface des grains et réduit significativement la fluidité du mortier. Un ajout plus conséquent aurait pu être effectué si des adjuvants avaient été utilisés pour la mise en œuvre, mais cette solution a été écartée.

Le calcaire (figure 87) réduit légèrement les résistances mécaniques à 1 et 7 jours et de façon bien plus significative à 28 jours.

Remarque : ces tests, réalisés deux ans après les essais initiaux, montrent que le ciment D (conservé en futs hermétiques), n'a pas évolué puisque les résistances mécaniques obtenues par de nouvelles mesures (40 %-Dbis) sont identiques.

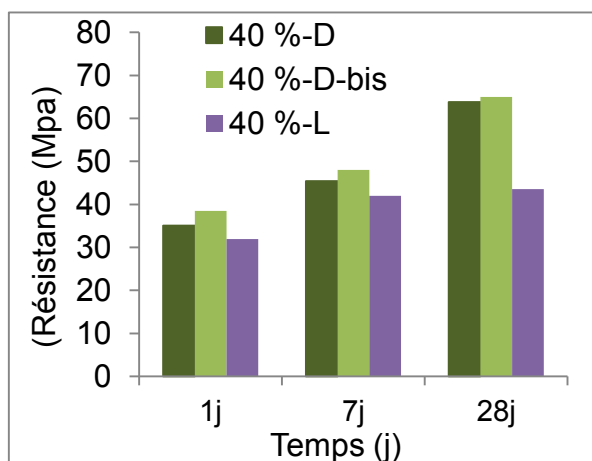
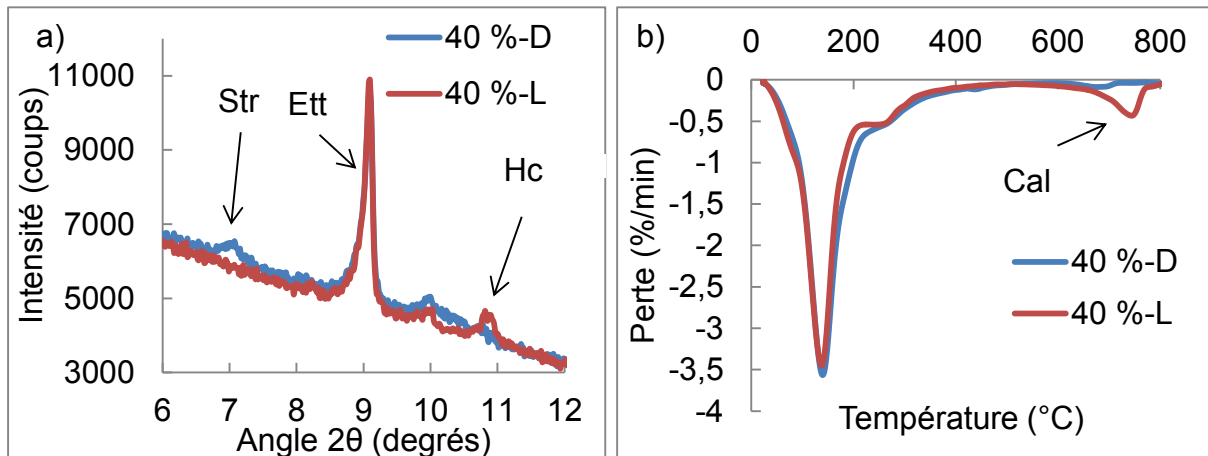


Figure 87. Impact du calcaire sur les résistances d'un mélange contenant 40 % de ciment Portland

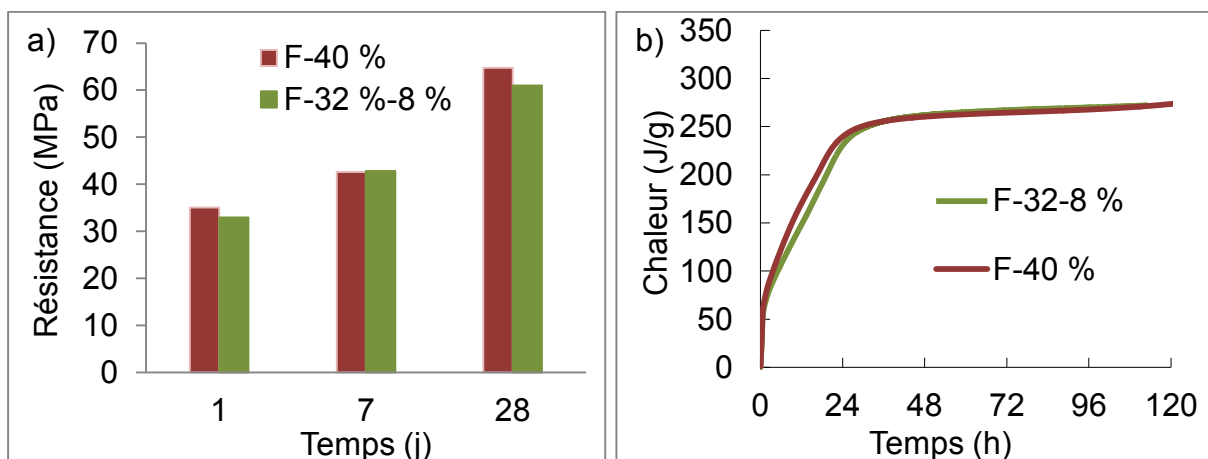
La diffraction des rayons X (figure 88a) après 28 jours d'hydratation (pâtes) indique également que le calcaire a réagi, puisque de l'hemicarboaluminate (Hc) est apparu (raie à $10,8^\circ$ en 2θ). Le mélange contenant le CEM I (ciment D) contient de la strätlingite (Str), alors que le mélange avec calcaire n'en contient pas (raie à $6,9^\circ$ en 2θ).



Figures 88. Diffractogramme (a) et analyse thermogravimétrique (b) à 28 jours des mélanges avec (L) et sans calcaire (D)

L'analyse thermogravimétrique (figure 88b) révèle également que les pâtes avec du calcaire contiennent encore de la gibbsite à 28 jours et que la perte liée au monosulfoaluminate (entre 180 et 200 °C) est légèrement moins importante.

La présence de 4 % de métakaolin dans le mélange (figure 89a) ne réduit pas les résistances en compression (1 à 28 jours). Sur les sept premiers jours, les flux thermiques ne sont pas non plus affectés par la présence du métakaolin (figure 89b).



Figures 89. Impact de 4 % de métakaolin sur les résistances (a) et la chaleur cumulée (b)

Un essai Chapelle a montré que l'activité pouzzolanique du métakaolin était importante car il peut capter 720 mg de chaux par gramme de métakaolin. Cependant, le matériau utilisé contient près de 30 % de silice. Il a donc été décidé de tester aussi un métakaolin contenant seulement 3 % de silice et dont l'activité pouzzolanique est encore plus marquée (990mg/g).

Avec cette autre pouzzolane, à 28 jours, les résistances ne sont pas modifiées. Ceci indique que soit la pouzzolane réagit (en se substituant aux 4 % de ciment Portland

retirés), soit un « effet filler » se manifeste au niveau du remplissage du squelette granulaire, soit éventuellement ces deux effets se produisent.

Remarque : la faible proportion utilisée, le fait que ce composé soit amorphe et que son hydratation conduise à la formation d'hydrates similaires à ceux des mélanges de ciment Portland et sulfoalumineux (strätlingite, CSH, etc.) sont des éléments qui rendent difficile l'étude de la réactivité des métakaolins dans le cas présent.

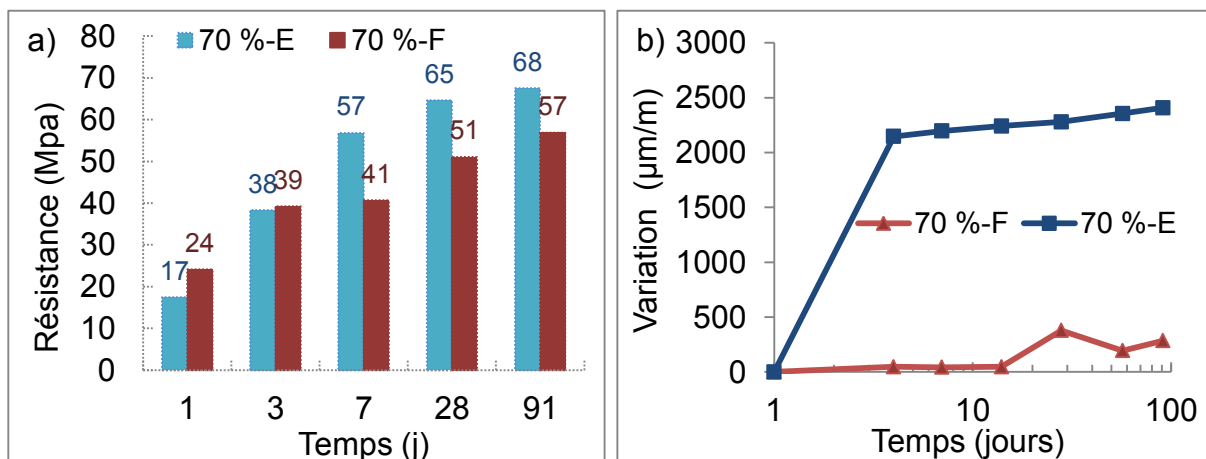
L'effet des ajouts, qu'il s'agisse de calcaire ou de matériaux pouzzolaniques, est une thématique pertinente pour les applications de ces mélanges. L'impact de ces ajouts est complexe, en raison des nombreux facteurs pouvant influencer leur réactivité (finesse, composition, procédés de fabrication, etc.). Cette thématique fait l'objet d'études complémentaires menées par le partenaire industriel.

Ces quelques essais montrent néanmoins que ces deux ajouts ont un effet modéré sur la résistance à court terme du mélange contenant 40 % de ciment Portland. Il est donc possible d'envisager de réduire le coût et l'impact environnemental de ces mélanges sans réduire *a priori* leurs performances mécaniques, du moins à 1 et 7 jours.

Si l'on remplace 25 % du CEM I par du calcaire (10 % de calcaire dans le mélange) et que cela ne réduit pas les performances mécaniques à court terme, c'est que l'hydratation du CEM I et la réactivité du calcaire ne sont pas déterminantes. Pourtant, la nature du CEM I peut réduire les résistances (ciment E) à 1 jour. L'étude de l'hydratation des mélanges contenant le ciment E (4.2.) permet d'expliquer ces différences et révèle le rôle fondamental de la chaux libre.

4.2. Ciment E

Les mélanges contenant le ciment E, qui est un ciment blanc, présentent un comportement (résistance et expansion) particulier par rapport aux autres liants testés. Les différences, que ce soit en termes de montée en résistance (figure 90a) ou de stabilité dimensionnelle (figure 90b), sont également marquées pour le mélange contenant 70 % de ciment Portland. Comparé au ciment F, le ciment E n'est pas aussi performant à 1 jour - que ce soit pour les mélanges contenant 85 %, 70 % ou 40 % de ciment Portland -, tandis qu'il génère une expansion plus importante, surtout pour le mélange contenant 70 % de ciment Portland.



Figures 90. Résistance en compression (a) et stabilité dimensionnelle (b) des mélanges E et F contenant 70 % de ciment Portland

Remarque : l'expansion plus importante des mélanges contenant le ciment E est confirmée uniquement pour le mélange à 70 % (annexe 8) lorsque les éprouvettes sont conservées dans l'air et dans l'aluminium.

Le ciment E est un ciment particulier présentant de nombreuses différences par rapport aux autres CEM I utilisés. Alors que la composition et la finesse du ciment F sont représentatives des autres ciments, le ciment E contient notamment :

- davantage de C_3S (68 % pour le ciment E et 62 % pour le ciment F),
- peu de potassium : 0,1 % de K_2O (ciment F : 0,5 %),
- pas de C_4AF (ciment F : 11 %),
- beaucoup de chaux libre (2,1 % pour le ciment E et 0,8 % pour le ciment F),
- et un peu de calcite : 3 % (ciment F : 1 %).

La modélisation de l'hydratation des mélanges contenant le ciment E (4.2.1.), le suivi de l'hydratation par calorimétrie isotherme (4.2.2.), par analyse thermogravimétrique (4.2.3.), par diffraction des rayons X (4.2.4.), par microscopie électronique (4.2.5.) ainsi que l'étude de la solution interstitielle (4.2.6.) mettent en évidence l'importance de la proportion de chaux libre dans le ciment Portland (4.2.7.).

4.2.1. Modélisation

Basée sur la composition minéralogique du ciment E, du clinker sulfoalumineux et de l'anhydrite (chapitre 2), l'hydratation complète des mélanges contenant ce ciment Portland peut être modélisée avec le logiciel GEMS (figure 91).

Les pourcentages de ciment Portland pour lesquels la gibbsite (mc : microcristalline), la strätlingite, les CSH et la portlandite sont stables sont similaires à ceux déterminés pour les mélanges contenant le ciment F, dont la modélisation (section 3.1.1) est reproduite ci-après pour comparaison (figure 44).

Remarque : dans le cadre de la modélisation (figure 91), l'ettringite, le monosulfoaluminate, la strätlingite, l'hemicarboaluminate et le monocarboaluminate sont des solutions solides de ces hydrates contenant de l'aluminium et du fer.

Cependant, la quantité d'hydrates formés change, notamment la proportion d'ettringite qui devrait être supérieure à long terme pour les mélanges contenant une forte proportion de ciment Portland E. En effet, la modélisation prévoit la formation d'une quantité supérieure d'ettringite et d'une plus faible proportion de monosulfoaluminate pour les mélanges contenant plus de 50 % de ciment Portland E. La stabilité de l'ettringite résulte de la combinaison de deux paramètres : d'une part, le ciment E ne contient pas de brownmillerite et d'autre part, il contient une faible proportion de calcite. L'absence de brownmillerite réduit la quantité de phases AFm et la présence de carbonate induit la formation de monocarboaluminate et d'hémicarboaluminate stabilisant l'ettringite en évitant sa conversion en monosulfoaluminate.

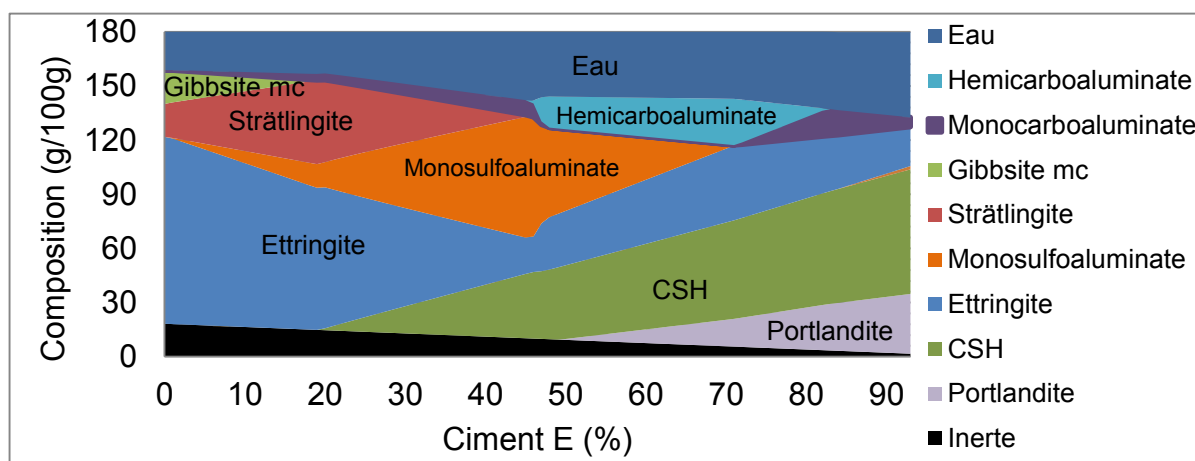


Figure 91. Modélisation de l'hydratation complète des mélanges contenant le ciment E (logiciel GEMS)

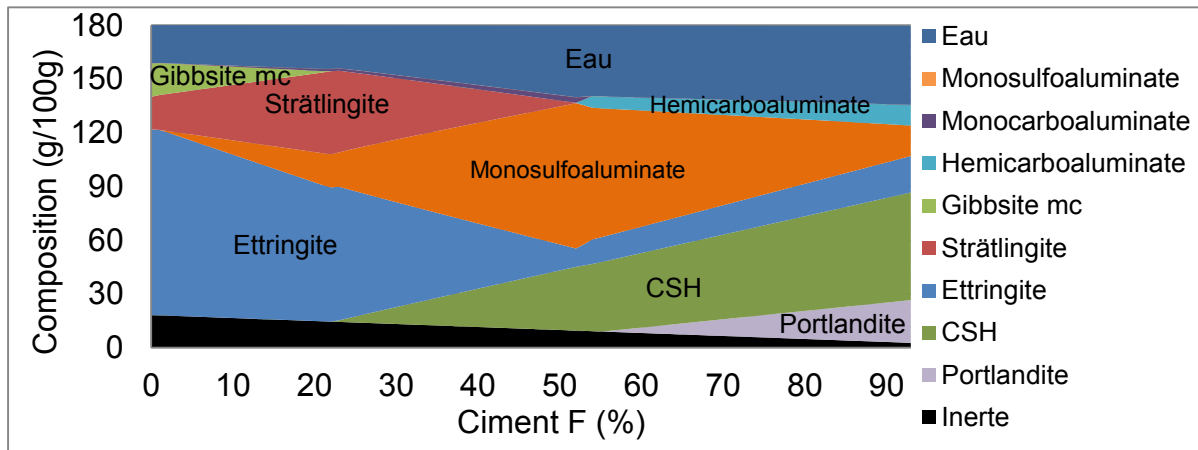


Figure 44. Modélisation de l'hydratation complète des mélanges contenant le ciment F (logiciel GEMS)

De même que pour la quantité d'ettringite, la proportion de portlandite est plus importante dans le cas du ciment E. Par exemple, pour 70 % de ciment Portland, il devrait y avoir, selon la modélisation, 11 g de portlandite pour le ciment E, contre 7 g pour le ciment F. L'origine de cette différence pourrait être la proportion plus importante de C_3S et de C_2S dans le ciment E (67 % de SiO_2 contre 63 % pour le ciment F).

Cette modélisation est effectuée à partir de la composition minéralogique du ciment F qui contient 3,5 % de C_3A . La masse d'oxyde d'aluminium que représentent 3,5 % de C_3A est de 1,3 %, alors que l'analyse de fluorescence X indique que ce ciment contient 4,1 % d'oxyde d'aluminium, soit en théorie 11 % de C_3A (et non pas 3,5 %). La majeure partie de l'aluminium est donc contenue soit dans une ou des phases amorphes, soit dans les silicates. La modélisation avec 11% de C_3A indique cependant une composition finale globalement similaire (figure 92). En fait, la proportion de monosulfoaluminate reste faible pour des mélanges contenant plus de 70 % de ciment Portland car la présence de calcite engendre la formation de monocarboaluminate ou d'hémicarboaluminate.

Remarque : parallèlement à ces travaux, un projet de recherche a montré que le ciment E contenait quelques pourcents d'aluminate de calcium faiblement cristallisé. Ce composé contient de l'aluminium qui n'est pas détecté par diffraction des rayons X, d'où une sous-estimation via la diffraction des rayons X de la quantité d'aluminium mesurée par fluorescence X.

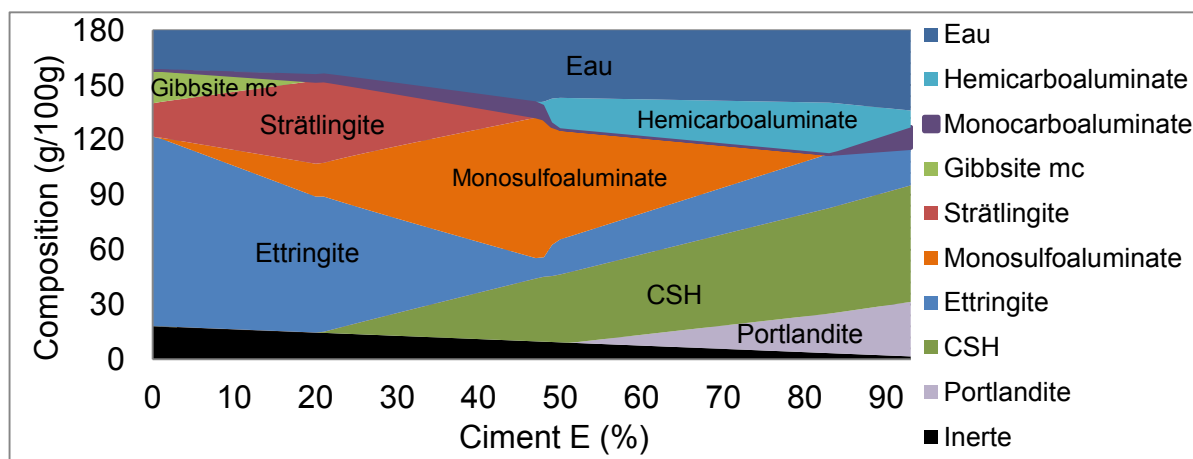


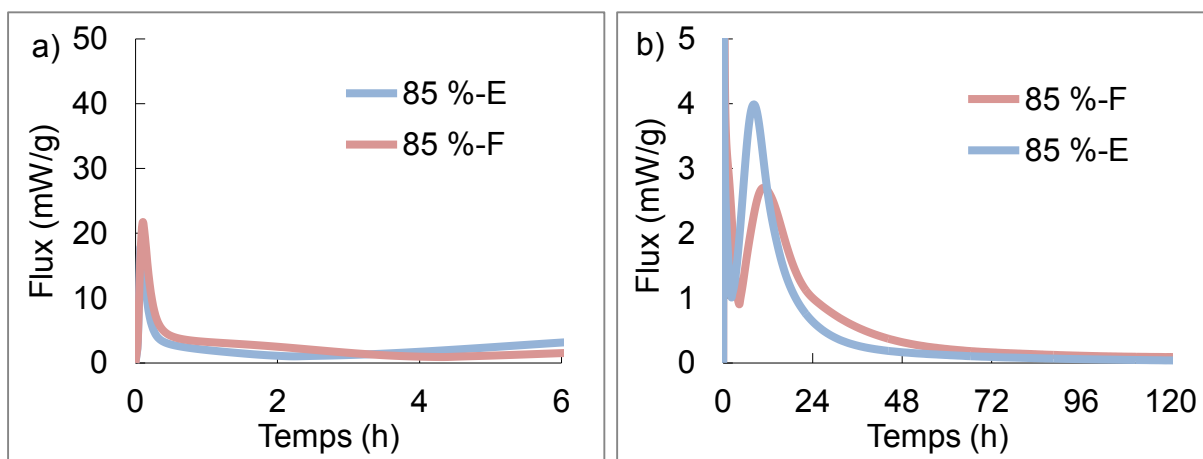
Figure 92. Modélisation de l'hydratation de 100 g de mélanges contenant le ciment E à partir de la composition obtenue par fluorescence X (logiciel GEMS)

L'utilisation du ciment E aurait donc pour principal effet d'augmenter la stabilité de l'ettringite à long terme ainsi que la quantité de portlandite pour les mélanges contenant 85 % et 70 % de ciment Portland. L'effet sur l'hydratation du mélange contenant 40 % de ciment Portland devrait donc être faible, alors que les résistances à 1 et 7 jours sont particulièrement affectées.

L'étude de l'hydratation par calorimétrie isotherme (4.2.2.) des mélanges contenant le ciment E confirme l'importance de l'influence de la composition du ciment Portland.

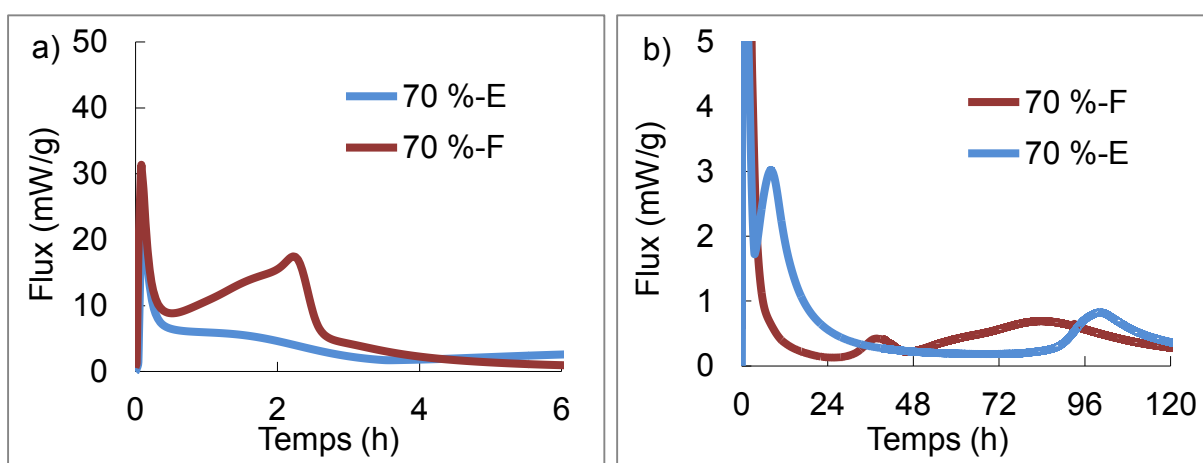
4.2.2. Calorimétrie

Comme décrit dans le chapitre 3, pour les mélanges contenant 85 % de ciment Portland, la chaleur dégagée durant l'hydratation (figures 93 cas des ciments E et F) est similaire à celle d'un ciment Portland seul. L'hydratation dégage une chaleur importante durant les premières minutes qui suivent le mélange de l'eau et du ciment. Vient ensuite une période dormante de 1 à 2 heures, elle-même suivie d'une période de 24 heures durant laquelle se dégage un flux plus faible compris entre 1 et 4 mW/g.



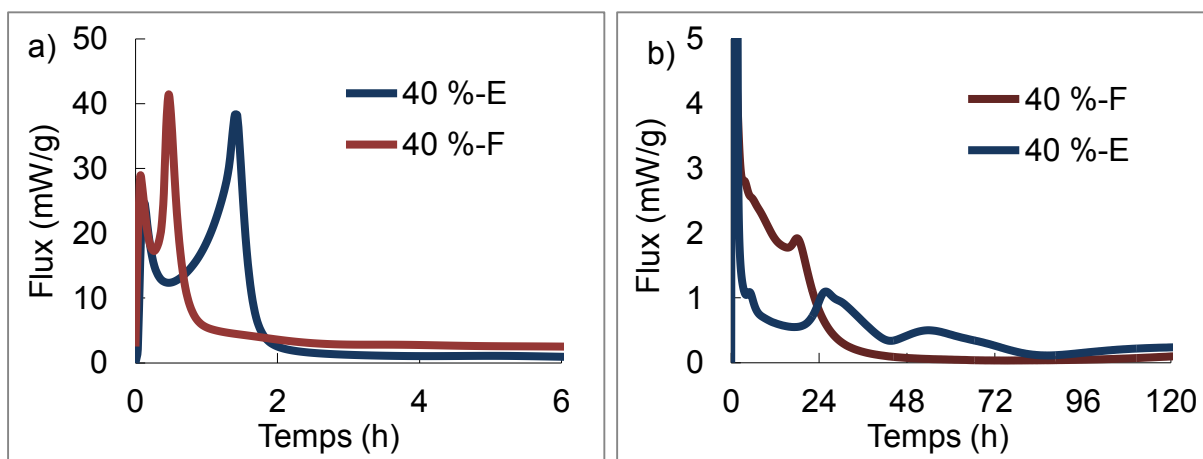
Figures 93. Flux de chaleur durant 6 heures (a) et 4 jours (b) des mélanges contenant 85 % de ciment Portland (par gramme de ciment anhydre)

Lorsque la proportion de ciment Portland diminue (70 %, figures 94), les flux de chaleur sont modifiés (figures 94) : durant les deux premières heures, un (premier) flux de 15 mW/g environ est dégagé pour le mélange contenant le ciment F (5 mW/g pour le mélange contenant le ciment E). À plus long terme, d'autres faibles flux (moins de 3 mW/g) sont observés, mais ils sont différents selon la formulation concernée (ciment E ou F).



Figures 94. Flux de chaleur durant 6 heures (a) et 4 jours (b) des mélanges contenant 70 % de ciment Portland (par gramme de ciment anhydre)

Les mélanges contenant 40 % de ciment F et E (figures 95) dégagent un premier flux très important (plus de 15 mW/g) pendant 1,5 heure et 30 minutes respectivement. A 2 ou 3 jours, les flux « résiduels » sont légèrement différents.

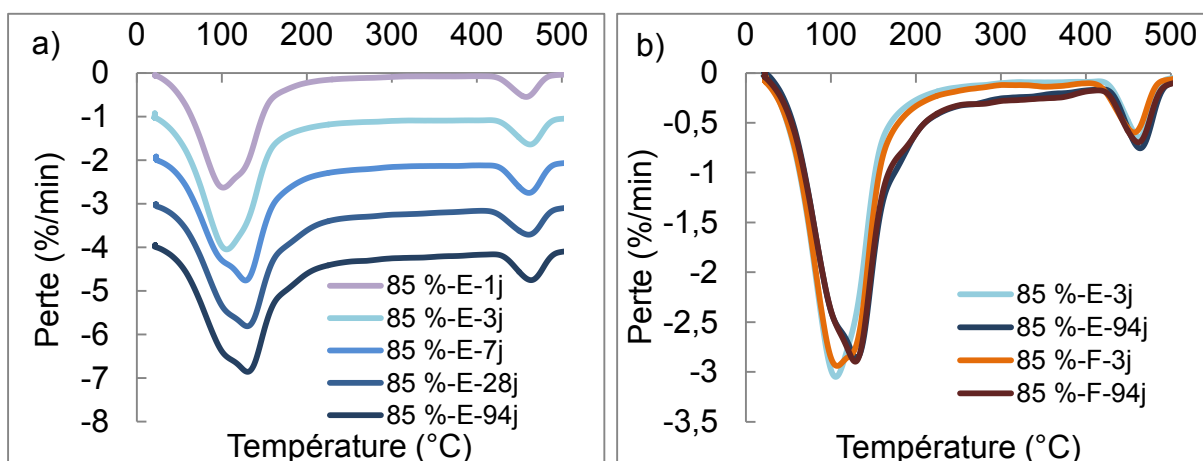


Figures 95. Flux de chaleur durant 6 heures (a) et 4 jours (b) des mélanges contenant 40 % de ciment Portland (par gramme de ciment anhydre)

Pour les ciments E et F, la calorimétrie met en évidence des différences significatives de mécanismes d'hydratation, en particulier pour les mélanges contenant moins de ciment Portland (70 % et 40 %). Ces différences sont confirmées par l'analyse thermogravimétrique (4.2.3.).

4.2.3. Analyse thermogravimétrique

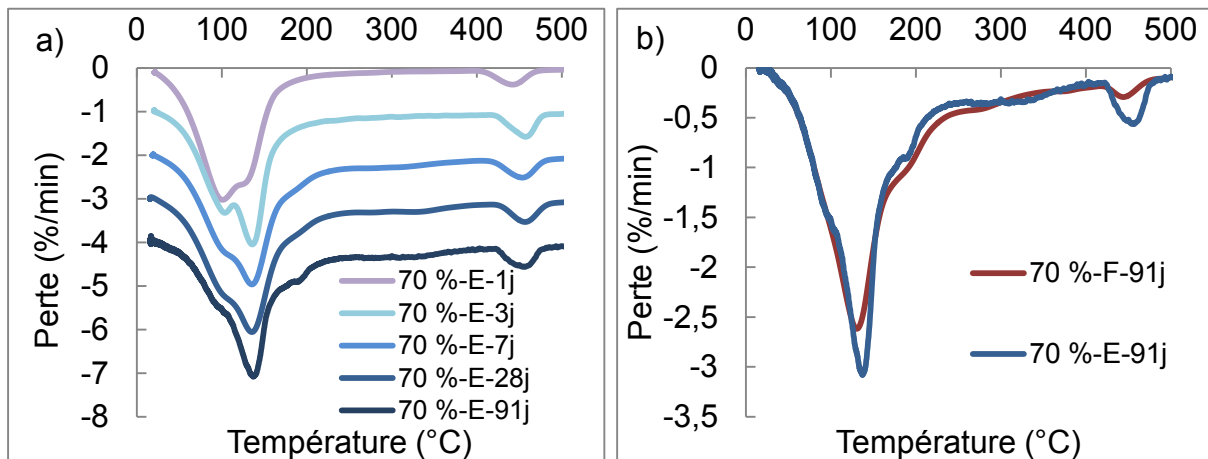
Avec 85 % de ciment Portland E (figure 96a), le liant hydraté contient, dès le premier jour, de la portlandite (perte à 450 °C) ainsi que des CSH (110 °C) et de l'ettringite (140 °C). À plus long terme, des phases AFm apparaissent (200 °C). Les pertes en eau (100 °C) pour les ciments E et F se superposent à 3 jours et 94 jours (figure 96b). Les hydrates formés et leurs quantités respectives sont donc constants pour ce mélange (85 %).



La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min afin d'assurer une meilleure lisibilité (a).

Figures 96. Analyses thermogravimétriques du mélange contenant 85 % de ciment E à 1, 3, 7, 28 et 94 jours (a) ainsi que celles des mélanges avec les ciments E et F à 3 et 94 jours (b)

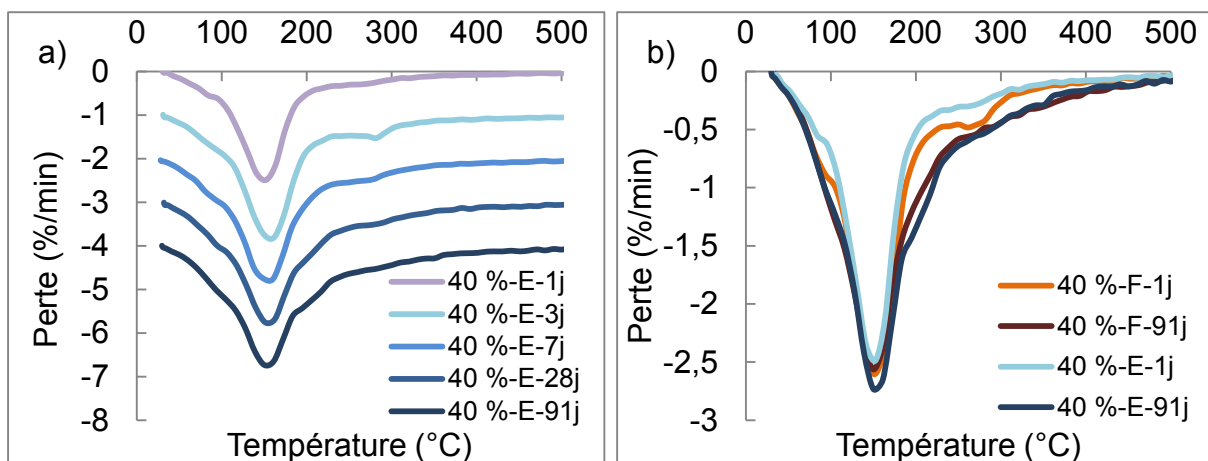
L'hydratation des mélanges contenant 70 % de ciment Portland E ou F est très différente (figures 97). La formation de portlandite est bien plus rapide dans le ciment E. En effet, après 3 mois d'hydratation et conformément à la modélisation thermodynamique, le mélange contenant le ciment E a formé davantage de portlandite (450 °C) et d'ettringite (140 °C) que celui contenant le ciment F. Ce dernier contient au contraire une proportion plus importante de phases AFm (200 °C). Conformément à la modélisation thermodynamique, la nature des hydrates formés ne change pas mais leur quantité respective est modifiée.



La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min afin d'assurer une meilleure lisibilité (a).

Figures 97. Analyses thermogravimétriques du mélange contenant 70 % de ciment E à 1, 3, 7, 28 et 91 jours (a) ainsi que celles des mélanges avec les ciments E et F à 91 jours (b)

Dans les mélanges contenant 40 % de ciment Portland, les produits d'hydratation et leurs quantités respectives sont similaires pour les ciments E et F (figures 98). Cependant, à 1 jour, le mélange à base du ciment E ne semble pas contenir de gibbsite (perte à 280 °C).



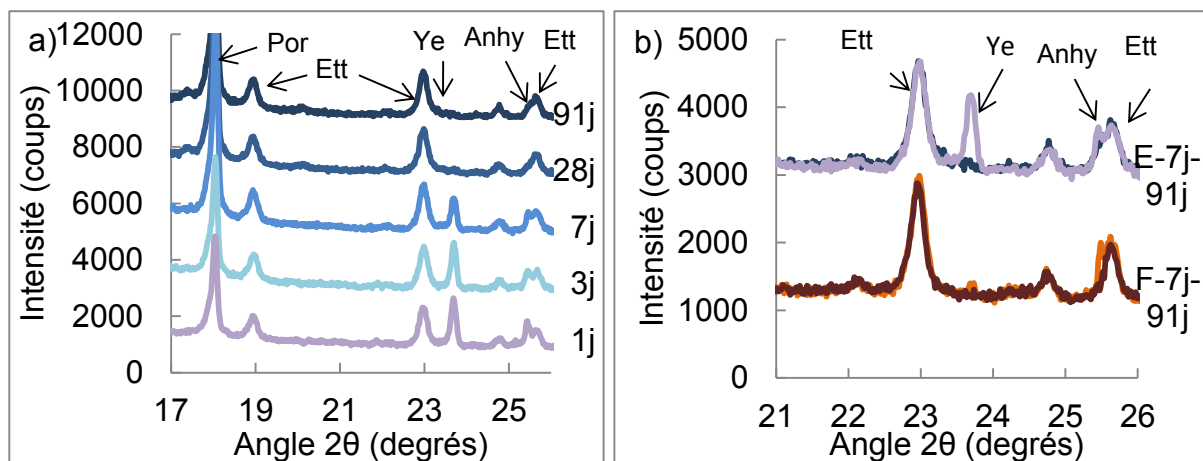
La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min afin d'assurer une meilleure lisibilité (a).

Figures 98. Analyses thermogravimétriques du mélange contenant 40 % de ciment E à 1, 3, 7, 28 et 91 jours (a) ainsi que celles des mélanges avec les ciments E et F à 3 et 91 jours (b)

L'analyse thermogravimétrique montre que la nature des hydrates formés ne change pas avec la composition du ciment Portland. Comme pour la modélisation thermodynamique, les analyses thermogravimétriques montrent que les variations de résistance, d'expansion et de flux de chaleur durant l'hydratation ne sont pas dues au changement de la nature des hydrates formés, mais à leur quantité et à leur cinétique de formation. Ces variations de vitesses correspondent également à un changement de la vitesse d'hydratation des composés anhydres observables par diffraction des rayons X (4.2.4.).

4.2.4. Diffraction des rayons X

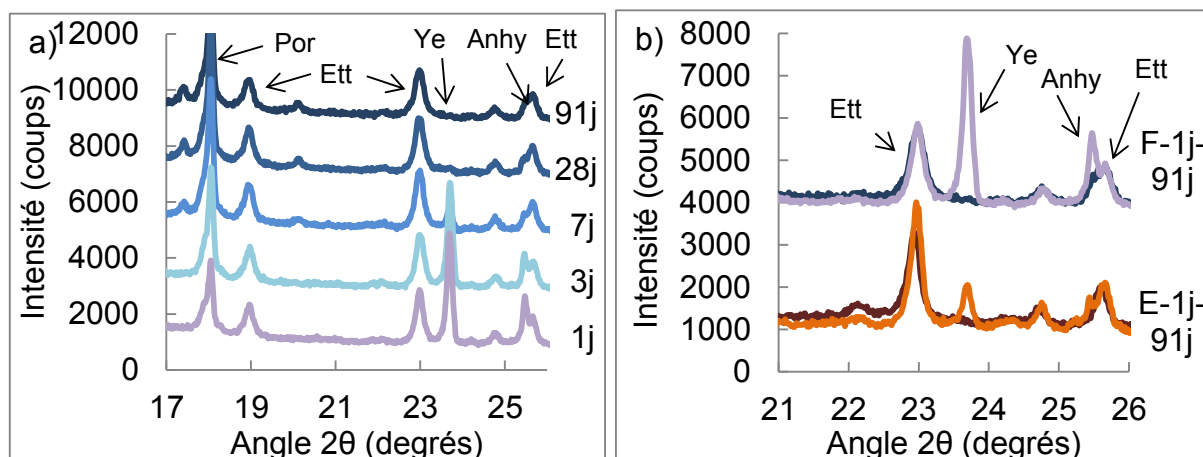
Comme pour le ciment F, l'hydratation de la formulation à 85 % de ciment E conduit à la formation de portlandite et d'ettringite dès le premier jour d'hydratation (figure 99a). En revanche, de la ye'elinite est encore présente après 7 jours d'hydratation, alors qu'elle est absente pour le ciment F (figure 99b).



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 (b) ou de 2000 coups (b) afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 99. Diffractogrammes à 1, 3, 7, 28 et 91 jours du mélange contenant 85 % du ciment Portland E (a) et comparaison des ciments E et F à 7 et 91 jours (b)

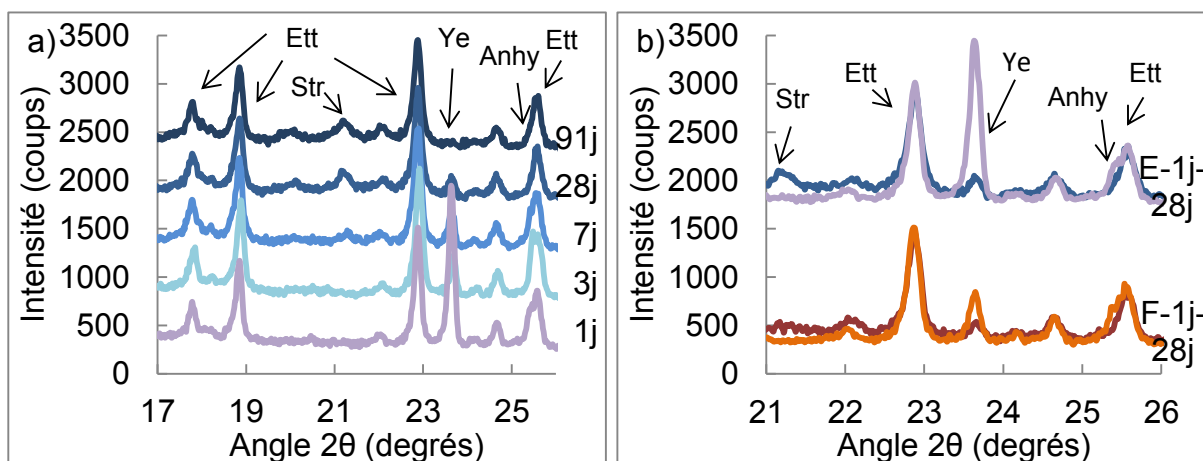
Pour la formulation à 70 %, le même phénomène est observé : la portlandite et l'ettringite sont formées dès le premier jour (figure 100a), mais pour le ciment E, la ye'elinite réagit plus lentement (figure 100b) puisqu'elle est encore présente après 7 jours d'hydratation. Comme pour l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X montre que la portlandite est également formée plus rapidement dans le mélange contenant le ciment E.



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 (b) ou de 3000 coups (b) afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 100. Diffractogrammes à 1, 3, 7, 28 et 91 jours du mélange contenant 70 % du ciment Portland E (a) et comparaison des ciments E et F à 1 et 91 jours (b).

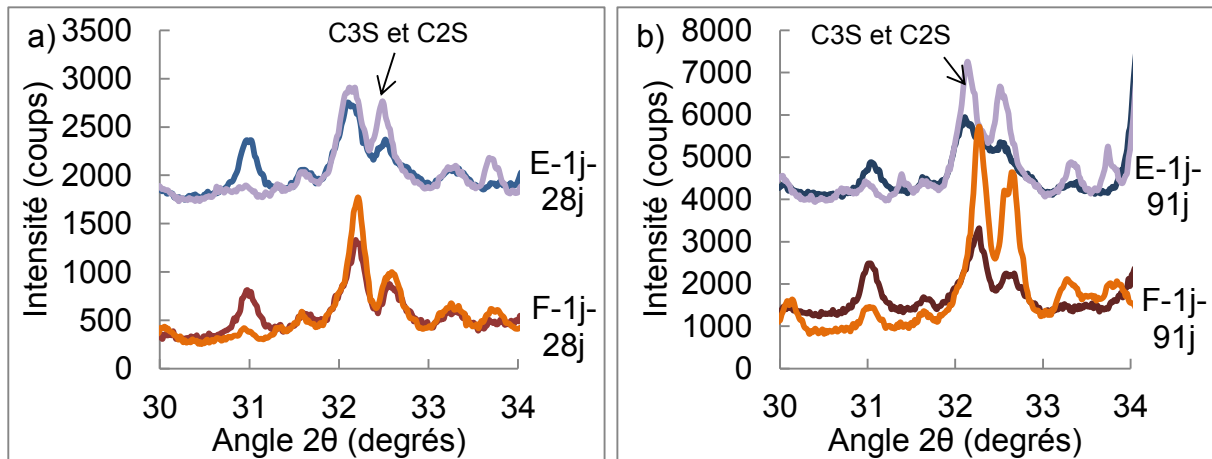
Dans le mélange contenant 40 % de ciment Portland (figure 101a), la portlandite n'est pas formée, tandis que l'ettringite et la strätlingite apparaissent respectivement après 1 et 7 jours d'hydratation. Comme déjà observé, l'hydratation de la ye'elime est plus lente en présence du ciment E (figure 101b). Dans le mélange contenant le ciment E, la strätlingite apparaît plus tôt et elle est présente en plus grande quantité (ou du moins mieux cristallisée) que dans les mélanges contenant le ciment F.



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 (b) ou de 2000 coups (b) afin d'assurer une meilleure lisibilité

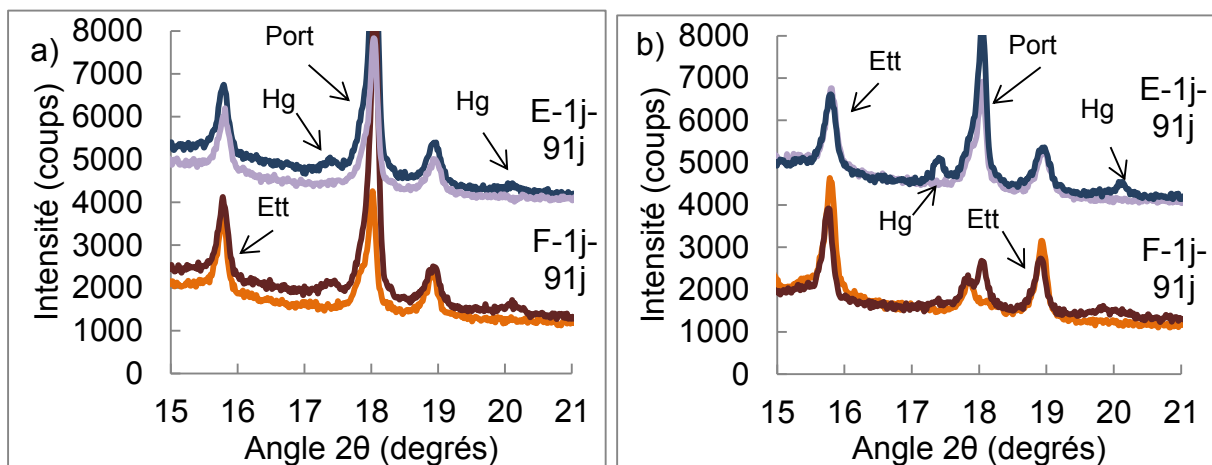
Figures 101. Diffractogrammes à 1, 3, 7, 28 et 90 jours du mélange contenant 40 % du ciment Portland E (a) et comparaison des ciments E et F à 1 et 28 jours (b)

La réactivité des silicates de calcium dans le mélange contenant 40 % de ciment Portland (figure 102a) est similaire pour les ciments E et F. Pour le mélange contenant 85 % de ciment Portland, l'hydratation à 1 jour des silicates de calcium dans le mélange contenant le ciment E est plus avancée que dans celui avec le ciment F (figure 102b).



Figures 102. Comparaison à 1 et 91 jours des mélanges contenant les ciments E et F pour la formulation à 40 % (a) et la formulation à 70 % (b)

Comme pour les mélanges contenant le ciment F, à 3 mois, la présence de katoite (ou hydrogrenat) dans les mélanges contenant 85 % (figure 103a) et 70 % (figure 103b) de ciment Portland est observée par les essais sur le ciment E. Les deux raies à 17,2° et 19,9° en 2θ, attribuées à l'hydrogrenat, sont particulièrement visibles pour le mélange contenant 70 % de ciment Portland E.



Figures 103. Comparaison à 1 et 91 jours des mélanges contenant les ciments E et F pour la formulation à 85 % (a) et la formulation à 70 % (b)

Remarque : lors de l'affinement Rietveld du mélange contenant 70 % de ciment E à 3 mois d'hydratation, le paramètre de maille de la katoite (C_3AH_6), qui est de 12,57 Å, a dû être ramené à 12,47 Å. Ce paramètre pourrait correspondre (figure 104) à de l'hydrogrenat silicaté (proche de la structure : $C_3AS_{0,41}H_{5,18}$) ou à une solution solide d'hydrogrenat ($C_3AS_xH_{6-2x}$) et d'hydroandratite ($C_3FS_{3-y}H_{4y}$), comme le montre la figure suivante.

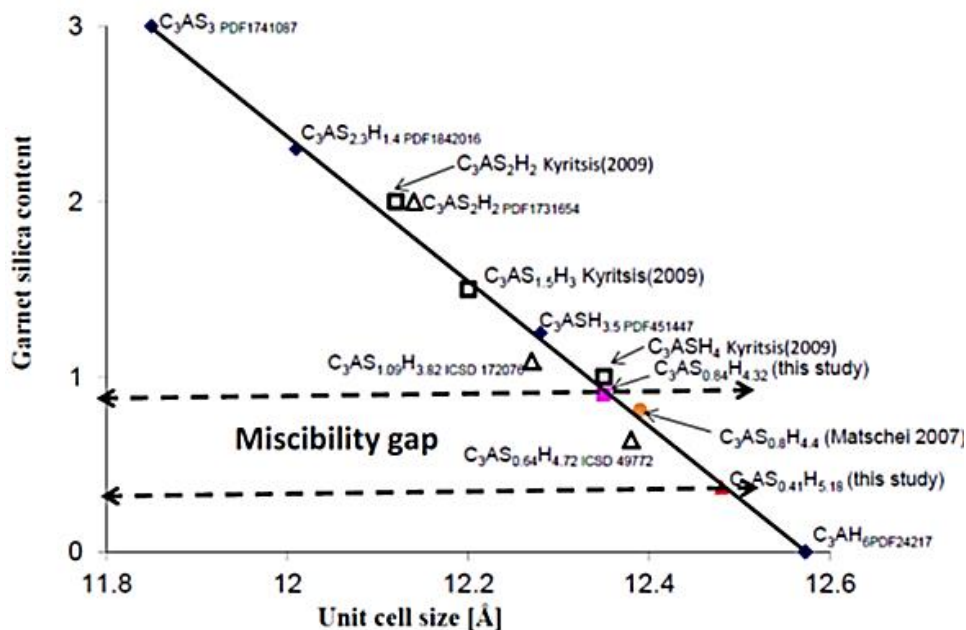


Figure 104. Impact de la proportion d'hydrogrenat (garnet silica content) sur le paramètre de maille (unit cell size en ångström), (Dilnesa, 2011)

La différence de comportement (résistance, expansion et flux de chaleur) à court terme des mélanges contenant le ciment E est concomitante avec une variation de cinétique d'hydratation de la ye'elinite. La microscopie électronique en transmission permet de compléter l'étude de l'hydratation des mélanges contenant le ciment E (4.2.5.).

4.2.5. Microscopie électronique

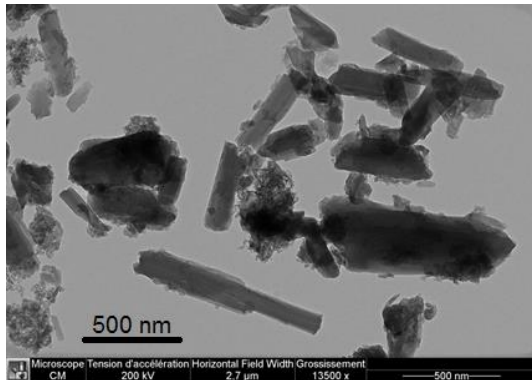
La microscopie électronique en transmission confirme les résultats obtenus jusqu'à présent (figures 105). À 1 jour, les cristaux d'ettringite (a) formés dans le mélange contenant 40 % de ciment Portland E sont particulièrement fins et sont rarement entourés de gibbsite qui est seulement détectée à 7 jours (b). En présence du ciment E et contrairement au ciment F (section 3.1.5.), la ye'elinite s'hydraterait donc sans formation de gibbsite durant le premier jour.

Remarque : à 28 jours, une particule de fluorellestadite est visible dans le mélange contenant 70 % de ciment F (c), ce qui confirme que le clinker sulfoalumineux contient bien de la fluorellestadite et non de la chloroellestadite ou de l'hydroxyellestadite.

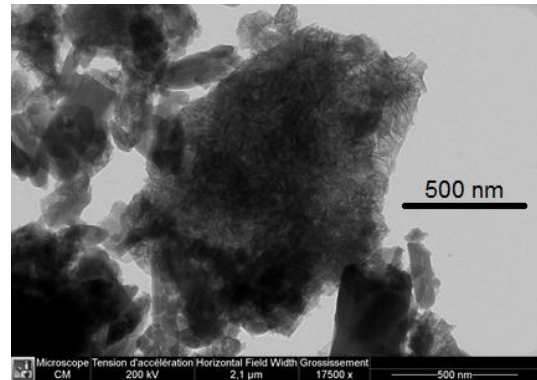
À 28 jours, le mélange à 70 % contient des particules de CSH (d) et de la katoite (e). L'analyse du faisceau diffracté (f) d'une particule de katoite confirme la structure cubique de cet hydrate. Par diffraction des rayons X, le paramètre de maille affiné a permis de prédire que les particules de katoite contiennent du silicium ou du fer. Le

rapport atomique Si/Ca devrait alors être proche de 0,14 ($C_3AS_{0,41}H_{5,18}$), alors qu'il est seulement de 0,05 et que ces particules contiennent très peu de de fer.

a) Ettringite (40 %-E-1 j)

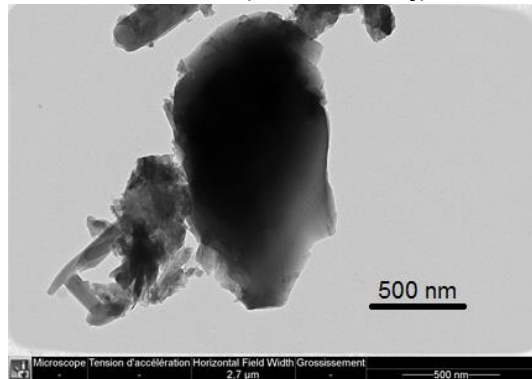


b) Particule amorphe (gibbsite, 40 %-E-7 j)



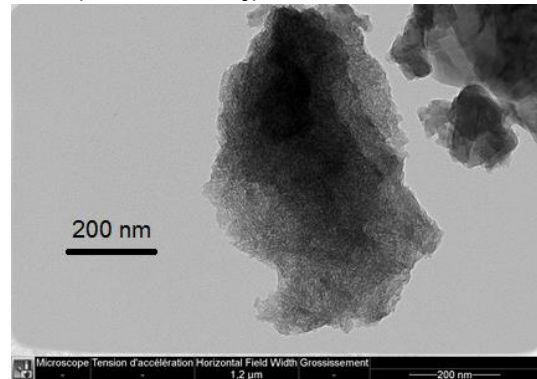
Atome	O	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	S
%	67	0,2	26,7	0,6	0,1	4,3	0,3	0,8

c) Fluorellestadite (70 %-E-28 j)



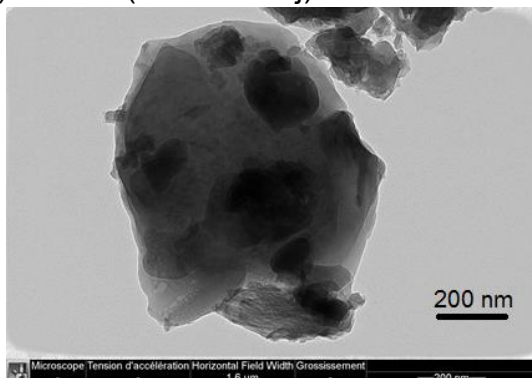
Atome	O	Al	Si	S	Ca	F
%	53	0,2	7,6	7,6	27,7	4,3

d) CSH (70 %-E-28 j)



Atome	O	Al	Si	S	Ca	Fe
%	63	2,2	11,9	0,57	22,7	0,15

e) Katoite (70 %-E-28 j)



Atome	O	Al	Si	S	Ca	Fe
%	61	14,6	0,2	2,6	21,4	0,1

f) Katoite (70 %-E-28 j) direction 111



Atome	O	Al	Si	S	Ca	Mg	Fe
%	63	12,0	1,1	1,4	22,0	0,1	0,1

Figures 105. Particule d'ettringite (a), de gibbsite (b), de fluorellestadite (c), de CSH (d) et de katoite (e et f)

La composition de la solution interstitielle révèle également des différences entre les mélanges contenant le ciment E et le ciment F (4.2.6.).

4.2.6. Solution interstitielle

La concentration en sodium augmente (tableau 37) avec la proportion de ciment sulfoalumineux. Excepté pour la formulation contenant 85 % de ciment Portland, cette concentration est semblable pour les mélanges contenant le ciment F ou le ciment E. Ceci confirme que le sodium est principalement libéré par le ciment sulfoalumineux et non pas par le ciment Portland. Pour la formulation contenant 40 % de ciment Portland, les différences entre les deux ciments Portland ne peuvent donc pas être attribuées au sodium.

La solution interstitielle contient moins de potassium que de sodium, surtout pour le mélange contenant le ciment E. La concentration en potassium augmente toutefois légèrement avec la proportion de ciment sulfoalumineux. Le potassium est donc libéré à la fois par le ciment Portland et par le ciment sulfoalumineux. Le fait que la solution interstitielle des mélanges avec le ciment E contienne moins de potassium change en outre le pH et la force ionique de la solution interstitielle, ce qui pourrait expliquer les différences de comportement observées avec le ciment F.

Que ce soit pour les mélanges contenant le ciment E ou pour ceux contenant le ciment F, la quantité de fer en solution augmente lorsque le pourcentage de ciment Portland diminue. La concentration élevée en fer, même pour les mélanges qui contiennent le ciment E (ciment Portland blanc), montre que le ciment sulfoalumineux est à l'origine de cette concentration.

Jours		85 %			70 %			40 %		
		1	3	7	1	3	7	1	3	7
Na	E	54	76	93	127	222	236	343	354	388
	F	128	179	185	184	184	209	386	355	337
K	E	45	55	68	54	124	134	147	151	144
	F	204	289	513	200	207	236	273	235	205
Fe	E	0,00	0,01	0,01	0,7	0,1	0,1	1,7	2,1	2,4
	F	0,00	0,02	0,02	1,0	1,1	1,2	0,1	2	2,4
Si	E	0,03	0,1	0,1	0,7	0,5	0,6	0,2	0,6	2,0
	F	0,00	0,4	0,3	0,2	1,3	1,4	0,6	0,8	1,2
Al	E	0,00	0,0	0,0	6	0,4	1	195	232	21
	F	0,00	0,5	0,4	66	13	7	327	108	31
Ca	E	19,4	1,9	2,3	0,6	0,6	0,9	0,3	0,3	2,0
	F	13,9	1,0	1,0	0,2	0,3	0,3	0,1	0,3	0,1
S	E	19	3	0,4	2	1	2	77	28	28
	F	98	3	2	107	20	12	52	56	80

Tableau 37. Concentration (en mmol/L) de sodium, potassium, fer, silicium, aluminium, calcium et soufre dans les solutions interstitielles à 1, 3 et 7 jours pour les trois mélanges étudiés

La proportion de calcium en solution est généralement plus élevée dans les formulations contenant le ciment E, tandis que la quantité de silicium, de soufre et d'aluminium en solution est généralement plus élevée pour le ciment F.

Comme dans le chapitre 3, le calcul des indices de sursaturation effectifs met en avant la corrélation entre les hydrates formés dans les différents mélanges et les concentrations des ions en solutions. Cependant, le calcul des indices de sursaturation pour ces deux ciments ne permet pas de distinguer des différences notables (tableau 38). Les indices de saturation sont en effet très proches. Toutefois, la portlandite est moins sous-saturée dans le mélange contenant le ciment E pour la formulation à 70 %. Le fait que la portlandite soit observée par diffraction des rayons X et analyse thermique à ces courtes échéances, alors qu'elle est sous-saturée peut s'expliquer par le fait que les indices de sursaturation sont proches de zéro (de - 0,3 à - 0,1).

Jours		85 %			70 %			40 %		
		1	3	7	1	3	7	1	3	7
Ettringite	E	0,5	0,1	0,0	0,1	-0,1	0,1	0,4	0,3	0,6
	F	0,5	0,1	0,0	0,3	0,1	0,1	0,3	0,4	0,2
SO ₄ -AFm	E	0,5	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,3	0,3	0,7
	F	0,4	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,2	0,4	0,3
Tob_jen_ss	E	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	-0,1	0,0	0,4
	F	0,1	0,1	0,1	-0,1	0,0	0,1	-0,1	0,0	0,0
Al(OH)mc	E	-2,2	-1,5	-1,5	-0,4	-1,1	-0,9	0,4	0,4	-0,3
	F	-2,3	-0,9	-1,1	0,2	-0,4	-0,5	0,4	0,1	-0,2
Gypse	E	-0,1	-1,0	-1,4	-1,5	-1,7	-1,6	-1,0	-1,3	-0,9
	F	-0,1	-1,5	-1,7	-0,9	-1,4	-1,5	-1,3	-1,2	-1,3
Portlandite	E	0,1	-0,1	0,0	-0,3	-0,1	-0,1	-0,5	-0,4	0,0
	F	0,1	0,0	0,1	-0,6	-0,3	-0,3	-0,5	-0,3	-0,4
Katoite	E	-0,4	-0,4	-0,3	-0,1	-0,2	-0,1	0,1	0,2	0,3
	F	-0,5	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	-0,1	0,1	0,2	-0,1
Strätlingite	E	0,0	0,2	0,1	0,7	0,3	0,3	0,6	0,7	1,0
	F	0,0	0,2	0,2	0,6	0,7	0,7	0,6	0,8	0,7
Hydrogarnet	E	0,2	0,3	0,4	0,7	0,5	0,7	0,9	0,9	1,1
	F	0,2	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,9	0,9	0,7

Tableau 38. Indice de sursaturation des formulations contenant les ciments E et F

En conclusion, hormis pour la quantité de potassium, les extractions n'indiquent pas de différence majeure entre le ciment E et le ciment F.

Comparé aux autres ciments Portland, le ciment E est un liant particulier : il ne contient pas de fer, très peu d'alcalin, un peu de calcite, une forte proportion d'alite ainsi qu'une quantité importante de chaux libre. Les propriétés mécaniques et les flux thermiques particuliers des mélanges contenant ce liant sont corrélés à la réactivité particulière de la ye'elinite, qui réagit plus lentement dans ces mélanges, alors que les produits d'hydratation de l'alite (portlandite - mélanges à 70 % et strätlingite - mélanges à 40 %) sont formés plus rapidement. Ces différences (flux, résistance, expansion, hydratation) sont particulièrement marquées pour le mélange contenant (seulement) 40 % de ciment Portland. La section 4.1.4. a déjà montré que le calcaire ne modifiait pas les performances à court terme de ce mélange. Par conséquent, les

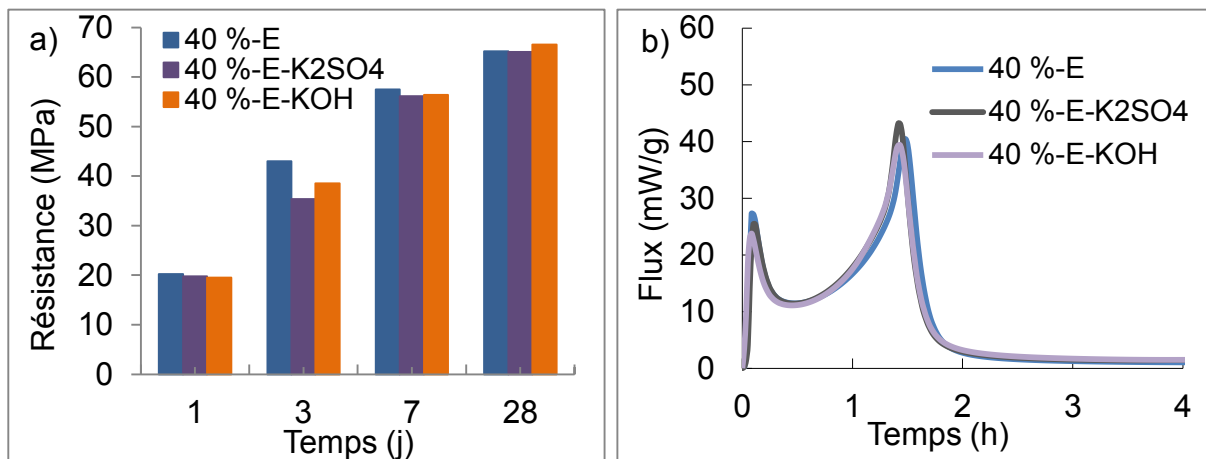
3 % de calcaire présents dans le ciment E ne permettent pas d'expliquer les différences observées à court terme. L'étude de deux autres paramètres, la quantité d'alcalins et celle de chaux libre, va permettre d'expliquer ces variations (4.2.7.).

4.2.7. Paramètres clés

L'analyse de la solution interstitielle montre que la proportion de potassium est plus faible dans les mélanges contenant le ciment E, ce qui pourrait expliquer la différence de comportement de ces liants. En effet, dans les ciments sulfoalumineux, la formation de strätlingite s'accompagne d'une diminution de la proportion de potassium en solution (Andac et Glasser, 1999). Le potassium est supposé être capté lors la formation de strätlingite (Winnefeld et Lothenbach, 2010b). L'absence de potassium (ciment E) pourrait donc modifier la cristallinité ou la vitesse de formation de la strätlingite, ce qui expliquerait les différences observées pour ces liants.

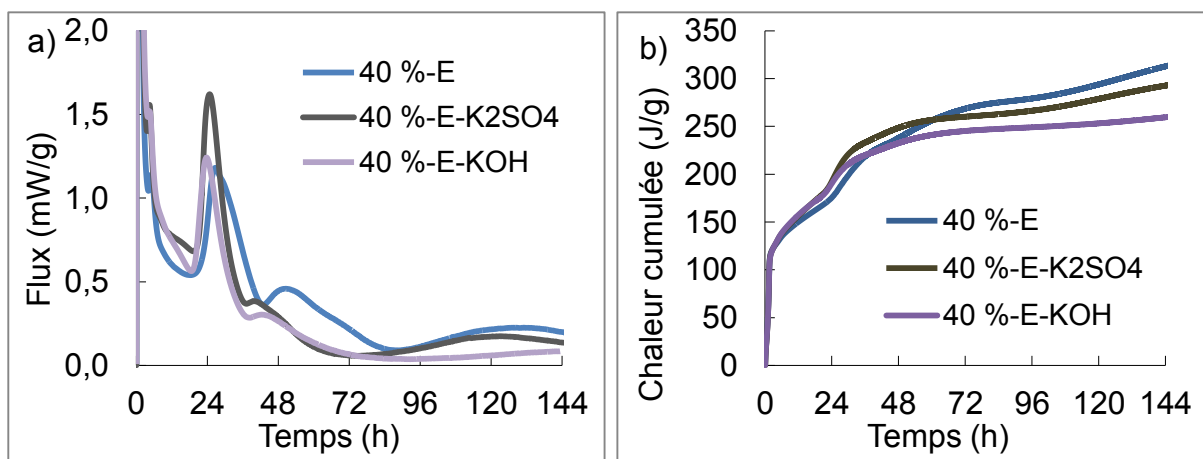
Alcalins

La substitution de 0,5 % de ciment E par du sulfate de potassium (K_2SO_4) ou de la potasse (KOH) simule la présence d'alcalins dans le ciment E. Le mélange contient alors 60 % de ciment sulfoalumineux (clinker et anhydrite), 39,5 % de ciment E et 0,5 % d'alcalins. Les résistances à 1, 3, 7 et 28 jours (figure 106a) et les flux de chaleur mesurés durant les premières heures (figure 106b) ne sont pas modifiés significativement par l'addition de potassium. L'ajout d'alcalin ne permet donc pas d'expliquer la différence de comportement observée pour les ciments E et F.



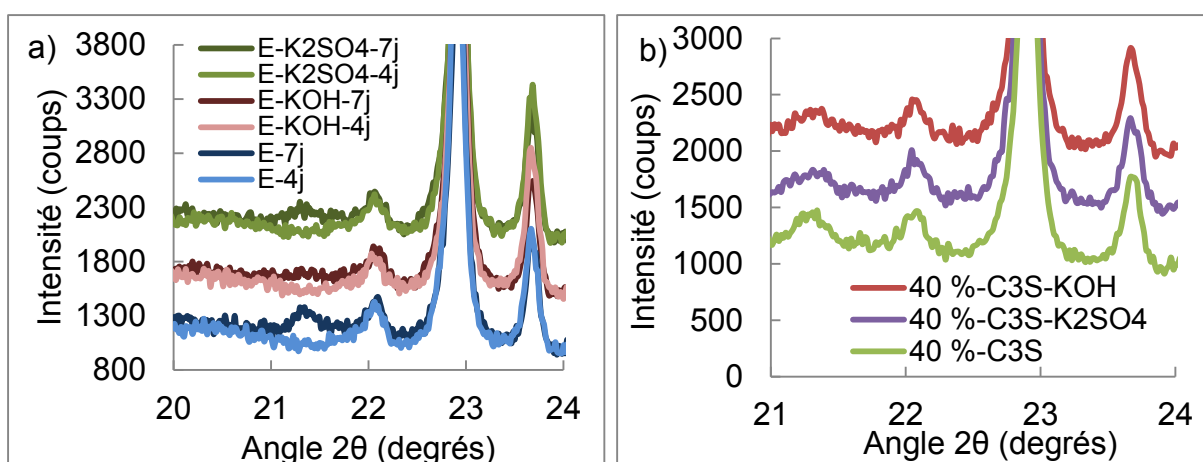
Figures 106. Résistance en compression (a) et flux de chaleur (b) sans et avec ajout de potassium

En revanche, entre 1 et 5 jours (figures 107), la chaleur dégagée par le mélange contenant 0,5 % de KOH est légèrement plus faible.



Figures 107. Flux (a) et chaleur cumulée (b) sans et avec ajout de potassium

Des essais de diffraction à 4 et 7 jours (figure 108a) montrent que la strätlingite se forme durant cette période. Il semble que les mélanges contenant des alcalins aient une raie à $21,2^\circ$ en 2θ légèrement moins prononcée pour les échantillons contenant du potassium. Néanmoins, des essais après 4 jours d'hydratation d'un mélange contenant 40 % de C₃S de synthèse et 60 % de ciment sulfoalumineux (figure 108b) montrent également que l'ajout de 0,5 % de sulfate de potassium ou de potasse ne semble pas modifier la vitesse de formation de la strätlingite.



Figures 108. Diffractogrammes à 4 et 7 jours des échantillons contenant 40 % de ciment E sans et avec ajout de potassium (a) ainsi que les diffractogrammes des mélanges contenant 40 % de C₃S sans et avec ajout de potassium (b).

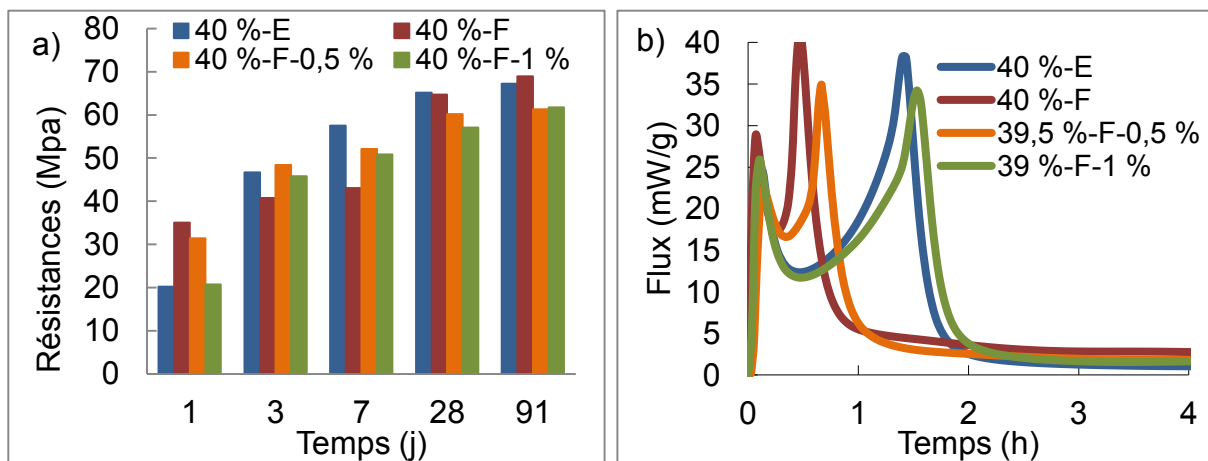
Le potassium a probablement un impact sur la formation et/ou la cristallinité de la strätlingite entre 4 et 7 jours d'hydratation, mais ce phénomène ne peut pas expliquer les différences de résistance à 1 jour entre le ciment E et F.

Si le potassium ne peut pas expliquer les différences entre le ciment E et F à 1 jour, l'impact de la chaux est en revanche indéniable.

Chaux

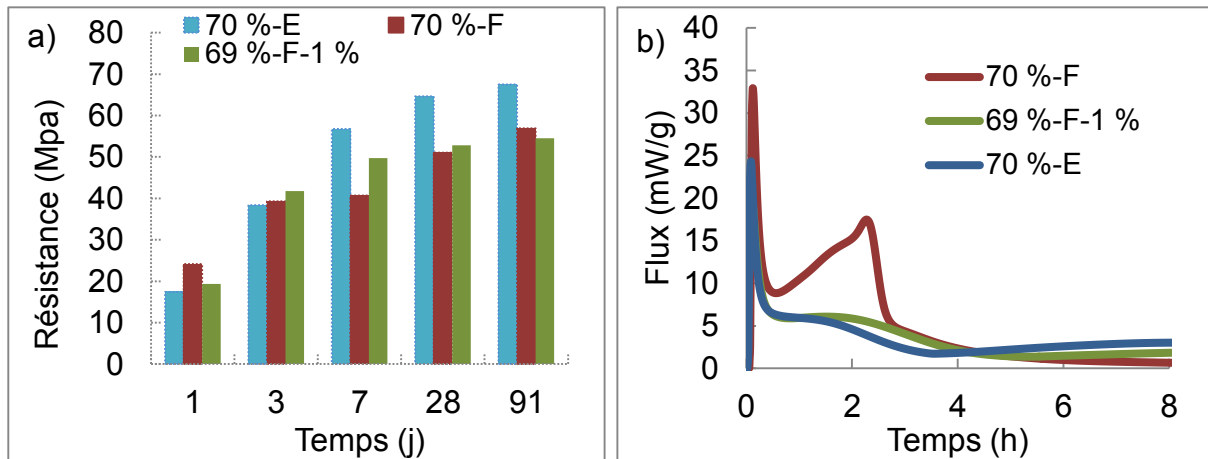
Le ciment F contient 0,8 % de chaux libre, tandis que le ciment E en contient 2,1 %. La substitution de 0,5 % de ciment F par de la chaux induit la présence de 0,5 % de chaux et de 0,3 % ($39,5 \% \times 0,8 = 0,3 \%$) de chaux libre dans le mélange à 40 %. Les 0,8 % de chaux alors présente permettent de reproduire la quantité de chaux contenue dans le mélange réalisé avec 40 % de ciment E ($2,1 \% \times 40 \% = 0,8 \%$). La substitution de 1 % de ciment F représente un mélange contenant une quantité de chaux libre un peu supérieure (1,3 %).

Dans le mélange à 40 %, ces substitutions de 0,5 % et 1 % de ciment F par de la chaux modifient les résistances ainsi que le flux de chaleur durant la première heure (figures 109). Les propriétés du mélange contenant 1 % de chaux et de celui avec le ciment E sont similaires (résistances et flux). Contrairement au potassium ou au calcaire, l'ajout d'une faible quantité de chaux permet de modifier significativement les résistances à 1 jour.



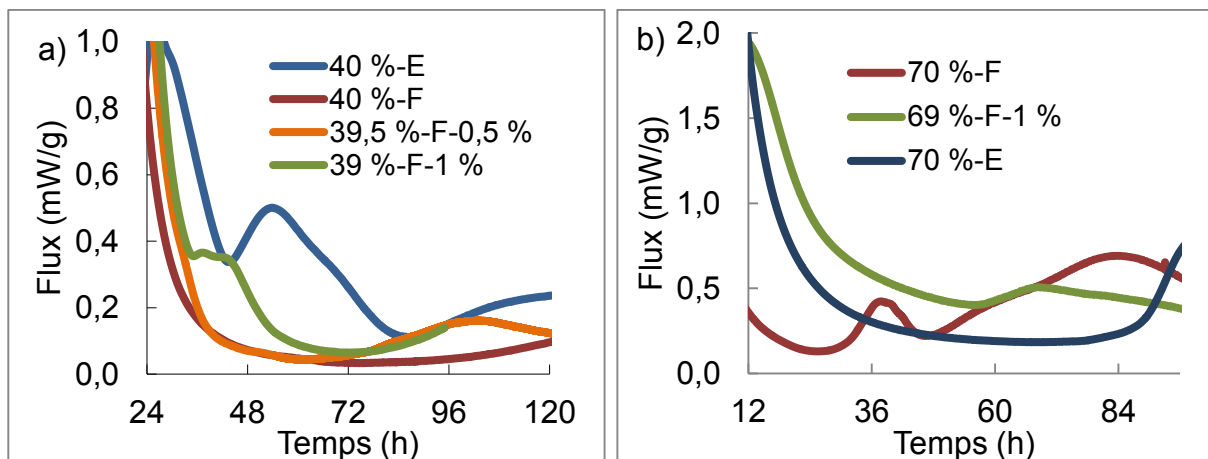
Figures 109. Résistances (a) et flux (b) pour des mélanges contenant 40 % du ciment E et du ciment F sans et avec ajout de chaux

Pour le mélange contenant 70 % de ciment Portland, la chaux modifie également (figures 110) la résistance et les flux de chaleur. La substitution de 1 % de ciment F par de la chaux permet de simuler un ciment Portland contenant 2,2 % de chaux libre (comme le ciment E). À court terme (durant le premier jour), le comportement (résistance et flux de chaleur) des mélanges à base de ciment E et de ciment F enrichis en chaux est semblable.



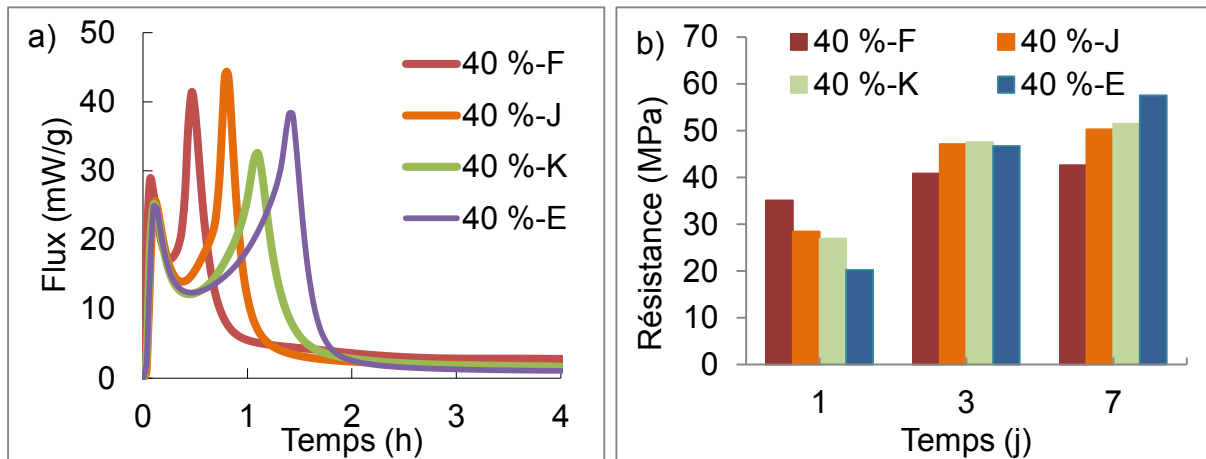
Figures 110. Résistances (a) et flux (b) pour des mélanges contenant 70 % du ciment E et du ciment F sans et avec ajout de chaux

Néanmoins, au-delà d'une journée, la chaux modifie également les flux de chaleur des mélanges contenant 40 % (figure 111a) et 70 % de ciment Portland (figure 111b).



Figures 111. Flux à long terme pour les mélanges contenant 40 % de ciment Portland (a) et 70 % de ciment Portland (b)

Contrairement au ciment E, les huit autres ciments Portland utilisés dans la première partie de ce chapitre contiennent $0,8 \pm 0,2$ % de chaux libre. Deux nouveaux ciments (ciments J et K), contenant respectivement 1,3 % et 2 % de chaux libre, permettent de confirmer l'impact de la chaux libre sur les propriétés de mélanges contenant 40 % de ciment Portland. La présence d'une faible quantité de chaux augmente la durée du second flux de chaleur (figure 112a). Par ailleurs, la chaux libre diminue les résistances à 1 jour mais augmente légèrement celles à 7 jours (figure 112b).



Figures 112. Flux (a) et résistances (b) de deux autres ciments (J et K)

Le comportement des mélanges contenant le ciment E est similaire à celui des mélanges avec le liant F et addition de chaux. La seule présence de chaux n'explique pas complètement la différence entre ces deux ciments (résistance à long terme, formation de strätlingite à 7 jours) mais le rôle de la chaux, même en très faible quantité, est déterminant.

4.3. Conclusion

Ce chapitre a étudié les variations de résistance et de vitesse de durcissement en fonction de la composition du CEM I utilisé pour deux formulations contenant 85 % et 40 % de ciment Portland.

Excepté pour les liants contenant le ciment E, les performances des formulations à 40 % ne sont pas significativement affectées par la composition du ciment Portland. Le ciment Portland peut même être partiellement substitué par des ajouts (10 % de calcaire ou 4 % de métakaolin) sans que les résistances à 1 et 7 jours soient affectées. Les mélanges à 85 % de ciment Portland présentent une variation de résistance similaire à celles des ciments Portland ne contenant pas de ciment sulfoalumineux.

La montée en résistance, l'expansion et la chaleur dégagée par l'hydratation des mélanges contenant le ciment E sont différentes pour les trois formulations (40 %, 70 % et 85 %), en particulier pour celle à 40 % de ciment Portland. L'étude de l'hydratation des liants contenant ce ciment montre qu'un changement de cinétique d'hydratation de la ye' limite en est à l'origine. Ce changement est, au moins en partie, lié à la présence de chaux libre. La chaux peut, en effet, modifier la cinétique d'hydratation ainsi que la nature des produits formés (ettringite en absence de gibbsite). Elle pourrait également expliquer l'expansion plus importante du mélange contenant le ciment E qui contient 2,1 % de chaux libre, alors que les autres CEM I en contiennent de 0,7 % à 1 %. Des essais avec deux autres ciments contenant 1,3 % et 2 % de chaux libre confirment l'effet de la chaux sur les performances à court terme. Le potassium, la présence de quelques pourcents de calcite, l'absence de brownmillerite et la présence d'aluminate de calcium amorphe pourraient être à l'origine des différences de résistance et de flux de chaleur observées à plus long terme entre les mélanges contenant le ciment E et le ciment F.

Le prochain chapitre poursuit deux objectifs. Le premier est d'expliquer la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate, observée malgré le choix de la proportion d'anhydrite (chapitre 3). Le second est d'étudier l'effet d'une addition plus importante de chaux que celle précédemment ajoutée (0,5 % et 1 % - chapitre 4).

Cinquième chapitre : Impact du pourcentage de chaux et d'anhydrite

Sommaire du chapitre 5

Introduction	183
5.1. Impact de la quantité de chaux	184
5.1.1. Modélisation	184
5.1.2. Évolution des propriétés	185
5.1.3. Hydratation	188
5.2. Impact de la quantité d'anhydrite	200
5.2.1. Modélisation	200
5.2.2. Évolution des propriétés	205
5.2.3. Hydratation	209
5.3. Conclusion	215

Introduction

Les chapitres 3 et 4 ont respectivement décrit l'influence du pourcentage de ciment Portland ainsi que l'impact de la composition du ciment Portland sur l'hydratation et les propriétés de mélanges contenant 85 %, 70 % et 40 % de ciment Portland.

L'association de 40 % de ciment Portland et de 60 % de ciment sulfoalumineux forme un liant hydraulique dont les propriétés et la composition sont très différentes de celles du ciment Portland.

Comparée à la production du ciment Portland, celle de ce mélange réduit de près de 25 % les émissions de CO₂. De plus, la prise est rapide (moins d'une demi-heure), le démoulage est possible 4 heures après gâchage, tandis que le mélange est stable dimensionnellement quel que soit le milieu de conservation. Après 3 mois d'hydratation, le mélange formé contient principalement de l'ettringite, de la strätlingite et du monosulfoaluminate. La ye'elimite et l'anhydrite ont entièrement réagi en 3 mois, tandis que les silicates de calcium présentent un taux d'hydratation de près de 70 %.

Les essais réalisés dans le chapitre 4 montrent que dans ce mélange, l'impact de la chaux est déterminant sur les propriétés. La chaux libre du ciment Portland, même en faible proportion, peut ainsi modifier les performances et la cinétique d'hydratation du mélange.

Les essais présentés dans le chapitre 3 et la modélisation associée révèlent que la quantité d'ettringite formée diminue entre 3 jours et 91 jours au profit du monosulfoaluminate. Augmenter la teneur en anhydrite devrait limiter la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate. L'ajout de plus de 13,5 % d'anhydrite permettrait de stabiliser l'ettringite mais également de réduire le coût et l'impact environnemental du liant.

L'étude de l'effet de la chaux (5.1) et de l'anhydrite (5.2), dans un mélange contenant 40 % de ciment Portland, fait l'objet de ce cinquième chapitre. Dans ce but, l'étude des résistances, de la stabilité dimensionnelle et de l'hydratation sont réalisées pour des mélanges contenant des proportions variables de chaux (5.1) et d'anhydrite (5.2).

5.1. Impact de la quantité de chaux

Le chapitre précédent a montré qu'une faible quantité de chaux peut influencer fortement les propriétés mécaniques de mélanges contenant 40 % de ciment Portland. Cette section décrit l'impact d'une quantité plus importante de chaux (jusqu'à 4 %), à l'aide de la modélisation (5.1.1.) d'une part, et au moyen de l'étude de la montée résistance, de la stabilité dimensionnelle (5.1.2) ainsi que de l'hydratation (5.1.3.) d'autre part.

5.1.1. Modélisation

Pour la modélisation, le mélange de référence (sans ajout de chaux) est celui étudié dans le chapitre 3, contenant 40 % de ciment F et 60 % de ciment sulfoalumineux. Afin d'étudier l'impact de la chaux, des mélanges contenant 0,5 %, 1 %, 2 % et 4 % de chaux éteinte en substitution du ciment Portland sont comparés (tableau 39). Ces mélanges contiennent près de 0,3 % de chaux libre provenant des 0,8 % de chaux libre du ciment F.

Mélanges	0 %	0,5 %	1 %	2 %	4 %
Ciment sulfoalumineux	60	60	60	60	60
Ciment Portland	40	39,5	39	38	36
Chaux ajoutée	0	0,5	1	2	4

Tableau 39. Pourcentage massique de ciment sulfoalumineux, de ciment Portland et de chaux dans le mélange.

La modélisation thermodynamique de l'hydratation complète de 100 g de mélange anhydre avec 80 g d'eau (logiciel GEMS) indique que plus la proportion de chaux augmente, plus la quantité de phases AFm augmente, au détriment de l'ettringite et de la strätlingite (figure 113).

D'après la modélisation, sur les 80 g d'eau initialement présents, il reste seulement de 14 g à 17 g d'eau « libre » après hydratation. Un rapport E/C de 0,45 à 0,43 correspond donc à l'apport en eau nécessaire pour l'hydratation complète de l'ensemble de ces mélanges. L'utilisation d'un rapport E/C de 0,5 lors des expériences devrait donc théoriquement permettre l'hydratation complète du liant.

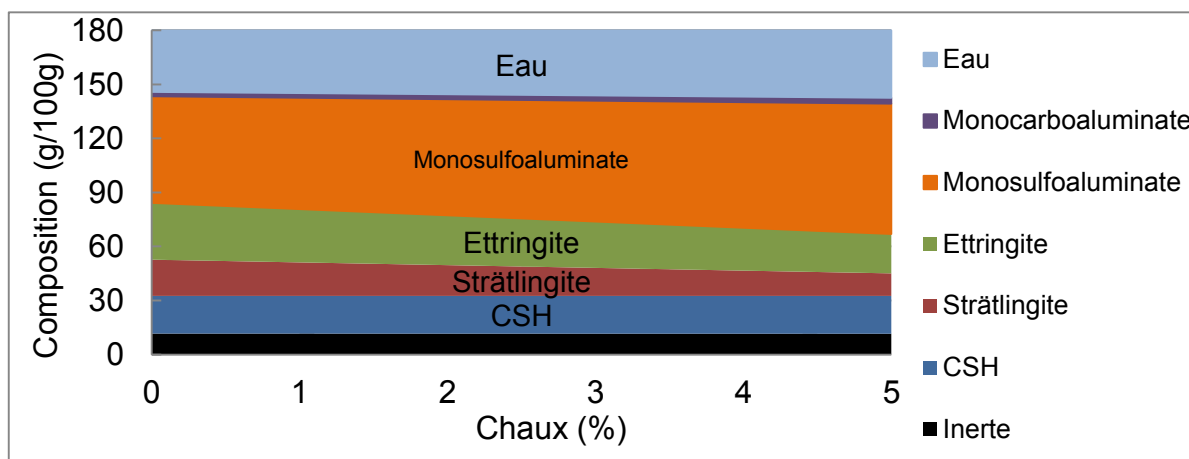


Figure 113. Modélisation thermodynamique de l'hydratation complète de 100 g de ciment anhydre avec 60 g d'eau (logiciel GEMS)

L'ajout de chaux ne devrait pas modifier la nature des hydrates formés mais seulement leurs quantités respectives. Les expériences réalisées dans cette étude confirment les prédictions du modèle et montrent que la chaux modifie fortement les propriétés mécaniques, la stabilité dimensionnelle (5.1.2.) ainsi que la cinétique d'hydratation (5.1.3.).

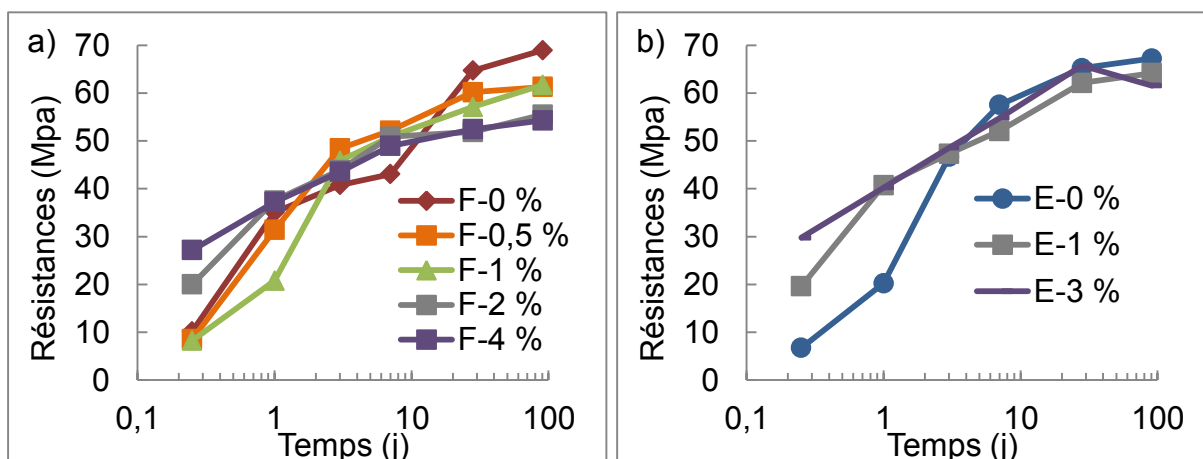
5.1.2. Évolution des propriétés

L'impact de la chaux sur les résistances et les variations dimensionnelles dans l'eau sont décrites pour un mélange contenant 40 % de ciment Portland E (2,1 % de chaux libre) ou F (0,8 % de chaux libre). Les mélanges sans ajout de chaux, contenant les ciments Portland E et F dont l'hydratation et les propriétés sont décrites au chapitre 3 et 4, sont utilisés comme références.

Résistances mécaniques en compression et en flexion

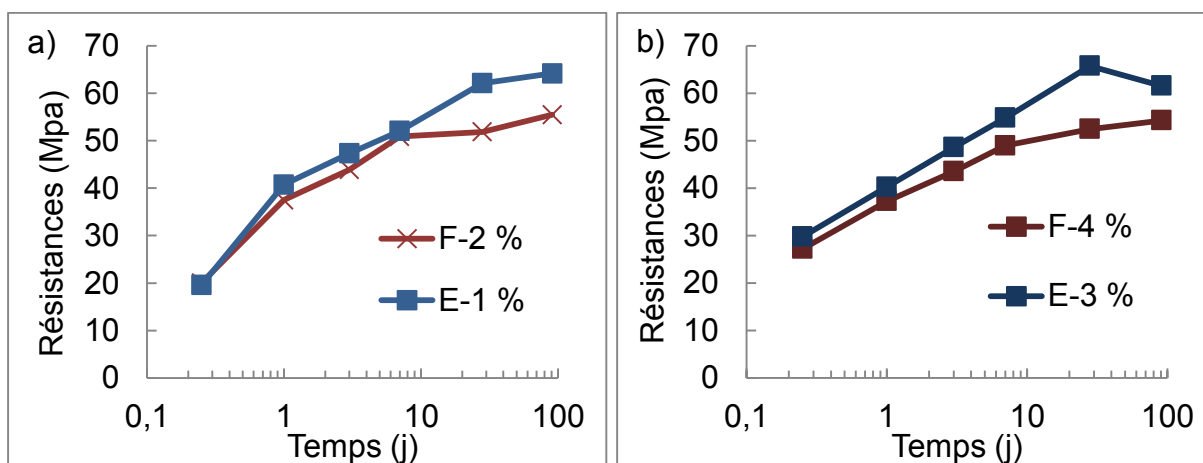
Comme précédemment, les résistances mécaniques des échantillons sont mesurées à 1, 3, 7, 28 et 91 jours. Des éprouvettes font également l'objet de mesures de résistances mécaniques après 6 heures d'hydratation.

L'impact de la chaux est particulièrement important à 6 heures et à 1 jour d'hydratation pour les ciments F (figure 114a) et E (figure 114b). Les résistances à long terme sont, au contraire, bien moins affectées.



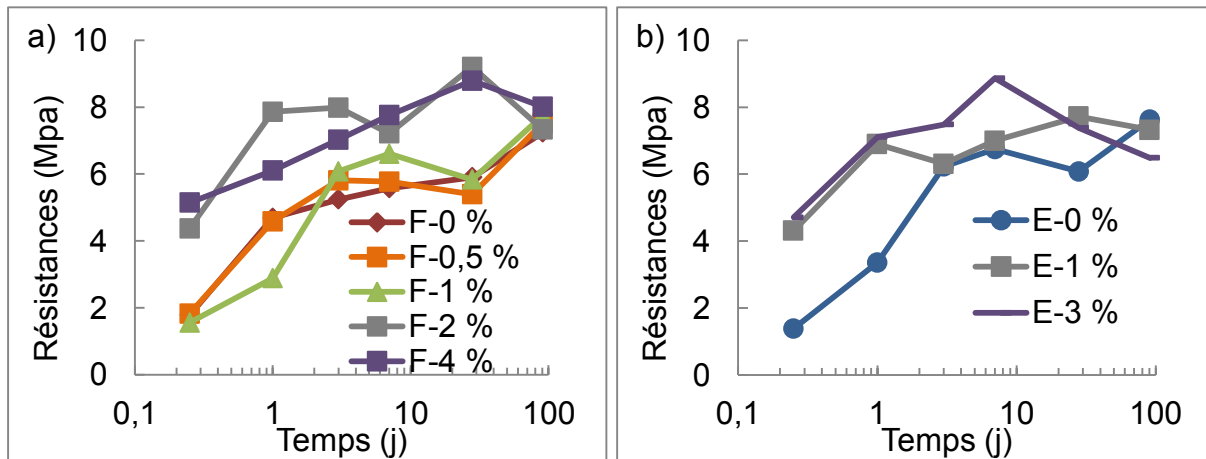
Figures 114. Résistance à la compression des mélanges contenant le ciment F (a) et de ceux contenant le ciment E (b)

La comparaison des liants ayant une proportion de chaux totale (chaux libre + chaux ajoutée) comparable (2 % (figure 115a) et 4 % environ (figure 115b)) montre que la chaux gouverne les résistances jusqu'à 7 jours pour ces mélanges. À 1 et 3 mois, les résistances des mélanges contenant le ciment E sont légèrement supérieures à celles des mélanges contenant le ciment F.



Figures 115. Comparaison des résistances à la compression des mélanges contenant au total près de 2 % de chaux (a) et de ceux avec près de 4 % de chaux (b)

Les résistances en flexion (figures 116) des mélanges sont améliorées par l'ajout d'une forte proportion de chaux (2-4 %).



Figures 116. Résistance à la flexion des mélanges contenant le ciment F (a) et de ceux contenant le ciment E (b)

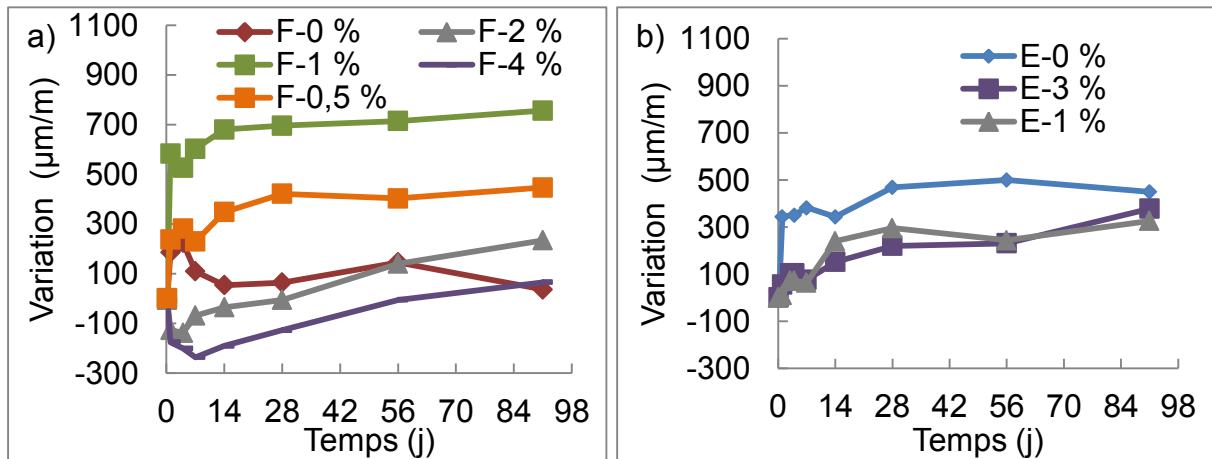
L'ajout de quelques pourcents de chaux permet donc de modifier considérablement les résistances à court terme mais également la stabilité dimensionnelle.

Stabilité dimensionnelle

Les échantillons avec ajout de 4 % (ciment F), 2 % (ciments E et F) et 1 % (ciment E) de chaux durcissent rapidement et peuvent être démoulés après 2 heures d'hydratation seulement, échéance à laquelle la mesure de la longueur initiale de l'éprouvette, L_0 , est effectuée. Pour ceux avec l'ajout de 0,5 % et 1 % de chaux au ciment F, la première mesure de longueur (L_0) est réalisée lors du démoulage après 4 heures d'hydratation.

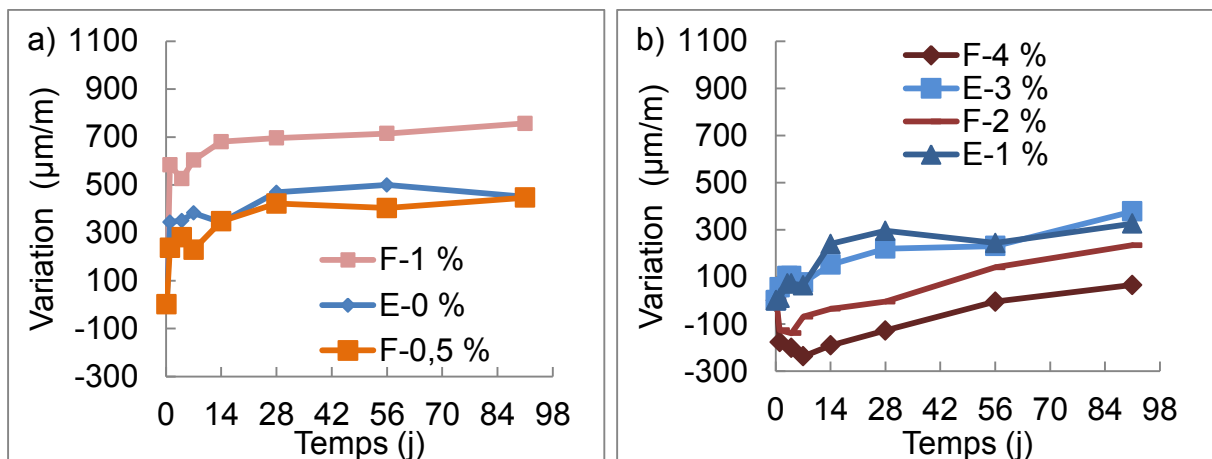
En ce qui concerne le ciment F, l'expansion dans l'eau est plus conséquente (figure 117a) pour les mélanges contenant un ajout de 0,5 % ou 1 % de chaux (environ 300 et 700 $\mu\text{m/m}$, respectivement). Avec une addition de 2 % ou 4 % de chaux, ces mortiers subissent un léger retrait de 50 à 250 $\mu\text{m/m}$ durant les premiers jours, puis une expansion de près de 250 $\mu\text{m/m}$ entre 1 semaine et 3 mois d'hydratation.

S'agissant des mélanges contenant le ciment E, l'ajout de chaux induit un plus faible retrait durant les premiers jours mais également une expansion jusqu'à 3 mois, comme pour le ciment F (figure 117b).



Figures 117. Variations dimensionnelles des mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b)

Pour une quantité totale de chaux (chaux libre + chaux ajoutée) comparable, les ciments E et F présentent des variations dimensionnelles globalement similaires (figures 118).



Figures 118. Variations dimensionnelles des mélanges contenant une faible quantité de chaux (a), ainsi que ceux contenant plus de 2 % de chaux (b)

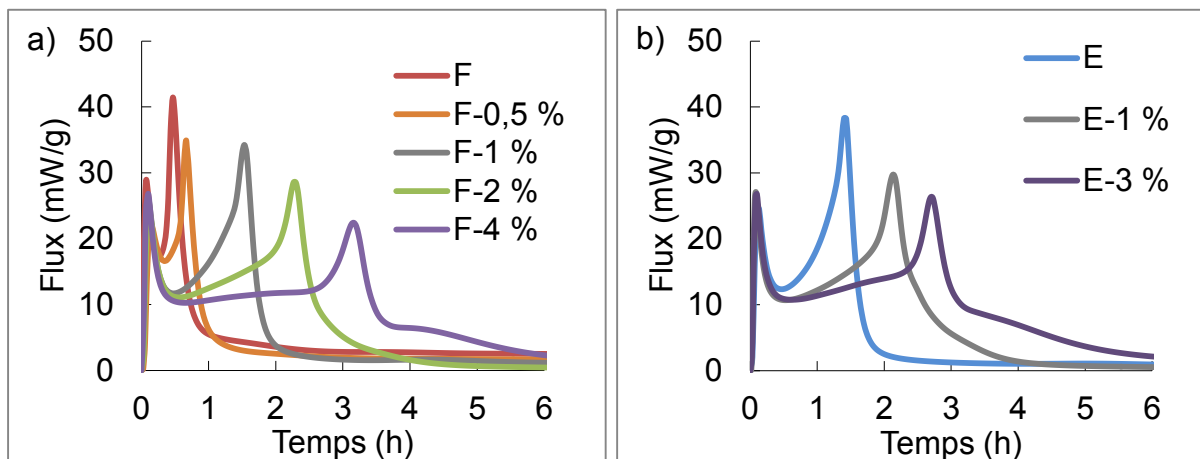
Les performances des liants sont fortement dépendantes du pourcentage de chaux, alors que la modélisation thermodynamique de l'hydratation complète prévoit un faible impact de la chaux sur la composition. Toutefois, ce composé affecte particulièrement la cinétique d'hydratation des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (5.1.3.).

5.1.3. Hydratation

L'effet de la chaux sur l'hydratation est évalué au moyen de la calorimétrie isotherme, de l'analyse thermogravimétrique, de la diffraction des rayons X et de la microscopie électronique.

Calorimétrie isotherme

La calorimétrie isotherme des échantillons contenant le ciment F (figure 119a) et le ciment E (figure 119b) avec des proportions variables de chaux montre que ce composé modifie fortement les flux thermiques durant les premières heures d'hydratation.



Figures 119. Flux de chaleur par gramme de ciment anhydre pour les mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b) et différents ajouts de chaux

Plus la quantité de chaux est importante, plus la durée entre le premier et le deuxième flux exothermique est longue. Sans ajout de chaux, le deuxième flux est maximal après seulement 30 minutes d'hydratation, alors qu'avec 4 % de chaux, le flux est maximal après 3 heures d'hydratation. Une corrélation linéaire existe entre la proportion de chaux totale (chaux libre et chaux ajoutée) et le temps au bout duquel le flux atteint son maximum (figure 120).

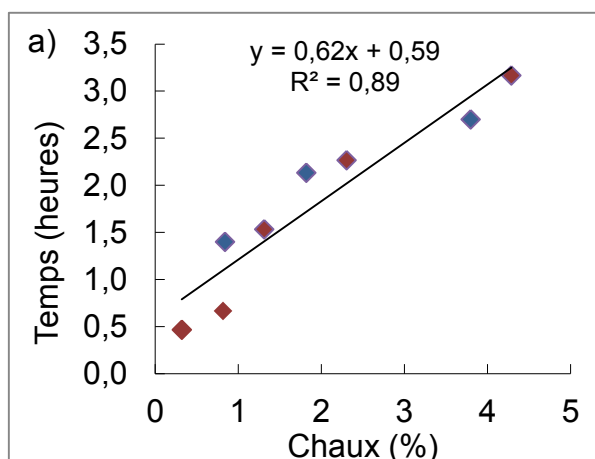


Figure 120. Corrélation entre la quantité de chaux totale et le temps au bout duquel le flux atteint son maximum (ciment F en rouge et ciment E en bleu)

La représentation de la chaleur cumulée pour les mélanges contenant le ciment F (figure 121a) et le ciment E (figure 121b) montre que l'hydratation se déroule en deux étapes.

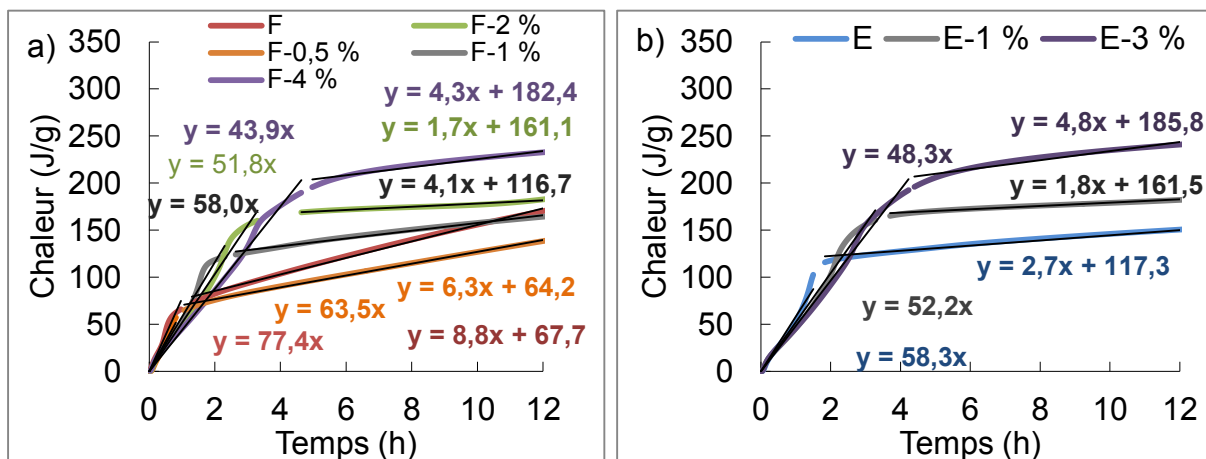
Durant la première étape, la pente comprise entre 44 et 77 J/g/h (corrélation linéaire) montre que la quantité de chaleur libérée (en J/g de ciment anhydre) augmente très rapidement au cours du temps (en heures).

Ensuite, durant la seconde étape, la pente diminue brusquement (entre 2 et 4 J/g/h), ce qui indique que la quantité de chaleur augmente plus lentement durant l'hydratation.

Deux explications peuvent être avancées pour interpréter cette hydratation en deux étapes :

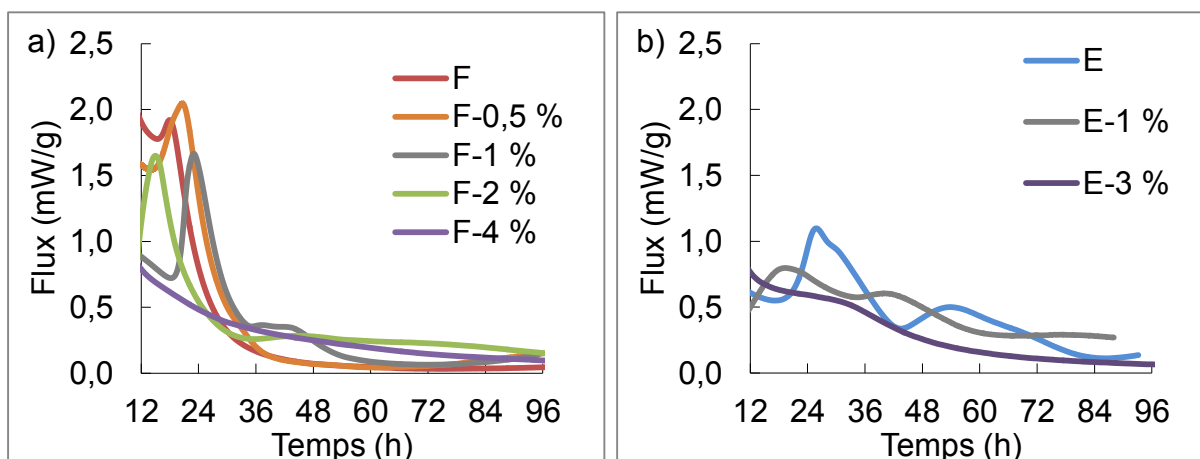
- la première explication serait l'enchaînement de réactions chimiques différentes. La première étape correspondrait à la formation d'ettringite en présence de chaux et d'anhydrite, tandis que la seconde commencerait lors de l'épuisement de l'un de ces deux constituants,

- la seconde explication serait que ces deux étapes correspondent à des mécanismes d'hydratation différents : formation rapide d'hydrates à la surface des grains anhydres (réactions à la surface des grains de ye'elimite, première étape) puis formation lente des hydrates en solution (diffusion en solution, seconde étape).



Figures 121. Chaleur cumulée (J) par gramme de ciment anhydre pour les mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b)

Les flux de chaleur entre 12 et 96 heures (soit 4 jours), montrent que la chaux affecte également l'hydratation à plus long terme (figures 122).



Figures 122. Flux de chaleur par gramme de ciment anhydre pour les mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b)

Ces modifications de l'hydratation changent les quantités d'hydrates formés au cours du temps, ce qui est observé par analyse thermogravimétrique pour les mélanges contenant le ciment F avec 1 %, 2 % et 4 % de chaux.

Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique permet de calculer la quantité d'eau libre dans les échantillons au cours du temps (figure 123). À 1 jour, près de 50 % de l'eau est consommée (24 g sur 50 g) et à 3 mois, environ 80 % de l'eau initiale est contenue dans les hydrates (eau liée).

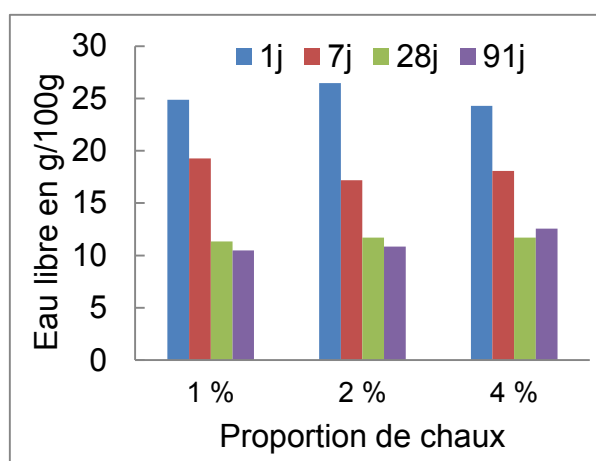
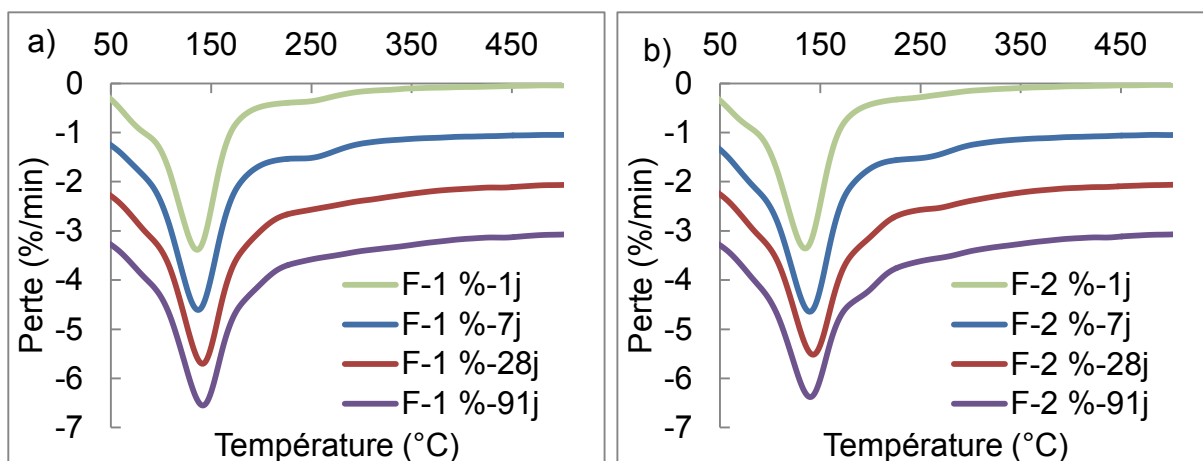


Figure 123. Eau libre au cours de l'hydratation

L'analyse thermogravimétrique (figures 124 et 125) permet d'identifier les hydrates formés. Pour 1 % (124a), 2 % (124b) et 4 % (125a) de chaux, le produit d'hydratation majoritairement formé est l'ettringite (perte à 140 °C).

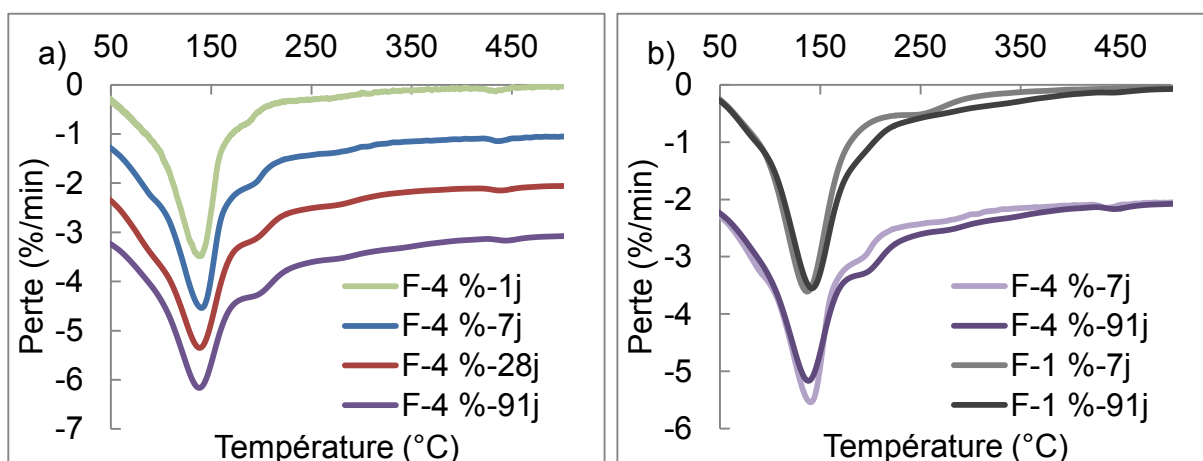


La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min afin d'assurer une meilleure lisibilité.

Figures 124. Analyse thermogravimétrique des échantillons contenant 1 % (a) et 2 % (b) de chaux

La gibbsite (perte à 260 °C) est seulement présente à 1 et 7 jours pour le mélange contenant 1 % de chaux et à 7 jours pour l'échantillon contenant 2 % de chaux.

La présence de monosulfoaluminate (épaulement à 190 °C) est d'autant plus marquée que l'ajout de chaux est important. Pour 4 %, le monosulfoaluminate est observable après 1 jour d'hydratation seulement. La conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate entre 7 et 91 jours est également marquée pour le mélange contenant le plus de chaux (figure 125b). La diminution de la proportion d'ettringite au profit du monosulfoaluminate avec l'ajout de chaux est en accord avec la modélisation thermodynamique.

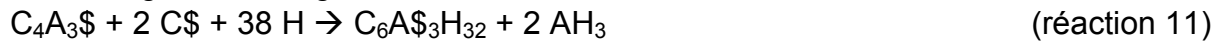


La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min (a) et de 3 %/min (b) afin d'assurer une meilleure lisibilité

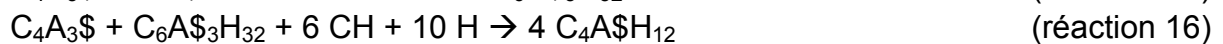
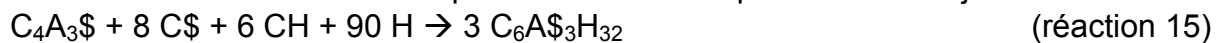
Figures 125. Analyse thermogravimétrique des échantillons contenant de 4 % de chaux (a) et comparaison des courbes à 7 et 91 jours pour les mélanges contenant 1 % et 4 % de chaux (b)

Avec 4 % de chaux, une légère perte de masse est aussi détectée à 430 °C. Elle peut correspondre soit à de la chaux qui n'aurait pas réagi, soit à la formation de portlandite issue de l'hydratation du ciment Portland.

Durant le premier jour, en absence de chaux, la réaction 11 est majoritaire, puisque de l'ettringite et de la gibbsite sont observées en absence de monosulfoaluminate.



En présence de chaux, à 1 jour, l'absence de gibbsite et la présence de monosulfoaluminate montrent que les réactions 15 puis 16 sont majoritaires.



Selon la réaction 15, 4 % de chaux permettent l'hydratation de 10 % d'anhydrite (présence de 13,5 % d'anhydrite) et de 5,5 % de ye'elimite (présence de 46,5 % de clinker sulfoalumineux). Dans le mélange contenant 4 % de chaux, l'arrêt de la réaction 15 peut donc être dû à une absence de chaux. Cependant, lors de son hydratation, le ciment Portland est susceptible de libérer suffisamment d'hydroxyde de calcium pour que les réactions 15 ou 16 aient lieu.

La présence de portlandite dans le mélange à 4 % confirme que la chaux n'est pas un réactif limitant. La formation de monosulfoaluminate (réaction 16) serait alors due à un manque de sulfate de calcium.

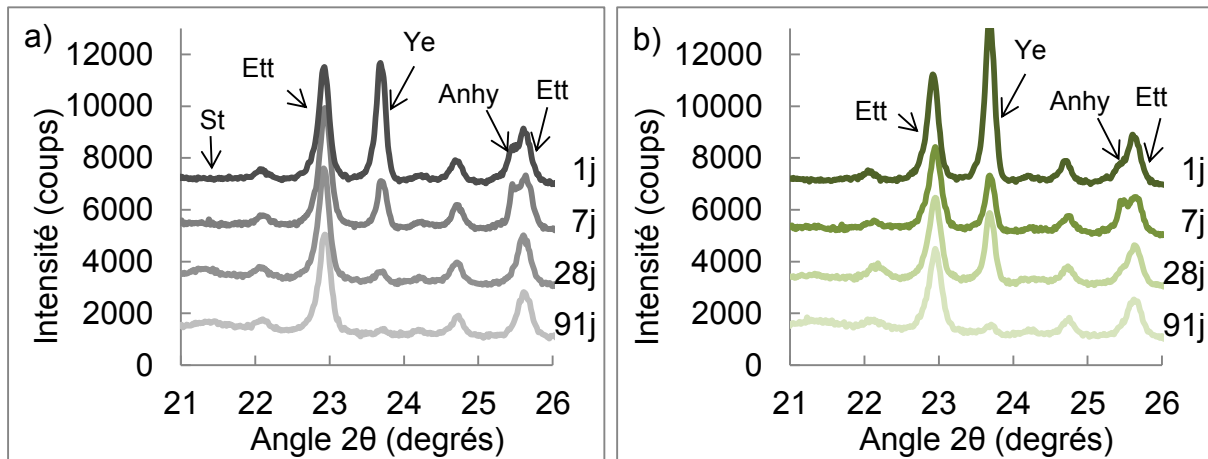
Diffraction des rayons X

En présence (chapitre 5) et en l'absence (chapitre 3) de chaux, les diffractogrammes (figures 126 et 127) montrent que la ye'elimite (Ye) réagit durant le premier jour, tout comme l'anhydrite (Anhy) qui est pratiquement consommée dès cette échéance (disparition quasiment totale de la raie à 25,5° en 2θ).

À 1 jour, la quantité de ye'elimite consommée se corrèle assez bien à la quantité de chaux présente (figures 126a, b et 127a). En effet, l'intensité de la raie liée à la ye'elimite à 25,5° en 2θ diminue lentement lorsque la quantité de chaux augmente. De la ye'elimite est encore présente à 28 jours d'hydratation pour les mélanges contenant 2 et 4 % de chaux.

De la strätlingite (St), formée par l'hydratation de l'alite (C₃S) apparaît (faible pic à 21,5° 2θ) après 28 jours (figures 126a, b et 127a). Ce bombement n'est pas présent pour le mélange contenant 4 % de chaux.

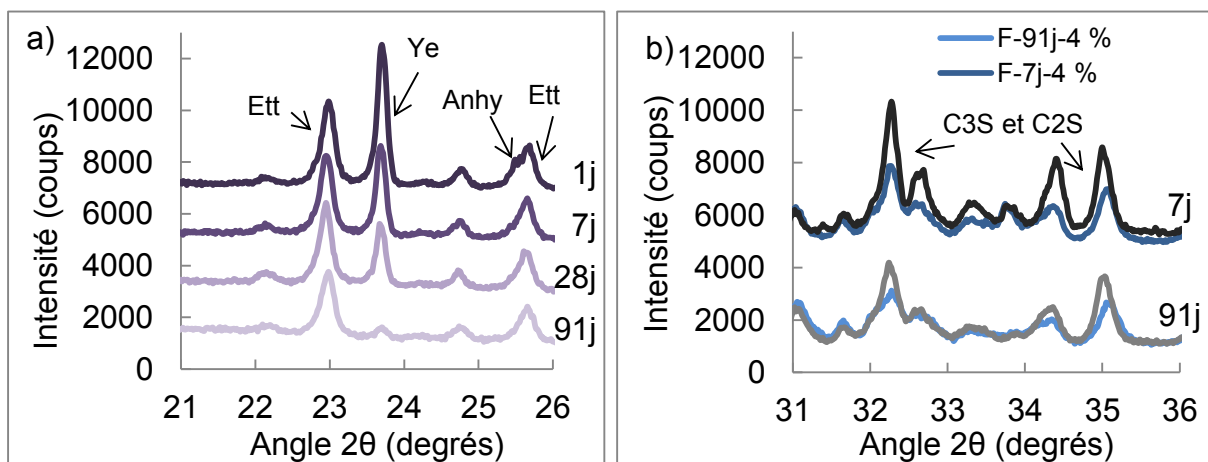
Un bombement de la ligne de base entre 10° et 11° en 2θ (plage non présentée ici), attribué à des phases AFm, apparaît également sur les diffractogrammes.



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 coups afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 126. Diffractogrammes des échantillons contenant 1 % (a) et 2 % de chaux (b)

L'analyse par diffraction des rayons X montre que l'ajout de chaux à un mélange de ciments sulfoalumineux et Portland modifie la vitesse d'hydratation de la ye'elimite. Ce ralentissement correspond également à celui observé dans le chapitre 4 lors de l'hydratation des mélanges contenant le ciment E (présence de chaux libre). Contrairement à la ye'elimite, l'alite s'hydrate un peu plus rapidement (figure 127b).



Figures 127. Diffractogrammes des échantillons contenant 4 % de chaux (a) et comparaison 91 jours de la réactivité des silicates à 7 et 91 jours pour les mélanges contenant 1 % et 4 % de chaux (b)

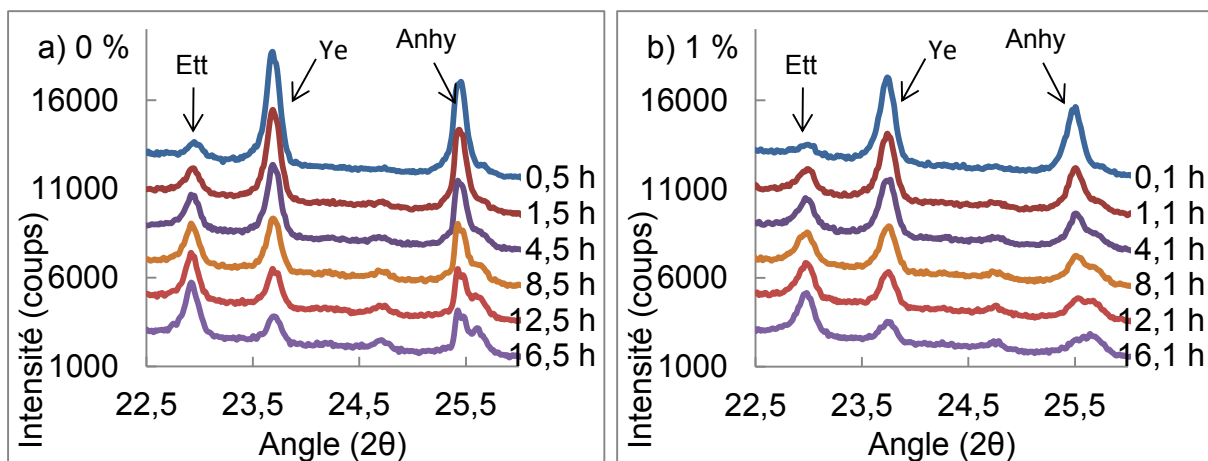
Si le taux d'hydratation à 1 et 7 jours de la ye'elimite est plus faible en présence de chaux, la chaleur dégagée et les résistances à 6 heures pour les mélanges à 2 % et de chaux semblent indiquer une réactivité importante à cette échéance 4 %. La diffraction des rayons X en continu confirme que la chaux augmente la réactivité de la ye'elimite mais uniquement durant les premières heures d'hydratation.

Des diffractogrammes réalisés toutes les demi-heures montrent qu'en l'absence de chaux (figure 128a), l'anhydrite est plus lentement consommée qu'en présence de chaux (figure 128b, figures 129a et b). Avec 4 % de chaux, l'anhydrite a quasiment

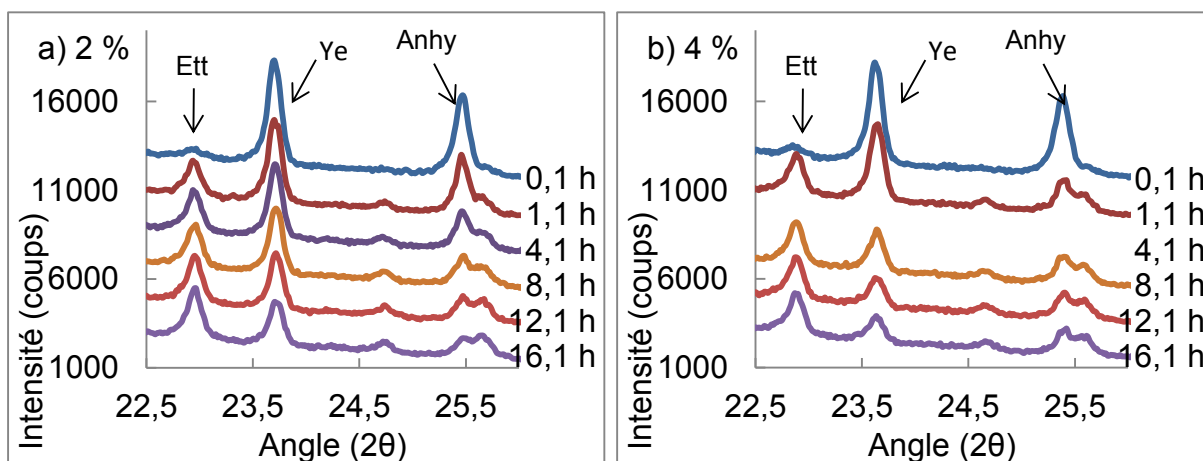
entièrement réagi après 1 heure d'hydratation seulement. La quantité d'ettringite formée en 1 heure augmente au contraire avec le pourcentage de chaux. La dissolution rapide de l'anhydrite et la formation massive d'ettringite durant les deux premières heures en présence de chaux explique que la chaleur dégagée et la résistance augmentent à court terme avec cet ajout.

Remarque : la proportion de ye'elimite semble également diminuer plus rapidement en présence de chaux durant la première heure mais la comparaison de la cinétique d'hydratation des différents mélanges est difficile. En effet, les variations ne sont pas aussi flagrantes que pour l'anhydrite et une analyse semi quantitative n'est pas possible car nous ne possédons pas les données d'analyses thermogravimétriques permettant de tenir compte de l'augmentation de la masse de solide (eau liée). Il est également impossible de prendre en compte la quantité d'amorphe car ni un étalon interne ni la méthode du facteur G n'ont été utilisés lors de la réalisation de ces essais.

Les essais de diffraction en continu étant réalisés sur une fine couche de pâte avec une température d'environ 26 °C (au lieu de 20 °C), la cinétique d'hydratation est modifiée.



Figures 128. Diffraction des rayons X en continu des échantillons sans ajout de chaux (a) et avec 1 % de chaux (b)



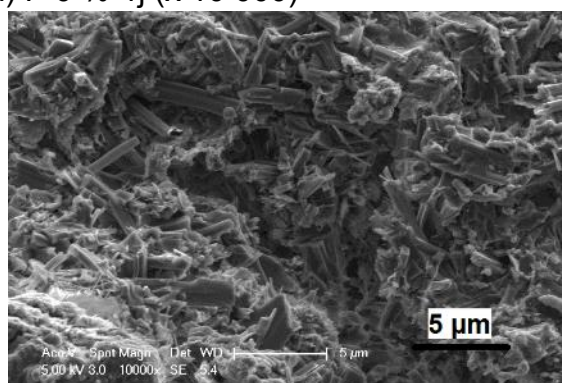
Figures 129. Diffraction des rayons X en continu des échantillons avec 2 % (a) et 4 % de chaux (b)

Des arrêts d'hydratation réalisés à 2 heures d'hydratation confirment cependant qu'en présence de 4 % de chaux, la ye'elite réagit d'abord très rapidement et qu'une importante quantité d'ettringite est formée. La microscopie électronique montre qu'au-delà de la quantité d'ettringite formée, l'ajout de chaux modifie aussi la morphologie de l'ettringite.

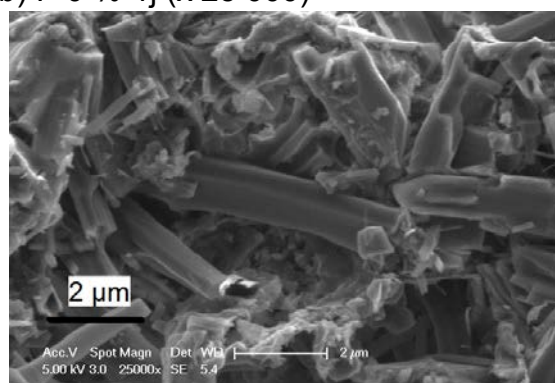
Microscopie électronique

À un jour d'hydratation, les analyses par microscopie électronique à balayage des échantillons sans chaux et avec 2 % et 4 % de chaux montrent que les cristaux d'ettringite sont beaucoup plus fins (de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres de largeur) dans les pâtes contenant de la chaux (figures 130c, d, e et f). En l'absence de chaux (figures 130a et b), l'ettringite est, en effet, beaucoup plus massive (quelques centaines à un millier de nanomètres).

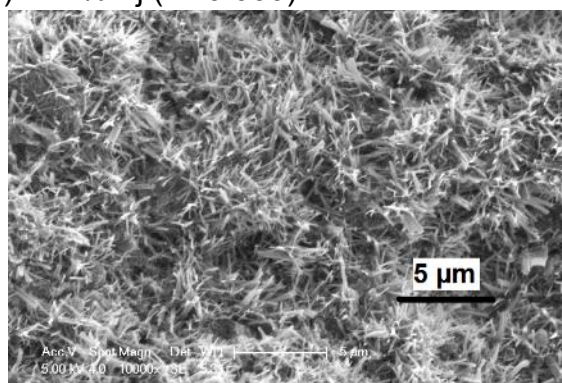
a) F-0 %-1j (x 10 000)



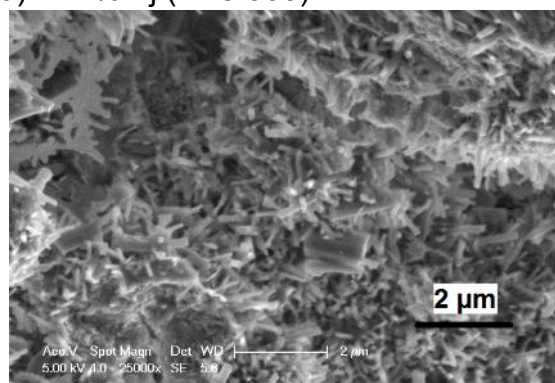
b) F-0 %-1j (x 25 000)



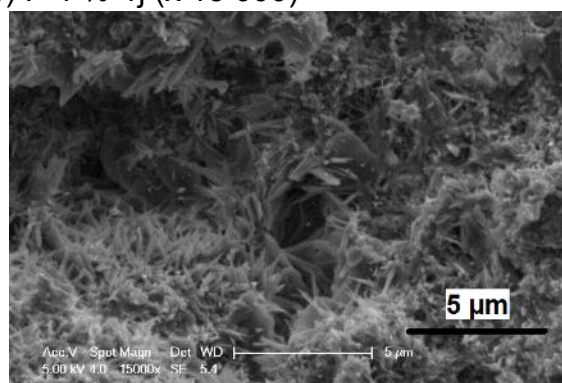
c) F-2 %-1j (x 10 000)



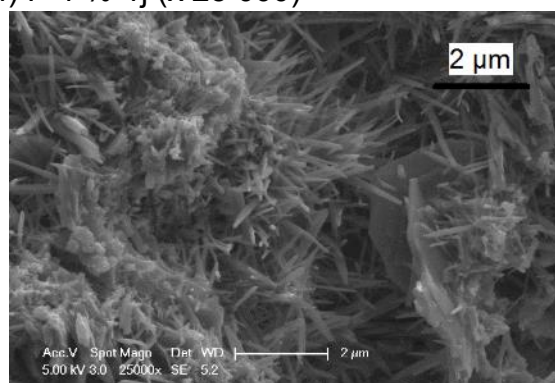
d) F-2 %-1j (x 25 000)



e) F-4 %-1j (x 15 000)



f) F-4 %-1j (x 25 000)



Figures 130. Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage à 1 jour pour des échantillons contenant 0 % (a et b), 2 % (c et d) et 4 % (e et f) de chaux

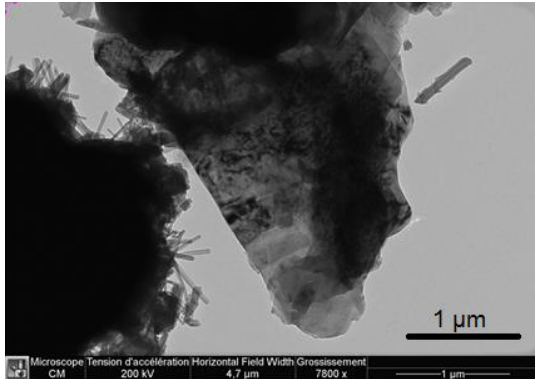
La microscopie électronique en transmission (figures 131) permet également de rendre compte de la modification de la morphologie de l'ettringite en présence de chaux (figures 131a et b). Avec 4 % de chaux (a), un feuillet de portlandite (au centre de la figure 131a) ainsi que de fins cristaux d'ettringite à la surface de clinker (à gauche de la figure 131a) sont observés. La présence d'ettringite à la surface des grains correspond à des réactions à la surface des grains de ye'elinite. Sur le cliché b (2 % de chaux), les cristaux d'ettringite formés à 1 jour sont très fins et ne sont pas entourés de gibbsite.

À 28 jours, la microscopie électronique en transmission confirme la présence de monosulfoaluminate (figure 131c) ainsi que de strätlingite cristallisée ou amorphe

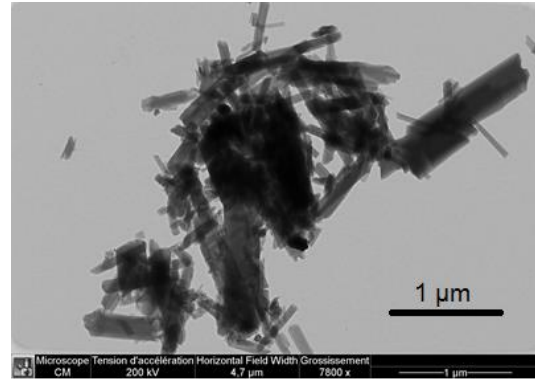
(figure 131d). La proportion de silicium dans la particule de strätlingite (C_2ASH_8) amorphe est supérieure à 0,5 atome de silicium par atome de calcium.

Des particules de katoite, dont la composition est proche de l'hydrogrenat, sont également observées dans ces mélanges (figures 131e et f).

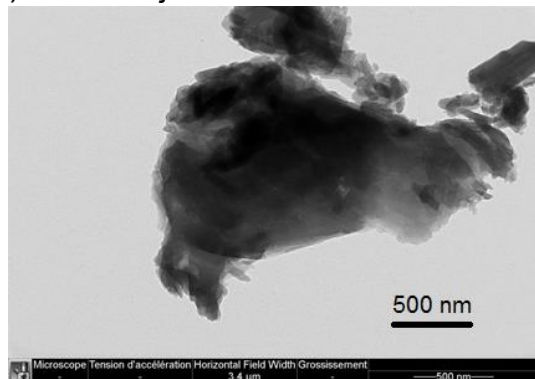
a) F-4 %-1j : portlandite et ettringite



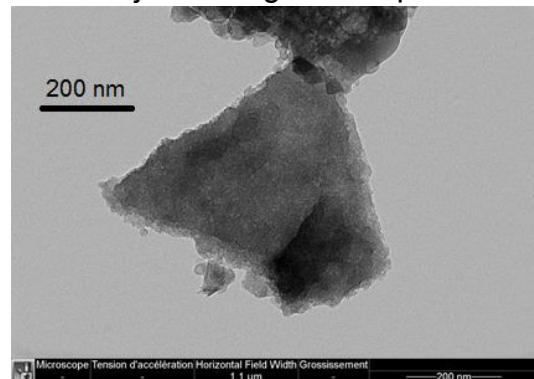
b) F-2 %-1j : ettringite sans amorphe



c) F-4 %-28j : monosulfoaluminate



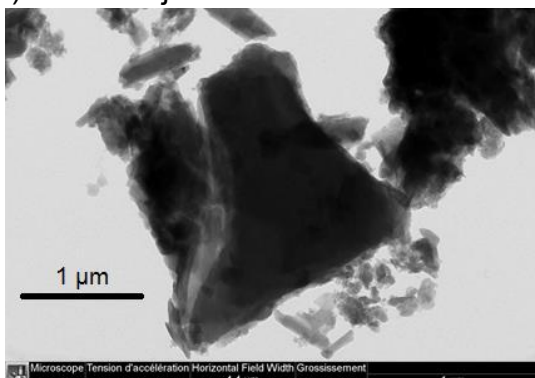
d) F-4 %-28j : strätlingite amorphe



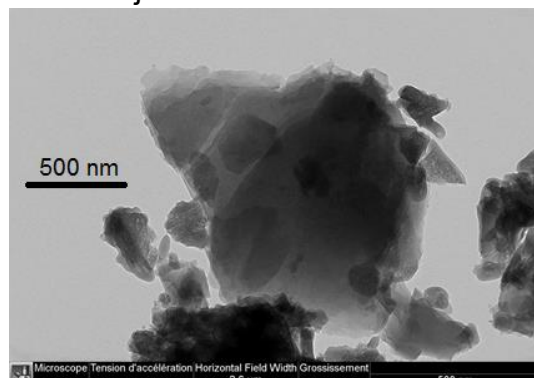
Atome	Al	Si	S	Ca	O	Fe
%	9,3	0,6	4	16,9	69	0,3

Atome	Al	Si	S	Ca	O	Fe
%	8,3	9,3	0,4	16,0	64	1,7

e) F-1 %-91j : katoite



f) F-2 %-28j : katoite



Atome	Al	Si	S	Ca	O	Fe
%	11,3	2,8	1,0	18,6	66	0,4

Atome	Al	Si	S	Ca	O	Fe
%	11,9	2,2	1,5	19,3	65	0,3

Figures 131. Clichés obtenus par microscopie électronique en transmission

La chaux modifie fortement la résistance, l'expansion et la chaleur d'hydratation des mélanges. Ce composé influence la nature des produits d'hydratation

(monosulfoaluminate, gibbsite) ainsi que la cinétique d'hydratation de la ye'elinite, qui est plus rapide durant les premières heures, puis, plus lente entre 1 et 7 jours. La chaux modifie également la morphologie de l'ettringite formée qui joue probablement un rôle dans la microstructure et influe donc sur la résistance et la stabilité dimensionnelle des mortiers.

Outre la chaux, la proportion d'anhydrite est un autre paramètre modifiant les propriétés et l'hydratation des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland (5.2.).

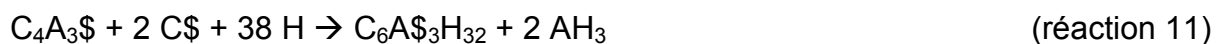
5.2. Impact de la quantité d'anhydrite

La modélisation thermodynamique (5.2.1.), l'évaluation des propriétés (5.2.2.) et l'étude expérimentale de l'hydratation (5.2.3.) de formulations contenant 40 % de ciment Portland et 60 % d'un mélange composé de clinker sulfoalumineux et d'anhydrite en proportion variable sont présentées ci-après. Dans cette section, le ciment Portland utilisé est le ciment J.

5.2.1. Modélisation

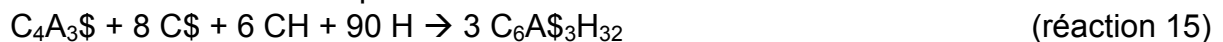
Ainsi qu'il a été expliqué dans le chapitre 3, la modélisation de l'hydratation complète (figure 44, section 3.1.1.) prédit une forte proportion de monosulfoaluminate pour les mélanges dont la composition est décrite par la ligne rouge de la figure 44 (section 3.1.1.).

Or la composition de ces mélanges est choisie en considérant que l'hydratation de la ye'elinite forme de l'ettringite et de la gibbsite selon la réaction 11 et non du monosulfoaluminate.



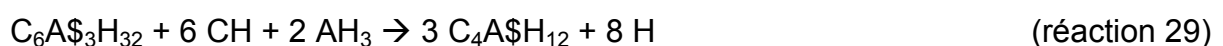
Selon cette réaction, la masse d'anhydrite représente près de la moitié de la masse de ye'elinite (masse d'anhydrite / masse de ye'elinite = 0,46). Le rapport molaire SO_3/Al_2O_3 est alors de 1.

Cependant, de l'hydroxyde de calcium est libéré lors de l'hydratation du ciment Portland. La réaction 15 peut donc aussi avoir lieu.



Selon cette réaction, la masse d'anhydrite doit alors être supérieure à la masse de ye'elinite (masse d'anhydrite / masse de ye'elinite = 1,34) et le rapport molaire SO_3/Al_2O_3 est de 3. Si la ye'elinite réagit suivant cette réaction dans les mélanges dont la composition est décrite par la ligne rouge de la figure 43, la proportion de sulfate de calcium n'est pas suffisante pour former uniquement de l'ettringite. C'est pourquoi la modélisation prédit la formation d'une proportion importante de monosulfoaluminate pour des mélanges contenant entre 30 % et 70 % de ciment Portland.

Le fait que l'hydroxyde de calcium soit libéré tardivement et que la ye'elinite réagisse avant (réaction 11) libération de ce composé par le ciment Portland n'empêche pas la formation de monosulfoaluminate. En effet, l'ettringite et la gibbsite formées par l'hydratation de la ye'elinite peuvent réagir avec la chaux (réaction 29). L'ettringite est alors convertie en monosulfoaluminate.



Afin d'éviter la formation de monosulfoaluminate, la proportion d'anhydrite doit être suffisante pour que la réaction 30 ait lieu. L'hydroxyde de calcium forme alors de l'ettringite à partir de la gibbsite (hydratation de la ye'elite selon la réaction 11) et de l'anhydrite, ce qui évite la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate (réaction 29).



Remarque : la somme des réactions 11 et 29 dans lesquelles la gibbsite formée lors de l'hydratation de la ye'elite réagit avec la chaux et forme de l'ettringite, correspond à l'hydratation de la ye'elite en présence de chaux (réaction 15). Quand bien même la chaux ne serait pas disponible initialement, il faudrait tenir compte de la présence de portlandite libérée tardivement par le ciment Portland.

Par modélisation thermodynamique (figure 132), il est possible de déterminer la composition des mélanges de ciment Portland, clinker sulfoalumineux et anhydrite qui limitent la quantité de monosulfoaluminate à, par exemple, 18 g pour 100 g de ciment anhydre. La composition de ces mélanges est décrite par la courbe bleue (type 2) du diagramme ternaire de la figure 133.

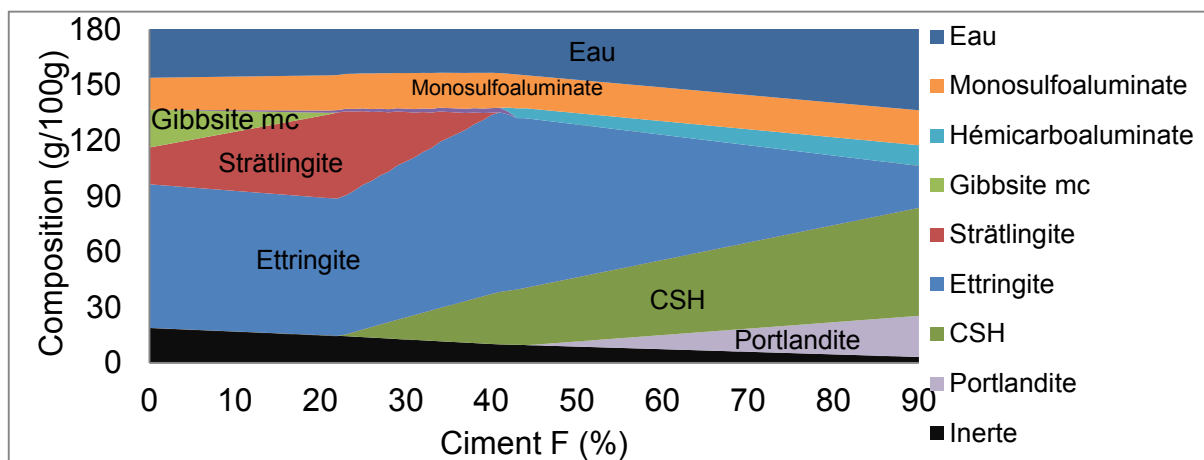


Figure 132. Modélisation thermodynamique des mélanges contenant 18 g de monosulfoaluminate (logiciel GEMS)

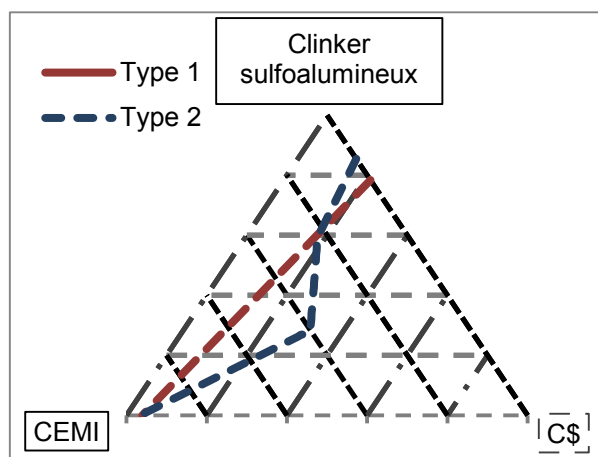


Figure 133. Proportion massique des mélanges contenant 18 g de monosulfoaluminate

Pour des proportions de ciment Portland faibles (moins de 30 %) ou fortes (plus de 85 %), les courbes bleues et rouges sont très proches. Pour ces mélanges, la proportion d'anhydrite peut donc être choisie, ainsi qu'il l'a été expliqué dans le chapitre 2, en prenant en compte la réaction de la ye'elinite en absence de chaux.

Au-delà de 30 % et jusqu'à 85 % de ciment Portland, la quantité d'anhydrite à ajouter est très importante.

Pour la formulation à 40 % de ciment Portland, sept mélanges contenant de 0 % à 27 % d'anhydrite sont étudiés (tableau 40) afin de décrire l'influence de la proportion de sulfate de calcium et de vérifier qu'elle empêche la formation de monosulfoaluminate.

Nom du mélange		0 %	6,5 %	10 %	13,5 %	17 %	20,5 %	27 %
Ciment Portland		40	40	40	40	40	40	40
Ciment sulfoalumineux	Anhydrite	0	6,5	10	13,5	17	20,5	27
	Clinker	60	53,5	50	46,5	43	39,5	33

Tableau 40. Proportion massique (en %) des mélanges étudiés

Ces mélanges sont décrits par la courbe verte dans le diagramme ternaire de la figure 134.

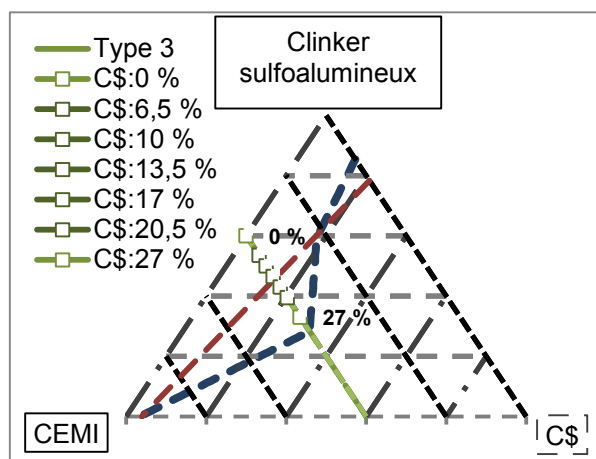
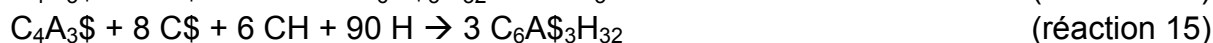
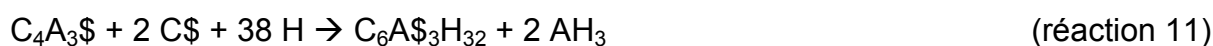


Figure 134. Proportion massique des mélanges étudiés

La proportion de ye'elinite dans le clinker sulfoalumineux et la proportion de clinker sulfoalumineux dans le mélange étant connues, la quantité d'anhydrite devant être ajoutée pour satisfaire les conditions stœchiométriques des réactions conduisant à la formation d'ettringite (réactions 11 et 15) peut être calculée (tableau 41).



Mélanges		0 %	6,5 %	10 %	13,5 %	17 %	20,5 %	27 %
Proportion stœchiométrique d'anhydrite	Sans chaux	17	16	15	13	12	11	10
	Avec chaux	70	62	58	54	50	46	38

Tableau 41. Proportion d'anhydrite devant être ajoutée pour éviter la formation d'ettringite

Dans le cas de la réaction en l'absence de chaux, le mélange contenant 13,5 % d'anhydrite est proche de la stœchiométrie (comme calculé au chapitre 2).

Dans le cas de la réaction en présence de chaux, même le mélange contenant 27 % d'anhydrite ne satisfait pas la stœchiométrie.

La modélisation thermodynamique de l'hydratation complète de 100 g de ces mélanges anhydres avec 80 g d'eau confirme l'importante proportion d'anhydrite (plus de 35 %) à ajouter pour empêcher la formation de monosulfoaluminate (figure 135).

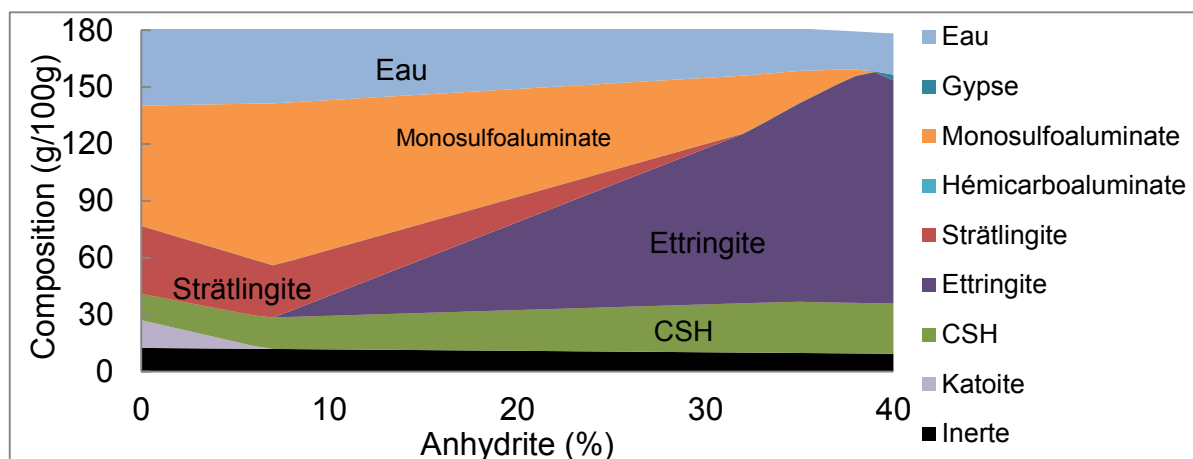


Figure 135. Modélisation thermodynamique des mélanges contenant 40 % de ciment Portland et une proportion variable d'anhydrite (logiciel GEMS)

Lorsque le pourcentage de sulfate de calcium augmente (jusqu'à 35 % d'anhydrite), la proportion d'ettringite croît, alors que la quantité de strätlingite et de monosulfoaluminate diminue. Sans ajout d'anhydrite, le mélange est constitué de monosulfoaluminate, de strätlingite, de CSH et de katoite.

D'après la modélisation, l'ettringite devrait être formée uniquement lorsque le mélange contient plus de 8 % d'anhydrite. Avec 19 % d'anhydrite, les quantités de monosulfoaluminate et d'ettringite sont les mêmes. Ni gypse ni portlandite ne devraient être formés dans des mélanges contenant moins de 35 % d'anhydrite. Un rapport E/C de 0,5 permet l'hydratation des mélanges contenant jusqu'à 23 % d'anhydrite.

La masse volumique de chaque hydrate étant connue, il est possible de calculer (figure 136) le volume occupé par les hydrates formés lors de l'hydratation de 100 g de ciment anhydre (32 cm^3). Tant que la proportion d'anhydrite est inférieure à 8 % (début de la formation de l'ettringite), le volume des hydrates est proche de 67 cm^3 . Dès lors que l'ettringite se forme, le volume des hydrates augmente car la densité de l'ettringite est plus faible que celles des autres hydrates (monosulfoaluminate et strätlingite). Le volume d'hydrates atteint, par exemple pour un ajout de 20 % d'anhydrite, 74 cm^3 . Pour 0 % ou 20 % d'anhydrite, le retrait chimique est similaire durant l'hydratation (6 à 7 cm^3) mais l'augmentation du volume occupé (de 67 à 74 cm^3) par les hydrates augmente, ce qui devrait réduire la porosité des mélanges lors de l'ajout d'anhydrite.

Le mélange contenant 20 % d'anhydrite contient donc potentiellement 10 % de solide (pourcentage volumique) de plus que le mélange à 0 %. Ces changements de microstructure et de porosité devraient modifier très fortement les performances du liant (résistance mécanique et stabilité dimensionnelle).

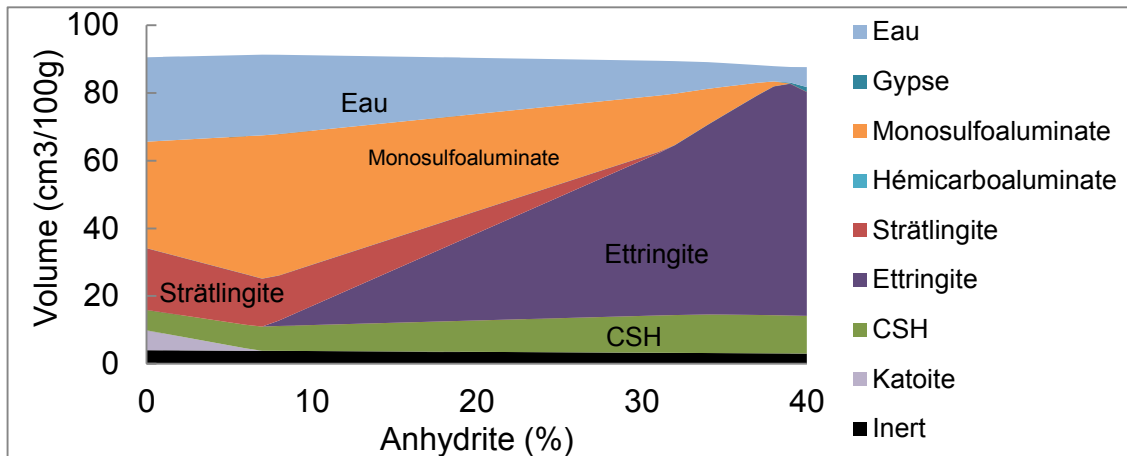


Figure 136. Modélisation du volume des hydrates lors de l'hydratation de 100 g de ciment anhydre avec 65 g d'eau. La masse volumique des phases inertes est fixée à $3,1 \text{ g/cm}^3$.

La modélisation thermodynamique permet de prévoir les effets de l'augmentation de la proportion d'anhydrite dans le mélange. Après l'étude de la résistance et de la stabilité dimensionnelle (5.2.2.), l'étude de l'hydratation (5.2.3.) confirmera les tendances décrites par la modélisation thermodynamique.

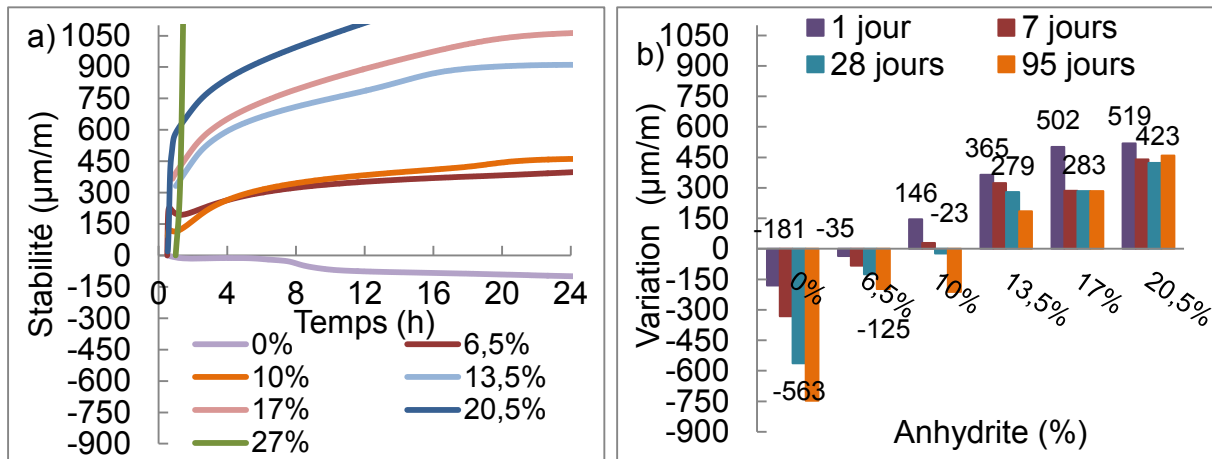
5.2.2. Évolution des propriétés

Ci-après sont présentées, pour les mélanges contenant de 0 % à 27 % d'anhydrite, les variations dimensionnelles des mortiers au jeune âge (banc de retrait durant les 24 premières heures) ainsi que celles mesurées à plus long terme (de 1 jour à 3 mois) sur des éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ conservées dans l'aluminium, dans l'eau et dans l'air à 50 % d'humidité relative

Stabilité dimensionnelle

Durant la première heure d'hydratation, plus le mélange contient une proportion élevée d'anhydrite, plus l'expansion endogène (aluminium) est marquée (figure 137a). Le mélange à 27 % présente une expansion de plus de $1\,500 \mu\text{m/m}$ (hors échelle) conduisant à une fissuration et à la déstructuration du matériau (figure 138). Les autres essais (résistance, retrait, etc.) ne sont donc pas possibles pour ce mélange.

Les éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ conservées dans l'aluminium confirment le rôle « expansif » de l'anhydrite (figure 137b). En effet, lorsque sa quantité augmente, les variations dimensionnelles entre 4 heures et 1 jour évoluent de -180 à $+519 \mu\text{m/m}$.



Figures 137. Stabilité dimensionnelle durant les premières heures sur banc de retrait (a) et à 3 mois sur éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ conservées dans l'aluminium à 20°C (b)



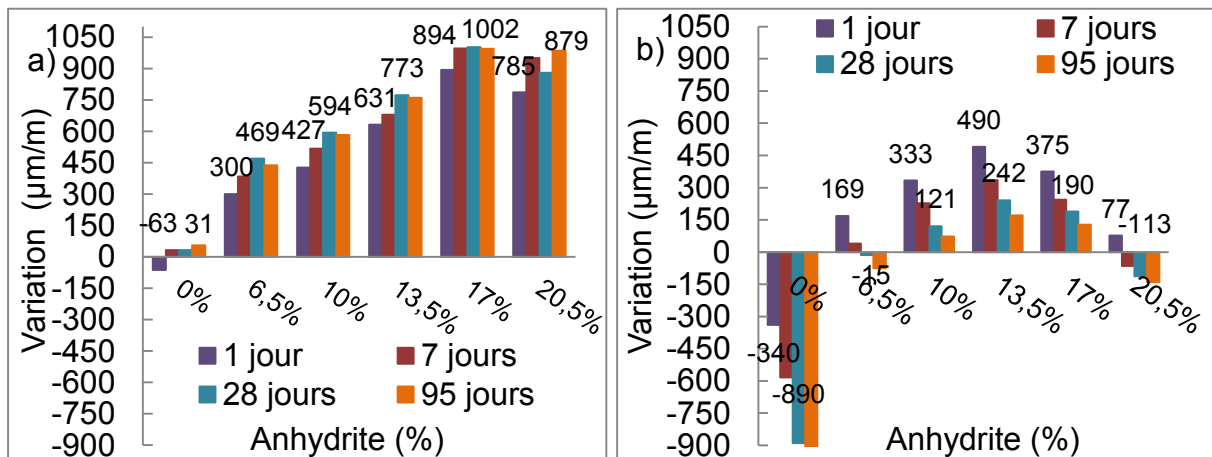
Figure 138. Photographie d'une éprouvette contenant 27 % d'anhydrite

Remarque : pour ces essais, l'échéance choisie pour la mesure de la longueur initiale est fondamentale. Si la mesure commence à 4 heures, les déformations antérieures qui peuvent déjà être conséquentes (figure 137a) ne sont pas prises en considération. Si elle est effectuée à 24 heures, comme pour un ciment Portland, la quasi-intégralité des déformations sont alors occultées. Cependant, la mesure des déformations également menée sur des éprouvettes de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ne peut pas être corrigée à partir des mesures précédentes obtenues sur banc de retrait. En effet, la géométrie des éprouvettes, les conditions de conservation et le protocole de mise en place du mortier (table à chocs) ne sont pas les mêmes.

Entre 1 jour et 3 mois (figure 137b), les échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite subissent un faible retrait endogène, inférieur à $200 \mu\text{m/m}$. Sans anhydrite, ce retrait est très important (plus de $500 \mu\text{m/m}$).

Dans l'eau (figure 139a), les mortiers présentent une expansion importante, à l'exception de celui ne contenant pas d'anhydrite. L'essentiel de l'expansion apparaît le premier jour. Ensuite, les échantillons sont plus stables (évolution de moins de $200 \mu\text{m/m}$).

Pour les mesures sur les éprouvettes (de 6,5 % à 20,5 %) conservées dans l'air (figure 139b), l'expansion initiale (entre 4 heures et 24 heures) est suivie d'un faible retrait (200 à 300 $\mu\text{m/m}$). Pour la formulation à 0 %, le retrait est très important puisqu'il est de près de 900 $\mu\text{m/m}$ entre 4 heures et 3 mois. Pour ce mode de conservation, l'expansion initiale (entre 4 heures et 24 heures) du mélange à 20,5 % est plus faible que dans l'aluminium ou dans l'eau. Un retrait de dessiccation, malgré la conservation en étuve maintenue à 90 % d'humidité relative, pourrait expliquer ce faible gonflement.



Figures 139. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'eau à 20 °C (a) et (b) dans l'air (20 °C et 50 % d'humidité relative)

L'ajout d'anhydrite provoque une expansion durant les premières heures et jusqu'à un jour. Par la suite, les variations dimensionnelles sont faibles, que le matériau soit conservé dans l'eau ou dans l'aluminium.

Le mélange ne contenant pas d'anhydrite subit un retrait endogène marqué, alors que celui contenant 27 % d'anhydrite est détruit par l'expansion.

Entre 1 jour et 3 mois, les autres mélanges (6,5 % à 20,5 % d'anhydrite) subissent de très faibles variations dimensionnelles, quel que soit le milieu de conservation. Outre la stabilité dimensionnelle, la proportion d'anhydrite affecte les résistances mécaniques des mélanges.

Résistances mécaniques

L'évolution des résistances en compression de 1 jour à 3 mois est très différente d'un mélange à l'autre (figure 140). Selon la quantité d'anhydrite, les résistances sont comprises entre 6 et 34 MPa à 1 jour et entre 33 et 74 MPa à 28 jours. La tendance générale est la suivante : plus la quantité d'anhydrite est importante, plus les résistances en compression augmentent.

Cependant, pour l'ensemble des échantillons, l'évolution des résistances entre 3 et 7 jours est très faible, voire quasiment nulle. Pour le mélange contenant 6,5 % d'anhydrite, cette stagnation perdure jusqu'à 3 mois (à environ 45 MPa). Pour les autres mélanges, la montée en résistance reprend après 7 jours.

Les résistances en flexion atteignent, quant à elles, leur maximum après 3 jours d'hydratation (figure 141).

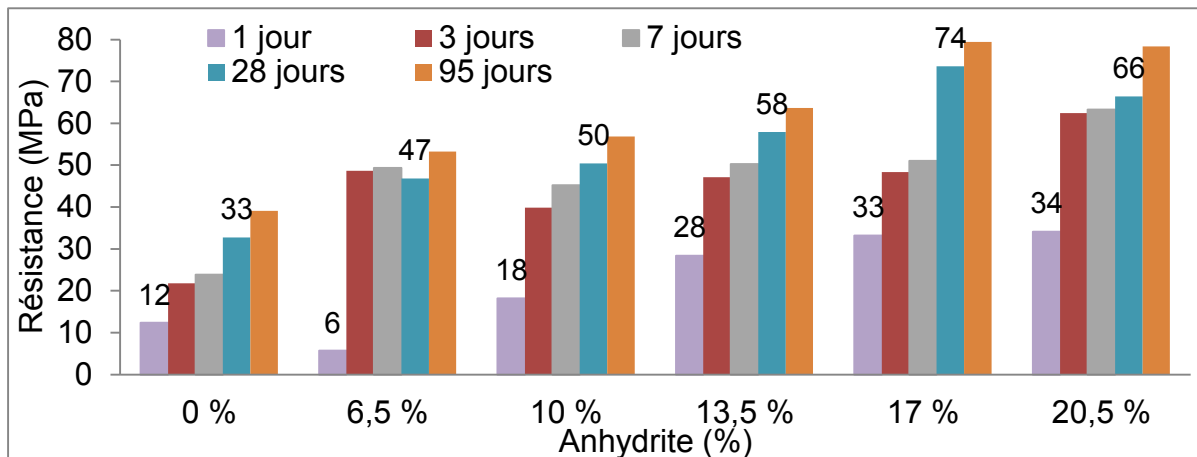


Figure 140. Résistance en compression des différents mélanges à 1, 3, 7, 28 et 95 jours

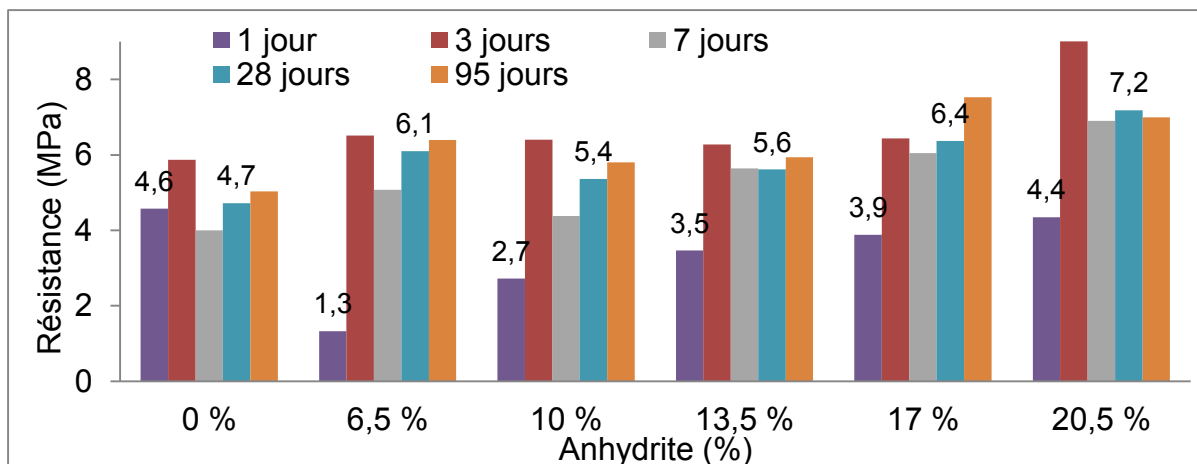


Figure 141. Résistance en flexion à 1, 3 et 28 jours

La conservation dans l'air affecte la résistance en compression (figure 142), alors que dans l'aluminium ou dans l'eau, les résistances sont similaires. Dans l'air, la résistance de ces mélanges est plus faible en moyenne de 20 MPa. Ces variations pourraient être expliquées soit par le manque d'eau disponible pour l'hydratation (dessiccation) soit par la carbonatation de l'ettringite dans l'air.

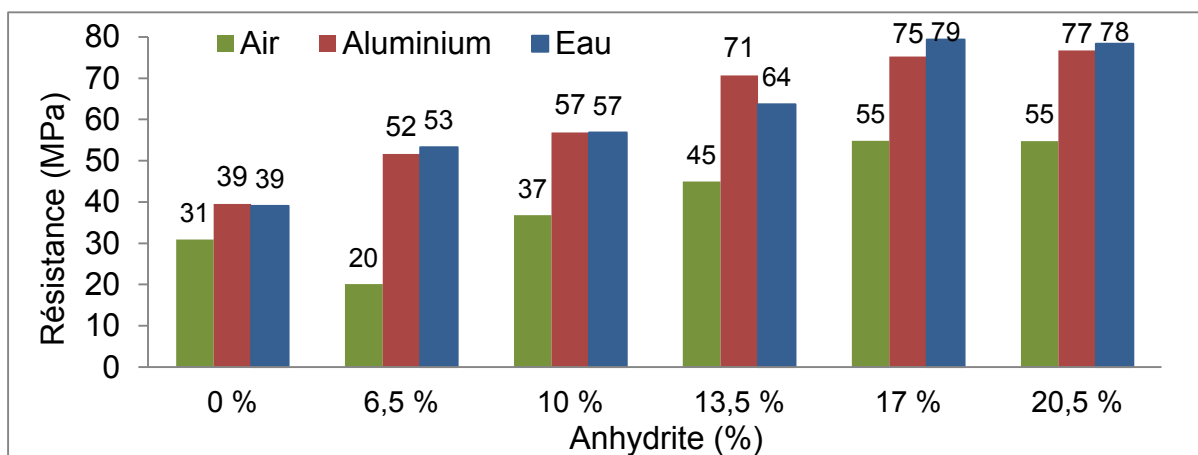


Figure 142. Résistance en compression à 3 mois pour les éprouvettes conservées dans l'air, dans l'eau et dans l'aluminium

L'ajout d'anhydrite, jusqu'à 20,5 %, favorise l'expansion durant le premier jour. Elle accroît aussi les résistances mécaniques à court terme et à long terme, mais n'évite pas la stagnation des résistances mécanique entre 3 et 7 jours.

D'après la modélisation, la variation de la proportion d'anhydrite influence principalement la proportion de monosulfoaluminate et d'ettringite formés, ce qui est confirmé par l'étude expérimentale de l'hydratation (5.2.3.).

5.2.3. Hydratation

L'impact de la quantité d'anhydrite sur l'hydratation est évalué au moyen de la calorimétrie isotherme, de l'analyse thermogravimétrique et de la diffraction des rayons X.

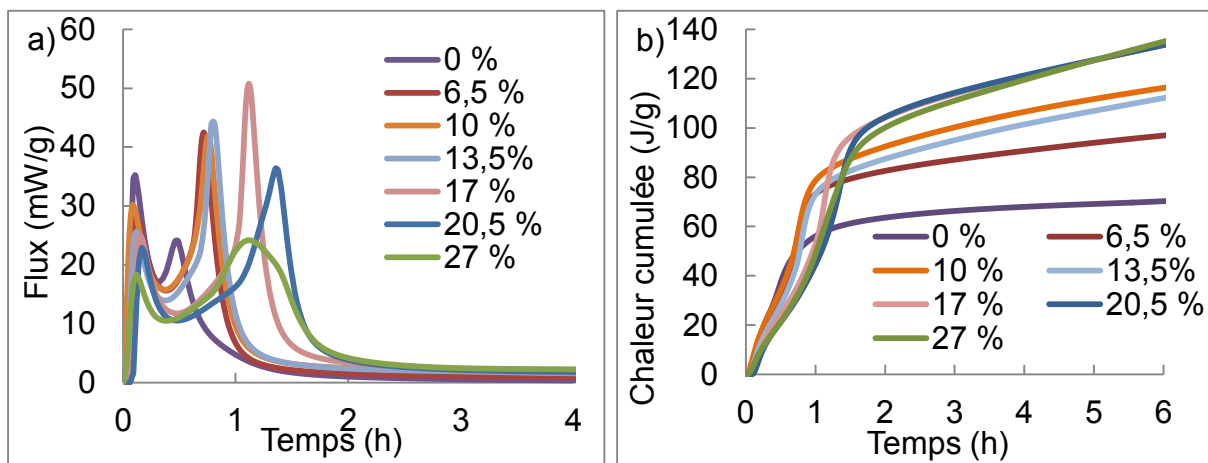
Calorimétrie

Entre 30 minutes et 1 heure et demie après gâchage, les mélanges dégagent un flux de chaleur différant selon la leur teneur en anhydrite (figure 143a). Ceux qui contiennent une forte proportion d'anhydrite libèrent une quantité de chaleur supérieure aux autres, du moins sur les six premières heures (figure 143b).

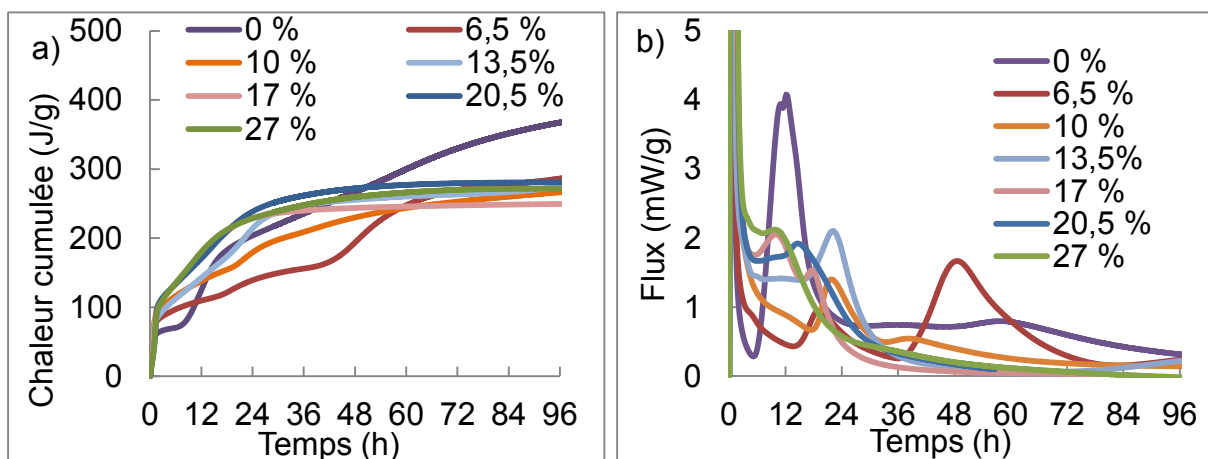
Remarque : contrairement à la chaux (5.1.3.), l'impact de la quantité d'anhydrite sur la durée (de 0,5 à 1,5 heure) entre le premier et le deuxième pic exothermique est relativement limité.

Après 60 heures d'hydratation, une quantité de chaleur cumulée (figure 144a) comparable est enregistrée pour tous les mélanges, quel que soit le taux d'anhydrite (de l'ordre de 230 et 280 J/g de ciment anhydre), alors que les flux de chaque mélange durant cette période sont très différents (figure 144b). Les cinétiques

d'hydratation sont manifestement influencées par la teneur en anhydrite, du très court terme au long terme.



Figures 143. Flux de chaleur (a) et chaleur cumulée (b) durant les premières heures d'hydratation (par gramme de ciment anhydre)



Figures 144. Chaleur cumulée (a) et flux de chaleur durant les 5 premiers jours d'hydratation (par gramme de ciment anhydre)

La proportion d'anhydrite modifie donc la stabilité dimensionnelle, les résistances et également les flux thermiques, ce qui indique que le pourcentage d'anhydrite a une influence sur la nature et/ou la cinétique des réactions d'hydratation.

Les mélanges contenant entre 6,5 % et 20,5 % d'anhydrite ayant des comportements plutôt réguliers (variations dimensionnelles stables, résistances mécaniques élevées), l'évolution de leur composition durant l'hydratation est plus amplement étudiée par analyse thermique et diffraction des rayons X.

Analyse thermogravimétrique

Lorsque la proportion d'anhydrite augmente, la quantité d'eau libre dans les échantillons à 1 jour diminue (figure 145), tandis qu'à 28 jours, elle est similaire.

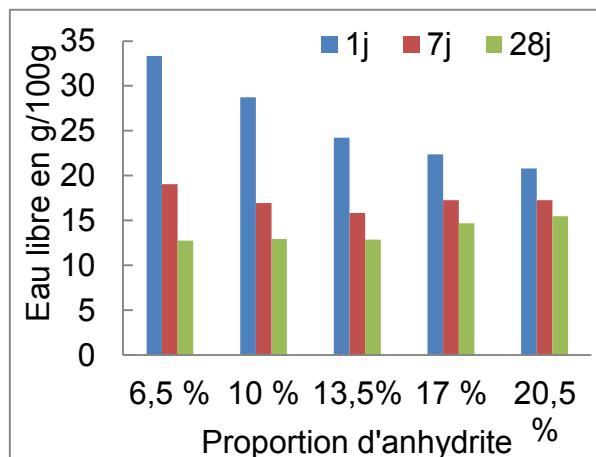
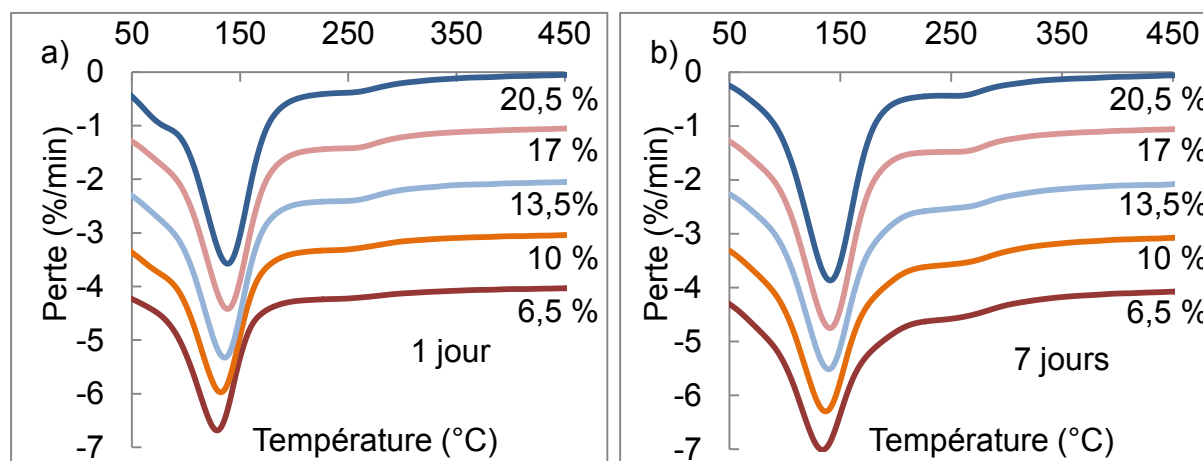


Figure 145. Eau libre au cours de l'hydratation en fonction du pourcentage d'anhydrite

Les analyses thermogravimétriques des échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite à 1 jour (figure 146a) et à 7 jours (figure 146b) montrent que l'ettringite (perte de masse vers 140 °C) est le principal produit d'hydratation à ces échéances.



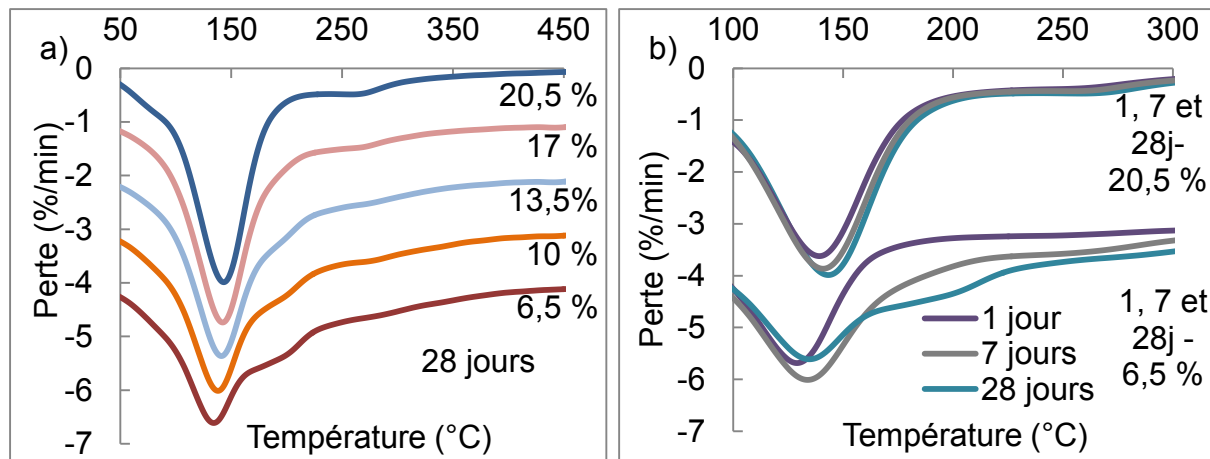
La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min afin d'assurer une meilleure lisibilité.

Figures 146. Analyses thermiques différentielles des échantillons contenant de 6,5 à 20,5 % d'anhydrite à 1 jour (a) et à 7 jours (b) d'hydratation

Plus la proportion d'anhydrite croît, plus la perte de masse associée à l'ettringite augmente. L'inflexion des courbes entre 240 et 280 °C est attribuée à la gibbsite. Cette perte de masse est moins prononcée à 28 jours (figure 147a) pour les mélanges contenant une faible proportion d'anhydrite.

La comparaison des courbes de deux mélanges (6,5 % et 20,5 %) à 28 jours (figure 147b) permet de souligner la faible proportion d'ettringite (pic à 140 °C) pour le

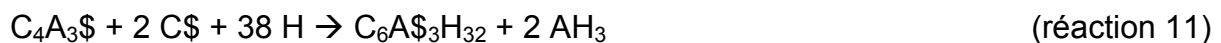
mélange à 6,5 %, alors que la perte de masse entre 160 °C et 220 °C est particulièrement marquée. Cette perte est liée à la formation de monosulfoaluminate identifiable à 28 jours pour les échantillons contenant 6,5 %, 10 % et 13,5 % de sulfate de calcium (figure 147a). Dans ces mélanges, la quantité d'ettringite à 7 jours (perte à 140 °C) est inférieure à celle à 28 jours. Une partie de l'ettringite formée durant les premiers jours est donc instable et se convertit en monosulfoaluminate.



La ligne de base est progressivement décalée de 1 %/min (a) et de 3 %/min (b) afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 147. Analyses thermiques différentielles des échantillons contenant de 6,5 à 20,5 % d'anhydrite à 28 jours d'hydratation (a) et comparaison de deux formulations (6,5 et 20,5 %) à 1, 7 et 28 jours (b)

La présence de gibbsite et d'ettringite durant les premiers jours indique que la réaction 11 (absence de chaux) est prépondérante.



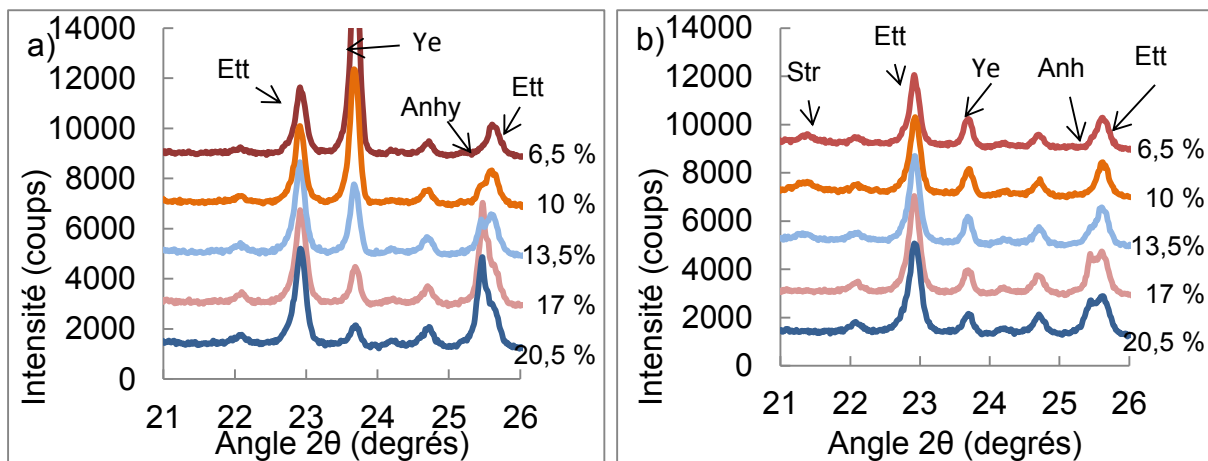
L'utilisation d'une faible quantité de sulfate de calcium favorise la formation de monosulfoaluminate à long terme, et non pas d'ettringite. Une proportion minimale de 13,5 % d'anhydrite dans ce mélange de ciments sulfoalumineux et Portland est donc nécessaire pour éviter la formation de monosulfoaluminate durant le premier mois d'hydratation. La portlandite (perte entre de 420 à 480 °C) n'est pas observée durant le premier mois. Elle réagit donc selon les réactions 28 ou 29 entraînant la formation de monosulfoaluminate et/ou de l'ettringite.

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite à 1 jour (figure 148a) et 7 jours (figure 148b) révèlent que l'anhydrite (raie à 25,4° en 2θ) est entièrement (6,5 %) ou presque entièrement (10 %) consommée après 1 jour d'hydratation. Le sulfate de calcium est épuisé alors que la ye'elime n'a pas encore complètement réagi à ces échéances. Après le premier jour, la ye'elime forme donc

du monosulfoaluminate (réaction 12), ce qui est confirmé par analyse thermogravimétrique (figures 146). À 28 jours (figure 149a), la ye'elite a quasiment disparu de l'ensemble des mélanges.

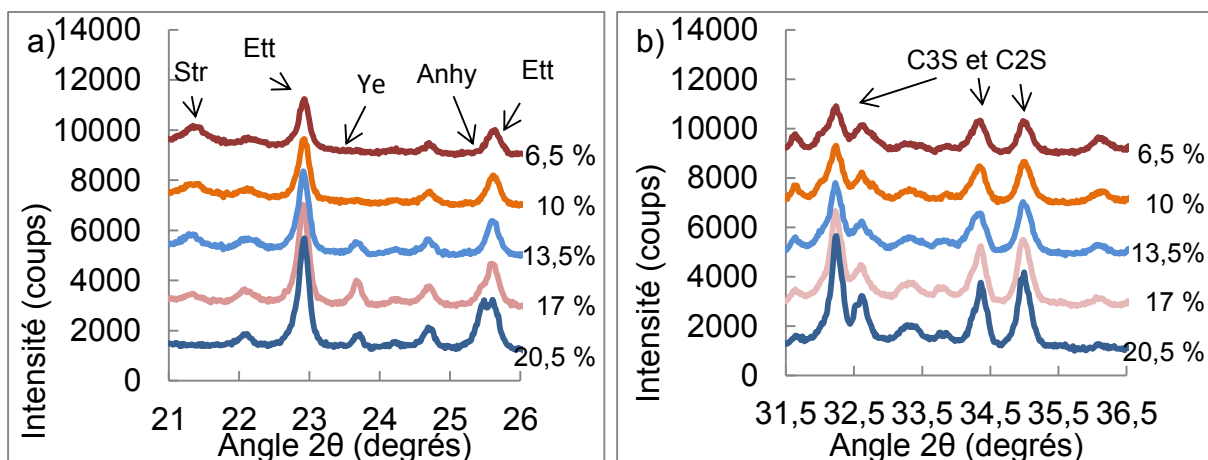
Dans les mélanges contenant respectivement 6,5 % 10 % et 13,5 % d'anhydrite, de la strätlingite cristallisée apparaît dès 7 jours d'hydratation (réaction 17). Sa présence à 28 jours est confirmée pour les mélanges contenant de 6,5 % à 17 % d'anhydrite (figure 149a). À cette échéance, le mélange avec 20,5 % d'anhydrite contient encore de l'anhydrite qui n'a pas réagi (figure 149a).



La ligne de base est progressivement décalée de 1000 coups afin d'assurer une meilleure lisibilité

Figures 148. Diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite à 1 jour (a) et à 7 jours (b) d'hydratation

Les diffractogrammes montrent également que la proportion de silicates de calcium diminue davantage dans les mélanges contenant une faible proportion d'anhydrite (figures 149b), ce qui explique la plus grande proportion de strätlingite observée (réaction 17).



Figures 149. Diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite à 28 jours de 21° à 26° en 2θ (a) et de 31,5° à 36,5° en 2θ (b)

La différence de réactivité des silicates de calcium peut être attribuée au manque d'eau car la formation d'ettringite dans les formulations contenant 17 % et 20,5 % d'anhydrite nécessite un rapport E/C proche de 0,5 (ou légèrement supérieur). La présence de sulfate pourrait également ralentir la nucléation de la strätlingite, et donc ralentir incidemment l'hydratation des silicates (Wang, 2010).

Les analyses par diffraction des rayons X et les analyses thermogravimétriques montrent que durant le premier mois d'hydratation, une proportion de 13,5 % d'anhydrite est la mieux adaptée car elle conduit à une proportion moindre de monosulfoaluminate, à la consommation de l'anhydrite en une semaine, à une montée en résistance progressive et à une bonne stabilité dimensionnelle. Pour 6,5 % ou 10 %, l'expansion à 1 jour est plus faible mais les résistances sont moindres et stagnent entre 3 et 28 jours, probablement en raison de la formation observée de monosulfoaluminate, au détriment de l'ettringite. Pour une proportion supérieure à 13,5 %, l'anhydrite n'est pas consommée en 7 jours, ce qui garantit la stabilité de l'ettringite. En revanche, pour ces proportions, la réactivité des silicates est limitée durant le premier mois. D'autre part, une partie de l'anhydrite n'a toujours pas réagi, ce qui peut induire la formation tardive d'ettringite ou de gypse potentiellement expansifs.

Analyse semi-quantitative

Les analyses semi-quantitatives des différents mélanges à 1, 7 et 28 jours confirment que lorsque la proportion d'anhydrite augmente, les proportions d'amorphes et donc de CSH et de phases AFm (monosulfoaluminate et strätlingite) diminuent. Cependant, le ciment Portland (C_3S et C_2S) réagit moins lors de l'augmentation de la proportion de sulfate de calcium (tableau 42).

	6,5%				10%				13,5%				17%				20,5%			
	0 j	1 j	7 j	28 j	0 j	1 j	7 j	28 j	0 j	1 j	7 j	28 j	0 j	1 j	7 j	28 j	0 j	1 j	7 j	28 j
C_3S	28	23	15	6	28	23	14	8	28	22	15	10	28	20	20	14	28	19	18	19
C_2S	9	9	8	7	9	11	9	8	9	10	8	8	8	9	9	9	8	14	15	12
C_3A	3	3	2	1	3	3	2	2	3	3	2	2	3	2	2	2	3	2	1	2
C_4AF	5	5	4	2	5	5	3	3	5	5	5	5	5	5	5	6	5	6	5	6
C\$	8	1	1	1	11	2	1	1	14	3	2	1	17	2	3	2	20	7	4	5
$C_4A_3\$$	34	25	4	0	32	18	4	0	30	9	4	2	27	5	3	3	25	3	3	2
$C_6A\$_3H_{32}$	0	38	41	31	0	47	51	42	0	55	60	53	0	58	71	70	0	65	72	76
C_2ASH_8	0	0	13	31	0	0	15	24	0	0	11	20	0	0	3	9	0	0	0	0
C_4ASH_{12}	0	1	6	14	0	1	5	11	0	1	5	10	0	1	1	6	0	1	1	1
Eau libre	50	33	33	12	50	29	29	13	50	24	24	13	50	23	23	15	50	21	21	16
Inerte	12	10	10	14	11	10	11	12	11	9	9	11	10	9	7	9	10	7	8	6
Amorphe	0	1	12	29	0	2	6	26	0	8	3	15	0	17	1	5	0	4	2	6

Tableau 42. Analyses semi-quantitatives montrant l'impact de la proportion d'anhydrite dans le mélange à 40 %.

5.3. Conclusion

Dans ce chapitre, l'impact de la proportion d'anhydrite et de chaux a été étudié.

Durant tout le processus de durcissement, l'effet de la chaux sur les résistances et la stabilité dimensionnelle est considérable. Sans ajout de chaux, la montée en résistance est rapide (démoulage possible à 4 h), la résistance atteint 35 MPa à 1 jour et les variations dimensionnelles sont faibles. Durant les 7 premiers jours, l'hydratation de la ye'elimite s'accompagne de la formation de gibbsite et d'ettringite. Par la suite, l'hydratation de l'alite conduit à la formation de phases AFm (strätlingite. et monosulfoaluminate) qui sont observées à 28 jours d'hydratation.

La résistance en compression des mélanges contenant 0,5 % et 1 % de chaux est moindre à 1 jour (respectivement 30 et 20 MPa) et l'expansion respectivement de près de 400 et 700 $\mu\text{m/m}$. Ce faible pourcentage de chaux modifie significativement les flux de chaleur, ainsi que la quantité d'ettringite formée et de ye'elimite consommée au cours de l'hydratation.

Les mélanges contenant 2 % et 4 % de chaux présentent des résistances qui augmentent très fortement durant les premières heures (plus de 19 MPa en compression après 6 heures). Cette augmentation est accompagnée d'un très fort dégagement de chaleur et d'une expansion importante (banc de retrait). Cette phase du durcissement correspond à la réaction de la ye'elimite, qui conduit à la formation massive d'ettringite en présence de chaux. Très rapidement, la vitesse d'hydratation diminue, tandis que la formation de monosulfoaluminate dès 24 heures indique un manque de sulfate de calcium. La ye'elimite réagit alors selon la réaction en absence de chaux et de sulfate de calcium, conduisant à la formation de monosulfoaluminate et de gibbsite.

Ces travaux montrent donc que, même en très faible quantité, la présence de chaux, dans les mélanges de ciment Portland et sulfoalumineux contenant 40 % de ciment Portland modifie significativement les mécanismes réactionnels à court et à long terme (nature des hydrates, proportions, morphologie).

Cette chaux peut être apportée directement dans le mélange pour servir de levier en fonction des propriétés recherchées. Elle peut également provenir de la chaux libre contenue dans le ciment Portland utilisé (chapitre 4).

Le mélange de 40 % de ciment Portland, source de chaux (chaux libre et portlandite), avec du ciment sulfoalumineux, peut potentiellement contenir une très forte proportion de sulfate de calcium, réduisant ainsi l'impact environnemental et le coût de ce mélange. Cependant, le choix de la proportion d'anhydrite est complexe puisque l'ajout d'une trop forte quantité d'anhydrite peut induire une expansion importante, alors qu'une faible proportion provoque un accroissement lent des résistances au-delà de 3 jours. Cette stagnation est attribuée à la conversion d'une partie de l'ettringite formée durant les premiers jours et à la formation de monosulfoaluminate. L'utilisation de plus de 13,5 % d'anhydrite permet la

stabilisation de l'ettringite mais limite le taux de réaction du ciment Portland. De plus, de l'anhydrite et la ye'elinite n'ont pas totalement encore réagi après 28 jours d'hydratation. Ce phénomène peut être lié à l'importante quantité d'eau nécessaire à la formation d'ettringite, exigeant alors un rapport E/C supérieur à celui utilisé ici (0,5). La quantité importante d'ettringite alors formée pourrait également être problématique dans le cas d'une exposition au dioxyde de carbone.

L'utilisation de près de 13,5 % d'anhydrite permet une montée en résistance progressive, une expansion et un retrait modérés, ainsi qu'un faible impact des conditions de conservation sur les performances.

Le changement de la nature du sulfate de calcium (gypse ou hémihydrate) pourrait sensiblement modifier ces mécanismes. De plus, pour de faibles proportions de sulfate, la stabilité de l'ettringite à plus long terme pourrait être améliorée par l'ajout de carbonate de calcium (calcite) permettant la formation de monocarboaluminate et non de monosulfoaluminate.

La chaux et l'anhydrite sont donc deux paramètres clés dont les proportions permettent de moduler l'expansion ainsi que les résistances. Pour ces deux constituants, une variation de leur proportion peut induire un accroissement de l'expansion et des résistances au jeune âge. Un excès de ces constituants provoque cependant une expansion pouvant altérer les performances et nuire à la durabilité ainsi qu'un besoin supérieur en eau.

Conclusion et perspectives

Conclusion

Le ciment Portland est le liant assurant la cohésion du matériau de construction le plus universellement utilisé aujourd'hui : le béton. La combinaison de ce ciment avec des ajouts (laitiers, calcaire, fumée de silice, etc.), des granulats (sable, cailloux, filler, silice, calcaire, etc.), ainsi que des adjuvants (plastifiant, retardateur, etc), permet la réalisation de bétons dont les propriétés (ouvrabilité, résistance, durabilité) peuvent être ajustées selon les applications. Ce liant, au coût limité, présente cependant parfois quelques inconvénients, tels qu'une montée en résistance relativement lente durant les premières heures, un retrait important pouvant entraîner la formation de fissures, un pH élevé empêchant l'ajout de certaines fibres (fibre de verre), ainsi qu'une faible résistance aux acides. Les émissions de dioxyde de carbone engendrées par la fabrication de ce ciment sont en outre importantes.

Les ciments sulfoalumineux, dont la composition chimique est différente, peuvent constituer une alternative récente au ciment Portland. En effet, les points faibles du ciment Portland (émissions de CO₂, montée en résistance lente, etc.) constituent à l'inverse les points forts des ciments sulfoalumineux. Principalement utilisés en Chine, leur diversité (proportion de ye'elimite, constituants secondaires) et leurs propriétés différentes de celles du ciment Portland permettent la réalisation de liants innovants.

Les mélanges de ciments sulfoalumineux et de ciment Portland sont des liants hydrauliques offrant une diversité de propriétés remarquables, autres de celles du ciment Portland et du ciment sulfoalumineux employés seuls. Cependant, les mécanismes d'hydratation de ces mélanges sont complexes.

L'étude réalisée sur un clinker contenant majoritairement de la ye'elimite (65 %) et de la bélite (10 %) a permis l'examen de trois problématiques : l'impact du pourcentage de ciment Portland (i), de la composition du ciment Portland (ii) et de l'ajout d'anhydrite et de la chaux (iii).

- Teneur en ciment Portland

La modélisation thermodynamique confrontée à des essais sur trois formulations contenant 40 %, 70 % et 85 % de ciment Portland a permis d'étudier les mécanismes d'hydratation de ces liants. Dans un mélange contenant une forte proportion de ciment Portland (70 ou 85 %), les produits d'hydratation formés sont de même nature que dans un ciment Portland pur (CSH, portlandite, ettringite et phases AFm) mais leurs proportions sont différentes. Le ciment sulfoalumineux induit une augmentation de la proportion d'ettringite et de phases AFm, alors que la quantité de CSH et de portlandite diminue. Pour des mélanges contenant seulement 40 % de ciment

Portland, les hydrates formés sont plutôt similaires à ceux présents dans un ciment sulfoalumineux. Cependant, contrairement au ciment sulfoalumineux seul qui contient de l'ettringite, de la gibbsite et des phases AFm (strätlingite et potentiellement monosulfoaluminate), le ciment Portland déstabilise la gibbsite formée, ce qui induit une quantité supérieure de strätlingite. L'hydroxyde de calcium libéré durant l'hydratation du ciment Portland réagit également, augmentant la proportion de monosulfoaluminate.

La différence majeure entre les ciments sulfoalumineux ou Portland purs et les mélanges de ces deux ciments est donc qu'une partie importante des produits d'hydratation formés durant les premières heures ou jours d'hydratation (gibbsite et ettringite) est instable. La conversion des hydrates provoque alors des mécanismes d'hydratation complexes qui ont des conséquences sur les propriétés des liants. Une résistance mécanique faible à long terme ou une stagnation de plusieurs semaines est observée pour des mélanges contenant 40 % de ciment Portland et peu d'anhydrite, ainsi que pour un mélange contenant 70 % de ciment Portland. Dans ces mélanges, l'ettringite, hydrate peu dense ($1,9 \text{ cm}^3/\text{g}$) formé durant les premiers jours, est convertie en monosulfoaluminate, hydrate plus dense ($2,1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cette conversion pourrait induire des modifications de la microstructure responsables de la stagnation.

- Composition du ciment Portland

L'impact de la composition et de la finesse du ciment Portland sur les performances mécaniques d'un mélange contenant 15 % de ciment sulfoalumineux est conséquent, mais les variations observées sont du même ordre de grandeur que pour un ciment Portland seul. Ces fluctuations sont liées aux propriétés intrinsèques (finesse, composition, etc.) de chaque ciment. En revanche, pour le mélange contenant seulement 40 % de ciment Portland, la composition, peut avoir un impact déterminant sur les résistances mécaniques. En effet, il a été montré que la chaux libre du ciment Portland peut fortement modifier la vitesse de montée en résistance et les flux thermiques durant les premières heures. Les formulations sont donc robustes quelle que soit la composition du ciment Portland (CEM I) utilisé, à condition que le mélange contienne une proportion de chaux constante.

- Ajouts de chaux et d'anhydrite

L'ajout d'une proportion importante de chaux éteinte (2 % ou 4 %) permet d'accélérer la montée en résistance. La chaux a également un effet déterminant sur les flux de chaleur et la cinétique d'hydratation de la pâte au jeune âge. L'ajout de chaux consomme davantage de sulfate de calcium, ce qui favorise la formation de monosulfoaluminate à long terme.

Dans une certaine mesure, l'augmentation de la proportion d'anhydrite dans un mélange de ciments sulfoalumineux et Portland permet de diminuer le coût et

l'impact environnemental du mélange, mais aussi d'augmenter les résistances mécaniques. Une faible quantité d'anhydrite favorise la formation de monosulfoaluminate ainsi que la conversion de l'ettringite formée durant les premiers jours, alors que dans les mélanges contenant davantage d'anhydrite, l'expansion est importante mais le sulfate de calcium n'a pas totalement réagi après un mois d'hydratation.

Les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland présentent une difficulté liée à la présence de chaux induisant à court terme la formation d'ettringite en l'absence de gibbsite et à long terme celle de monosulfoaluminate. La formation du monosulfoaluminate peut être évitée si la proportion d'anhydrite est importante. Cependant, celle-ci entraîne une expansion conséquente ainsi que la formation d'ettringite (potentiellement expansive) au-delà des premiers jours d'hydratation. Ces réactions requièrent également une très grande quantité d'eau, c'est-à-dire un rapport E/C élevé limitant les résistances mécaniques.

Perspectives

L'hydratation et les propriétés des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland dépendent de nombreux paramètres tels que la composition des deux ciments (CEM I, CEM II, sulfoalumineux, sulfoalumineux bélitique), la nature et la quantité du sulfate de calcium, ainsi que la proportion de chaux et probablement les adjuvants. Cette interdépendance peut être un atout car tous ces paramètres peuvent être ajustés dans le but d'obtenir un large panel de propriétés (ouvrabilité, résistance, vitesse de prise et stabilité dimensionnelle) souhaitées pour une application visée. Toutefois, si le fait que l'ajout de 2 % de chaux puisse multiplier par 2 la résistance à 6 heures (alors que l'ajout de seulement 1 % divise par 2 la résistance à 1 jour) peut constituer un atout, le développement des bétons standardisés à base de ces mélanges est en revanche un réel challenge scientifique et industriel.

Concernant les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland étudiés, de nombreuses problématiques restent encore à approfondir. Parmi celles-ci :

- La microstructure

Les ciments sulfoalumineux présentent une microstructure différente de celle des ciments Portland (Bernardo *et al.*, 2006). Afin de compléter notre étude, la microstructure des mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland devrait être étudiée. Ces essais, combinés aux connaissances acquises sur la composition de ces mélanges, permettraient d'affiner l'explication des performances observées (résistance et stabilité dimensionnelle).

- La stabilité de l'ettringite

Afin d'éviter la conversion de l'ettringite pour de faibles proportions de sulfate de calcium, la stabilité de l'ettringite pourrait être renforcée par l'utilisation de calcaire. Le carbonate de calcium peut, en effet, être substitué au sulfate de calcium et former à long terme du monocarboaluminate et non du monosulfoaluminate, stabilisant ainsi l'ettringite. L'utilisation de calcite permettrait alors de stabiliser l'ettringite sans utiliser une quantité de sulfate de calcium trop importante.

- La formation d'hydrogrenat

L'étude de l'hydratation à plus de trois mois permettrait de déterminer les conditions (température, rapport E/C, etc.) et la cinétique de formation de l'hydrogrenat, qui est possible à partir de strätlingite, d'aluminate tricalcique, de brownmillerite ainsi que de ye'elimite en présence de chaux et/ou de bélite. La formation de cet hydrate après plusieurs mois d'hydratation pourrait influencer les performances des liants.

- L'utilisation d'adjuvants

Les bétons formulés avec des mélanges de ciment Portland et de ciment sulfoalumineux nécessitent l'utilisation d'adjuvants notamment afin d'ajuster la vitesse de prise ou la rhéologie. Comprendre le mode d'action des adjuvants sur les mélanges de ces deux ciments permettrait par exemple d'accélérer ou de retarder préférentiellement l'hydratation des aluminates ou des silicates.

- La durabilité

Enfin, les essais présentés se sont limités à l'hydratation et aux propriétés durant les trois premiers mois d'hydratation. Les essais de perméabilité ont cependant montré que selon le pourcentage de ciment Portland, la perméabilité et la résistance à la température sont différentes. Les performances des mélanges devraient être mesurées à plus long terme et la durabilité des différents mélanges testés devrait aussi être évaluée vis-à-vis des environnements auxquels les bétons peuvent être soumis : carbonatation (notamment de l'ettringite), attaque sulfatique, gel-dégel, protection des armatures, etc. Les nombreuses combinaisons possibles de mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland, la diversité des milieux de conservation, ainsi que la durée nécessaire des observations (plusieurs années) sont autant d'obstacles au développement de la pleine utilisation de ces matériaux.

Les mélanges de ciments sulfoalumineux et Portland sont donc des liants hydrauliques innovants aux propriétés remarquables, dont l'étude mérite d'être approfondie.

Annexes

Annexe 1 : Notations

En notation cimentaire, les oxydes sont représentés par les caractères suivants (tableau 43):

Oxydes	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	F ₂ O ₃	CO ₂	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O
Notation cimentaire	C	S	A	\$	F	Č	M	T	N	K	H

Tableau 43. Notation cimentaire des oxydes

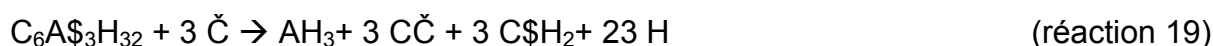
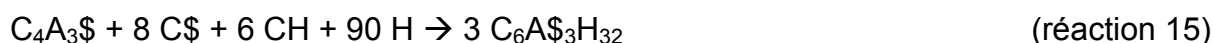
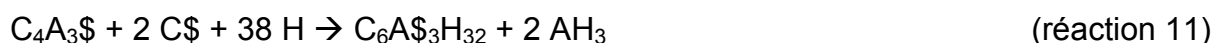
Les composés présents dans le clinker sulfoalumineux ou Portland, les ajouts et les hydrates, sont les suivants (tableau 44) :

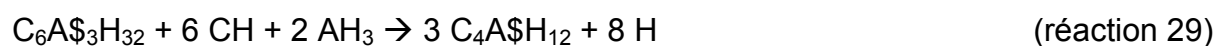
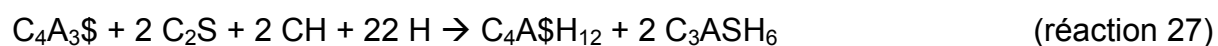
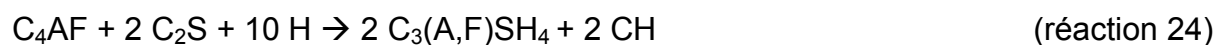
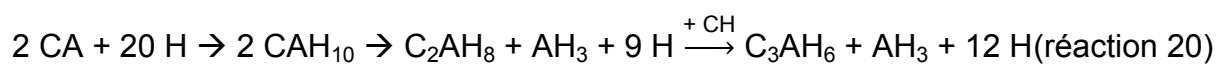
	Composés	Notation cimentaire
Clinker	Alite	C ₃ S
	Bélite	C ₂ S
	Tricalcium aluminate	C ₃ A
	Brownmillerite	C ₄ AF
	Ye'elimite	C ₄ A ₃ \$
	Mayenite	C ₁₂ A ₇
	Arcanite	K\$
	Périclase	M
	Quartz	S
	Pérovskite	CT
	Chaux	C
	Fluorellestadite	C ₁₀ S ₃ \$ ₃ f ₂
Ajouts	Gypse	C\$H ₂
	Anhydrite	C\$
	Hémihydrate	C\$H _{0,5}
	Dolomite	CMČ ₂
	Calcite	CČ
	Métakaolin	AS ₂
Hydrates	Ettringite	C ₆ A\$ ₃ H ₃₂
	Monosulfoaluminate	C ₄ A\$H ₁₂
	Monocarboaluminate	C ₄ AČH ₁₂
	Hemicarboaluminate	C ₃ A ½ČH ½CČ H ₁₃
	Gibbsite	AH ₃
	Portlandite	CH
	Strätlingite	C ₂ ASH ₈
	Katoite	C ₃ AH ₆
	Hydrogrenat	C ₃ AS _x H _{6-2x}

Tableau 44. Noms et notations des composés

Annexe 2 : Réactions

Les réactions présentées dans le manuscrit sont listées ci-dessous :





Annexe 3 : Composition des ciments K et L

La masse volumique, la surface Blaine (tableau 45), l'analyse de fluorescence X (tableau 46) et l'affinement Rietveld (tableau 47) des ciments K et L sont présentés ci-dessous :

Matériau	CEM I 52,5 N	CEM II B 32,5 N LL
Nomenclature	K	M
Masse volumique	3,14	3,01
Surface Blaine	4710	4800

Tableau 45. Masse volumique (g/cm³) et surface Blaine (cm²/g) des deux liants

Ciment	Chaux libre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Perte à 950 °C
K	2	19,7	4,8	3,2	63	0,7	3,2	0,7	0,3	0,27	2,5
L	0,5	15,4	4,0	1,8	62	0,80	2,8	0,9	0,06	0,12	11,7

Tableau 46. Composition chimique obtenue par analyse de fluorescence X et extraction à l'éthylène glycol (en pourcentage massique)

Ciment	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Gypse	Bassanite	Calcite	Portlandite
K	56	17	10	8	1	3	3	2
L	48	7	9	3	3	1	28	

Tableau 47. Composition minéralogique obtenue par affinement Rietveld (en pourcentage massique)

Annexe 4 : Structures utilisées

Notation	Fiche ICSD	Référence	a	b	c	Groupe		
M3-C ₃ S	94742	De La Torre <i>et al.</i> , 2002	33,1	7,0	18,5	94,1	90	36
-C ₂ S	79550	Tsurumi <i>et al.</i> , 1994	5,5	6,8	9,3	94,2	90	14
C ₃ A	1841	Mondal et Jeffery, 1975	15,3	15,3	15,3	90,0	90	205
C ₄ AF	9197	Colville et Geller, 1971	5,6	14,6	5,4	90,0	90	46
o-C ₄ A ₃ \$	80361	Calos <i>et al.</i> , 1995	13,0	13,0	9,2	90,0	90	27
C ₁₂ A ₇		Christensen <i>et al.</i> , 1987	12,0	12,0	12,0	90,0	90	220
K\$	2827	McGinnety	7,5	5,8	10,1	90,0	90	62
C\$H _{0,5}	380286	Bezou <i>et al.</i> , 1995	12,0	6,9	12,7	90,3	90	5
CS	16382	Kirfel et Will, 1980	7,0	6,2	7,0	90,0	90	63
CSH ₂	92569	Schofield <i>et al.</i> , 1996.	5,7	15,1	6,5	118,5	90	15
C	75785		4,8	4,8	4,8	90,0	90	225
CČ	79673	Wartchow, 1989	5,0	5,0	17,1	90,0	120	167
CMČ	31335	Effenberger <i>et al.</i> , 1983	4,8	4,8	16,0	90,0	120	148
CT	62149	Sasaki <i>et al.</i> , 1987	5,4	5,4	7,6	90,0	90	62
C ₃ FT	203100	Rodríguez-Carvajal <i>et al.</i> , 1989	11,2	5,5	5,4	90,0	90	26
M	104844	Taylor, 1973	4,2	4,2	4,2	90,0	90	225
S	200721	Jorgensen, 1978	4,9	4,9	5,4	90,0	120	152
C ₁₀ S ₃ \$ ₃ f ₂	97203	Pajares <i>et al.</i> , 2002	9,4	9,4	6,9	90,0	120	176
C ₆ A\$ ₃ H ₃₂	155395	Goetz-Neunhoeffer et Neubauer, 2006	11,2	11,2	21,5	90,0	120	159
C ₄ A\$H ₁₂	100138	Allmann, 1977	5,8	5,8	26,8	90,0	120	148
C ₂ ASH ₈	69413	Rinaldi <i>et al.</i> , 1990	5,7	5,7	37,8	90,0	120	166
C ₃ AH ₆	94630	Lager <i>et al.</i> , 1987	12,6	12,6	12,6	90,0	90	230
CH	15471	Petch, 1961	3,6	3,6	4,9	90,0	120	164

Tableau 48. Structures utilisées pour l'affinement Rietveld ($\alpha=90^\circ$ pour toutes les structures)

Annexe 5 : Détermination de la proportion d'amorphe

La quantité d'amorphe est déterminée à partir de l'affinement Rietveld du mélange d'un étalon (10 % ou 20 % fluorure de calcium, CaF_2) et de l'échantillon à analyser. Pour comparaison, la méthode du facteur G peut également être utilisée.

Étalon (10 ou 20 % CaF_2)

Un premier diffractogramme ainsi qu'un affinement Rietveld sont effectués sans étalon. Ces essais sont utilisés pour déterminer les facteurs d'échelle des différents composés qui sont fixés pour la suite des analyses. Ensuite, un second diffractogramme avec étalon est traité par analyse Rietveld en affinant uniquement le facteur d'échelle de l'étalon (Aranda et *al.*, 2012).

L'utilisation d'un étalon interne (20 % de CaF_2) indique la présence de 3 et - 2 % d'amorphe respectivement dans le ciment Portland (tableau 49) et le clinker sulfoalumineux (tableau 50). Ces valeurs sont très faibles (3 %) ou incohérentes (- 2 %). Pour 10 % d'étalon, la quantité d'amorphe est de 12 % (CEM I) et de 15 % (clinker sulfoalumineux).

	Sans étalon	10 % CaF_2	20 % CaF_2
C_3S	60	53	58
C_3A	6	5	6
C_2S	15	13	15
Brownmillerite	10	9	10
Gypse	4	4	4
Bassanite	2	1	2
Périclase	2	2	2
Amorphe		12	3

Tableau 49. Composition du ciment F sans et avec ajout d'étalon

	Sans étalon	10 % CaF_2	20 % CaF_2
Ye'elinite	64	54	65
Larnite	10	9	11
Anhydrite	3	3	4
Mayenite	2	2	2
Périclase	5	5	5
Fluorellestadite	12	10	12
C_3FT	3	3	3
Amorphe	/	15	-2

Tableau 50. Composition du clinker sulfoalumineux déterminée sans étalon et avec 10 % ou 20 % de CaF_2

Bien que certains auteurs aient mesurés des quantités d'amorphe très faibles dans un ciment ($3,3 \pm 3,9$ %), 12 et 15 % sont des quantités logiques et conformes à une

partie de la littérature. La fraction amorphe dans le clinker ou le ciment peut correspondre à des cristaux dont la proportion est trop faible (moins de 1 %) pour être détectée, comme c'est le cas pour la chaux libre ou les sulfates alcalins (Na_2SO_4 et parfois K_2SO_4). Les défauts cristallins notamment liés aux impuretés peuvent également amorphiser une partie des cristaux. Dans les ciments anhydres, lorsque les proportions massiques d'oxyde déterminées par fluorescence X et par diffraction sont semblables, la quantité d'amorphe est considérée comme négligeable. Il est alors estimé que l'amorphe a la même composition que le ciment, c'est-à-dire que chaque constituant n'est pas entièrement cristallisé.

Méthode du facteur G

Pour la méthode du facteur G, un diffractogramme de l'étalon seul est effectué. Le facteur d'échelle du CaF_2 seul permet de calculer le facteur G (équation 18) qui est un paramètre lié au diffractomètre (intensité du tube, fentes, etc.). Cette méthode est connue depuis plusieurs années (O'Connor et Raven, 1988) mais n'est utilisée pour l'étude des ciments que depuis 2002 (Suherman et *al.*, 2002). Le facteur G correspond au facteur d'échelle (S_{CaF_2}) multiplié par la masse volumique de l'étalon (ρ_{CaF_2}), par le volume de la maille au carré ($V_{\text{CaF}_2}^2$) et par le coefficient d'atténuation linéaire de l'étalon ($\mu_{\text{CaF}_2}^*$). Ce résultat est divisé par la proportion massique d'étalon C_{CaF_2} (ici 100 %) :

$$G = S_{\text{CaF}_2} \times \frac{\rho_{\text{CaF}_2} V_{\text{CaF}_2}^2 \mu_{\text{CaF}_2}^*}{C_{\text{CaF}_2}} \quad (\text{équation 18})$$

Ce facteur G permet ensuite de déterminer (équation 19) la proportion massique d'un composé noté j dans le ciment (C_j). Elle correspond au facteur d'échelle trouvé lors de l'affinement Rietveld pour le composé j, multiplié par la masse volumique de j (ρ_j), par le volume de la maille au carré (V_j^2) et par le coefficient d'atténuation linéaire de l'échantillon. Ce résultat est divisé par le facteur G.

$$C_j = S_j \times \frac{\rho_j V_j^2 \mu_j^*}{G} \quad (\text{équation 19})$$

La différence entre 100 % et la somme de la proportion de chaque phase correspond à la fraction amorphe du ciment. Pour le ciment F (tableau 51), la proportion d'amorphe déterminé par la méthode du G facteur est de 11 %.

	Sans étalon	Facteur G
C ₃ S	60	54
C ₃ A	6	5
C ₂ S	15	13
Brownmillerite	10	9
Gypse	4	4
Bassanite	2	1
Périclase	2	2
Amorphe	/	11

Tableau 51. Composition du ciment Portland déterminée avec le calcul du facteur G

Selon cette méthode, le clinker sulfoalumineux contiendrait 15 % d'amorphe (tableau 52).

	Sans étalon	Facteur G
Ye'elinite	64	54
Larnite	10	9
anhydrite	3	3
Mayenite	2	2
Périclase	5	4
Fluorellestadite	12	10
C ₃ FT-CT	3	3
Amorphe	/	15

Tableau 52. Composition du clinker sulfoalumineux déterminée avec le calcul du facteur G

La méthode du facteur G confirme les valeurs déterminées par le mélange avec 10 % de CaF₂ (15 % et 11 %). L'utilisation de 20 % de CaF₂ sous-estime donc la proportion d'amorphe de 12 %. Des essais sur des échantillons hydratés pendant 28 jours ont également montré une sous-estimation similaire (8-13 %).

Au lieu d'utiliser 20 % d'étalon pour l'analyse des pâtes hydratées (annexe 6), il aurait été préférable d'utiliser un mélange avec seulement 10 % de CaF₂ ou la méthode du facteur G. Cette dernière présente également l'avantage de limiter le nombre de manipulations car il n'y a pas à effectuer de mélange de la pâte avec le CaF₂.

Et bien même la quantité d'amorphe a été sous-estimée de 12 %, l'utilisation de 20 % de CaF₂ pour l'ensemble des échantillons étudiés durant la thèse permet de les comparer entre eux. Le protocole utilisé ne permet pas une analyse quantitative mais semi-quantitative durant l'hydratation.

Annexe 6 : Analyse semi-quantitative

La composition de la pâte au cours de l'hydratation est représentée ci-dessous :

Ciment anhydre + hydrates cristallisés et amorphes = proportion de solide = 100 g + eau liée	Eau « libre » = 50 g - eau liée
---	------------------------------------

Trois étapes permettent une analyse semi-quantitative de la composition :

1-Calcul du pourcentage d'eau libre

Le schéma présenté précédemment illustre l'équation suivante (équation 20) :

$$\text{Masse}_{\text{solide à t}} + \text{Masse}_{\text{solide à t } 0} + \text{Masse}_{\text{eau liée}} \quad (\text{équation 20})$$

La proportion d'eau liée dans la pâte est déduite du pourcentage de perte de masse de la fraction solide analysée en ATG entre 90 et 550 °C (équation 21) :

$$\text{Masse}_{\text{solide à t}} + 100 + \text{Masse}_{\text{solide à t}} \times \% \text{ perte}_{\text{entre 90 et 550 } ^\circ\text{C}} \quad (\text{équation 21})$$

On a par conséquent :

Ciment anhydre + hydrates cristallisés et amorphes : $\text{Masse}_{\text{solide à t}} \times \frac{100}{1 - \% \text{ Perte}_{\text{entre 90 et 500}^\circ\text{C}}}$	Eau « libre » = $150 - \frac{100}{1 - \% \text{ Perte}_{\text{de 90 et 550}^\circ\text{C}}}$
---	---

2-Calcul du pourcentage d'amorphe

Il faut ensuite déterminer le pourcentage d'amorphe dans la portion solide de la pâte. L'ajout d'un étalon (CaF_2) permet d'estimer cette quantité d'amorphe (équation 22). Par définition, la proportion de CaF_2 ajoutée (20 %) à la pâte (80 %) est égale au pourcentage de CaF_2 mesuré par DRX divisé par la proportion de solide diffractant (proportion de CaF_2 + proportion de solide cristallisé) :

$$\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré} = \frac{\% \text{ CaF}_2}{\% \text{ CaF}_2 + \% \text{ Solide cristallisé}} = \frac{0,2}{0,2 + \% \text{ Solide cristallisé}} \quad (\text{équation 22})$$

Le pourcentage de solide cristallisé est donc (équation 23) :

$$\% \text{ Solide cristallisé} = \frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} - 0,2 \quad (\text{équation 23})$$

Or, la proportion de solide amorphe, de solide cristallisé et de CaF_2 représente 100 %, donc (équation 24) :

$$\begin{aligned} \% \text{ Solide amorphe} &= 1 - \% \text{ CaF}_2 - \% \text{ Solide cristallisé} . \\ &= 1 - 0,2 - \left(\frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} - 0,2 \right) \\ &= 1 - \frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} \end{aligned} \quad (\text{équation 24})$$

Ce pourcentage correspond à celui de la phase amorphe dans le mélange de la pâte (80 %) et du CaF_2 (20 %). Dans la pâte, le pourcentage d'amorphe (équation 25) est donc de :

$$\begin{aligned} \% \text{ Solide amorphe} &= \frac{\% \text{ Solide amorphe}}{\% \text{ Pâte dans le mélange avec le CaF}_2} \\ &= \frac{1}{0,8} \left(1 - \frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} \right) \end{aligned} \quad (\text{équation 25})$$

Cette formule est valable pour la mesure du pourcentage d'amorphe dans la partie solide de l'échantillon (De La Torre et *al.*, 2001). Il faut multiplier ce pourcentage par la masse de solide pour obtenir le pourcentage d'amorphe (équation 26) dans la pâte hydratée :

$$\text{Masse}_{\text{solide amorphe}} = \frac{1}{0,8} \left(1 - \frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} \right) \left(\frac{100}{1 - \% \text{ Perte}_{\text{entre 90 et 550}^\circ\text{C}}} \right) \quad (\text{équation 26})$$

Pour la proportion de solide cristallisé, on a également (équation 27) :

$$\text{Masse}_{\text{solide cristallisé}} = \frac{1}{0,8} \left(\frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} - 0,2 \right) \left(\frac{100}{1 - \% \text{ Perte}_{\text{entre 90 et 550}^\circ\text{C}}} \right) \quad (\text{équation 27})$$

3-Quantification des phases cristallisées

L'analyse Rietveld du diffractogramme obtenu par DRX fournit le pourcentage de chaque phase dans la partie cristallisée. Pour connaître la proportion de cette phase dans la pâte hydratée, il faut normaliser ce pourcentage vis-à-vis de la quantité de phase cristallisée dans le mélange.

Pour un composé noté X, à un instant t, le pourcentage de celui-ci (équation 28) est donc le suivant :

$$\text{Masse X}_{\text{à t}} = \% X_{\text{Rietveld à t}} \times \text{Masse}_{\text{solide cristallisée à t}} \quad (\text{équation 28})$$

D'où (équation 7) :

$\text{Masse X}_{\text{à t}} = \% X_{\text{Rietveld à t}} \times \frac{1}{0,8} \left(\frac{0,2}{\% \text{ CaF}_2 \text{ mesuré}} - 0,2 \right) \left(\frac{100}{1 - \% \text{ Perte}_{\text{entre 90 et 550}^\circ\text{C}}} \right)$

(équation 7)

Pour l'affinement Rietveld, le logiciel utilisé (TOPAS) permet de prendre en compte de nombreux paramètres fondamentaux lors de l'affinement. La démarche adaptée dans cette étude consiste à utiliser les structures décrites dans l'annexe 3 et à affiner les paramètres de mailles (a , b , c , α , et β) des composés anhydres sur les ciments anhydres.

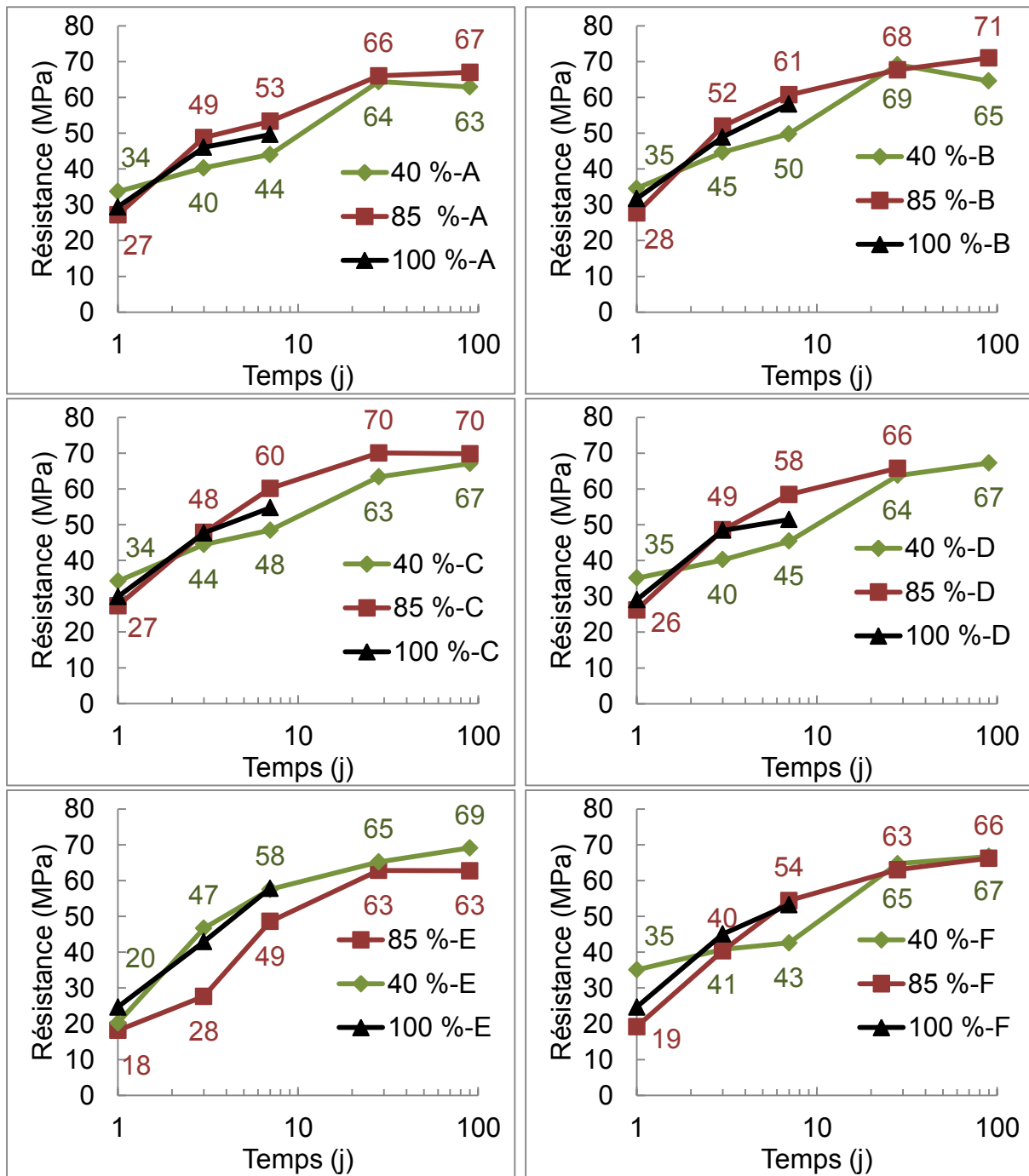
Remarque : il est supposé lors des analyses que l'alite est majoritairement présente sous forme du polymorphe M3 et la bélite sous la forme du polymorphe β . Il est également considéré que la ye'élite et le C_3A sont orthorhombiques. Il aurait été possible de déterminer la proportion des autres polymorphes en réalisant des dissolutions sélectives et des diffractogrammes acquis sur des durées plus longues.

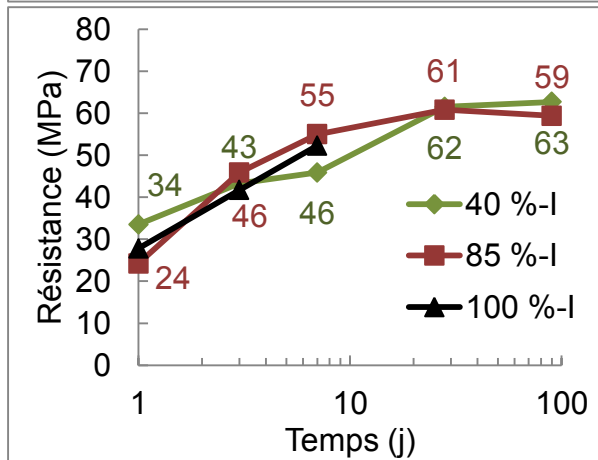
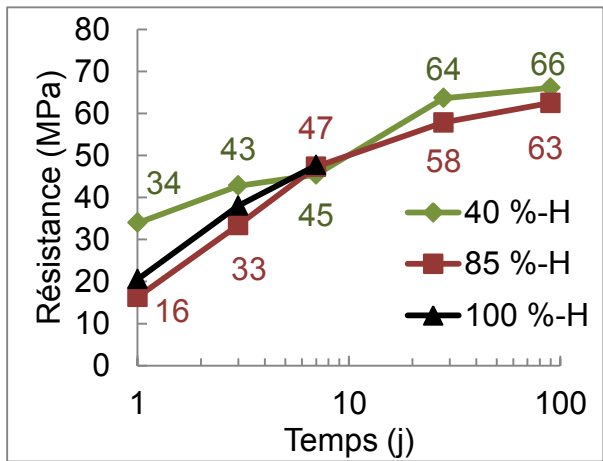
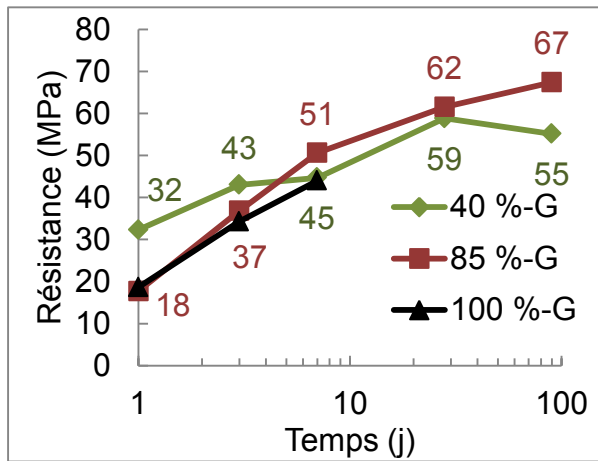
Lors de l'analyse des diffractogrammes des pâtes hydratées, seule la structure des hydrates est affinée. La taille des cristallites est cependant nécessairement supérieure à 30 nm. Si aucune limite n'est fixée, le logiciel peut réduire la taille à 10 ou 5 nm, élargissant ainsi la largeur des raies. Le logiciel peut ainsi quantifier une phase dans le bruit de fond du diffractogramme, alors que celle-ci n'est pas présente.

L'orientation préférentielle n'est utilisée que pour quelques diffractogrammes, notamment pour l'affinement de la portlandite. Aucune contrainte n'est appliquée. Le logiciel corrige cependant le déplacement de l'échantillon verticalement et horizontalement.

Annexe 7 : Résistance pour chaque ciment Portland

Ciment par ciment, les figures 150 présentent la montée en résistance des deux formulations contenant 40 % (vert) et 85 % (rouge) de ciment Portland. Excepté pour le ciment E, la formulation à 40 % est plus résistante à 1 jour mais moins résistante à 7 jours. Comparé au ciment Portland seul (100 %, en noir), l'ajout de 15 % de ciment sulfoalumineux (formulation à 85 %) modifie peu la résistance à 1, 3 et 7 jours.

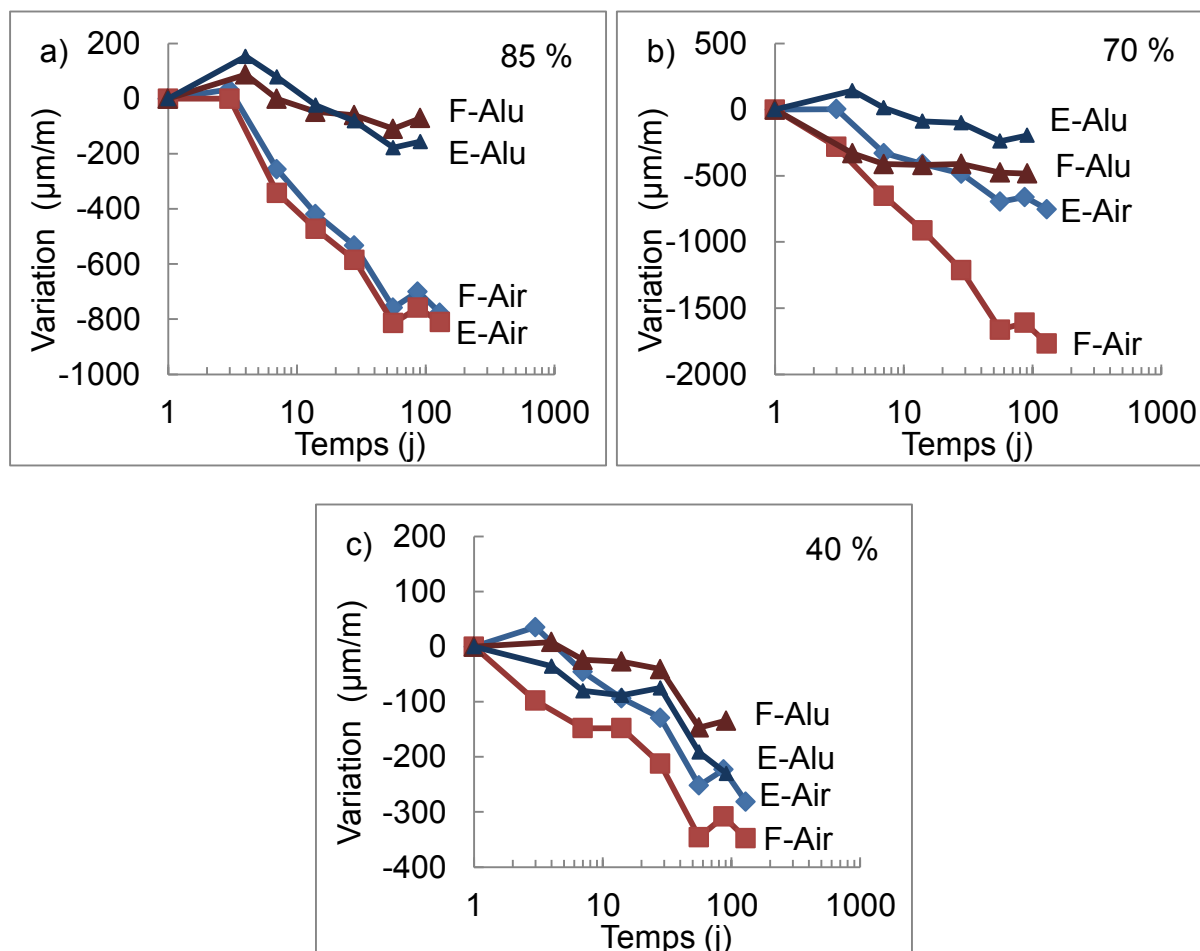




Figures 150. Résistance de chaque ciment

Annexe 8 : Conservation dans l'eau et à 50 % d'humidité relative

Les figures ci-dessous présentent la comparaison des variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'air (50 % d'humidité relative) ou emballées dans de l'aluminium pour les mélanges contenant 85 % (figure 151a), 70 % (figure 151b) et 40 % (figure 151c) de ciment Portland.



Figures 151. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'air (50 % d'humidité relative) ou emballées dans de l'aluminium

Références

- Ahmed, S. J., et Taylor, H. F. W. (1967). « Crystal Structures of the Lamellar Calcium Aluminate Hydrates ». *Nature*, 215, 622-623.
- Allmann, R. (1977). « Refinement of the hybrid layer structure $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 + \frac{1}{2} \text{SO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$ ». *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh*, 2, 423-432.
- Ambroise, J., Maximilien, S., et Pera, J. (1994). « Properties of Metakaolin blended cements ». *Advanced Cement Based Materials*, 1(4), 161-168.
- Andac, M., et Glasser, F. P. (1999). « Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement ». *Advances in Cement Research*, 11(1), 23-26.
- Aranda, M. A. G., De la Torre, Á. G., et León-Reina, L. (2012). « Rietveld Quantitative Phase Analysis of OPC Clinkers, Cements and Hydration Products ». *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 74(1), 169-209.
- Aspdin, J. (1824). « An improvement in the Mode of Producing an Artificial Stone ». British Patent n° 5022.
- Bentur, A., et Ish-Shalom, M. (1974). « Properties of type K expansive cement of pure components II. Proposed mechanism of ettringite formation and expansion in unrestrained paste of pure expansive component ». *Cement and Concrete Research*, 4(5), 709-721.
- Bentur, A., et Ish-Shalom, M. (1975). « Properties of type K expansive cement of pure components IV. hydration of mixtures of C_3S with pure expansive component ». *Cement and Concrete Research*, 5(6), 597-606.
- Berger, S. (2009). « Étude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc : de l'hydratation à la durabilité ». Thèse de doctorat, Université de Lille, Lille, France.
- Bernardo, G., Telesca, A., Valenti, G. L. (2006). « A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages ». *Cement and Concrete Research*, 36(6), 1042-1047.
- Bezou, C., Nonat, A., Mutin, J.-C., Christensen, A. N., et Lehmann, M. S. (1995). « Investigation of the Crystal Structure of $-\text{CaSO}_4$, $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, and $\text{CaSO}_4 \cdot 0.6\text{H}_2\text{O}$ by Powder Diffraction Methods ». *Journal of Solid State Chemistry*, 117(1), 165-176.
- Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., et Gaucher, E. C. (2010a). « Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases ». *Cement and Concrete Research*, 40(6), 851-866.

- Blanc, P., Bourbon, X., Lassin, A., et Gaucher, E. C. (2010b). « Chemical model for cement-based materials: Thermodynamic data assessment for phases other than C–S–H ». *Cement and Concrete Research*, 40(9), 1360–1374.
- Blanc, P., Lassin, A., et Piantone, P. (2007). « *Thermoddem a database devoted to waste minerals* ». BRGM, Orléans. <http://thermoddem.brgm.fr>
- Boumiz, A., Vernet, C., Cohen Tenoudji, F. (1996). « Mechanical properties of cement pastes and mortars at early ages: Evolution with time and degree of hydration ». *Advanced Cement Based Materials*, 3(3-4), 94-106.
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., et Thomas, J. J. (2011). « Mechanisms of cement hydration ». *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1208–1223.
- Calos, N. J., Kennard, C. H. L., Whittaker, A. K., et Davis, R. L. (1995). « Structure of calcium aluminate sulfate $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ ». *Journal of Solid State Chemistry*, 119(1), 1–7.
- Carcassès, M., Abbas, A., Ollivier, J.-P., et Verdier, J. (2002). « An optimised preconditioning procedure for gas permeability measurement ». *Materials and Structures*, 35(1), 22–27.
- Cau Dit Coumes, C., Courtois, S., Peysson, S., Ambroise, J., et Pera, J. (2009). « Calcium sulfoaluminate cement blended with OPC: A potential binder to encapsulate low-level radioactive slurries of complex chemistry ». *Cement and Concrete Research*, 39(9), 740–747.
- Chen, I. A., Hargis, C. W., et Juenger, M. C. G. (2012). « Understanding expansion in calcium sulfoaluminate–belite cements ». *Cement and Concrete Research*, 42(1), 51–60.
- Christensen, A. N., Sandström, M., Maartmann-Moe, K., Maberg, O., Scheie, A., et Louër, D. (1987). « Neutron Powder Diffraction Profile Refinement Studies on $\text{Ca}_{11.3}\text{Al}_{14}\text{O}_{32.3}$ and $\text{CaClO}(\text{D}_{0.88}\text{H}_{0.12})$ ». *Acta Chemica Scandinavica*, 41a, 110–112.
- Cody, A. M., Lee, H., Cody, R. D., et Spry, P. G. (2004). « The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ». *Cement and Concrete Research*, 34(5), 869–881.
- Cohen, M. (1983). « Theories of expansion in sulfoaluminate - type expansive cements: Schools of thought ». *Cement and Concrete Research*, 13(6), 809–818.
- Colleparidi, M. (2003). « A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete ». *Cement and Concrete Composites*, 25(4-5), 401–407.

- Colville, A. A., et Geller, S. (1971). « The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ ». *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 27(12), 2311-2315.
- Cyr, M., Lawrence, P., et Ringot, E. (2006). « Efficiency of mineral admixtures in mortars: Quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength ». *Cement and Concrete Research*, 36(2), 264-277.
- Damidot, D., et Glasser, F. P. (1993). « Thermodynamic investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at 25 °C and the influence of Na_2O ». *Cement and Concrete Research*, 23(1), 221-238.
- Damidot, D., Barnett, S.J., Glasser, F.P. et Macphee, D.E. (2004). « Investigation of the $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system at 25°C by thermodynamic calculation ». *Advances in cement. research*. 16(2), 69–76.
- Damidot, D., Lothenbach, B., Herfort, D., et Glasser, F. P. (2011). « Thermodynamics and cement science ». *Cement and Concrete Research*, 41(7), 679-695.
- Day, R. (1970). « Forget about joints...shrink craks...and shrinkage with shrink-comp cement ». *Popular science*, 1970, page 84.
- De La Torre, A. G., Bruque, S., et Aranda, M. A. G. (2001). « Rietveld quantitative amorphous content analysis ». *Journal of Applied Crystallography*, 34(2), 196-202.
- De La Torre, A. G., Bruque, S., Campo, J., et Aranda, M. A. G. (2002). « The superstructure of C_3S from synchrotron and neutron powder diffraction and its role in quantitative phase analyses ». *Cement and concrete research*, 32(9), 1347-1356.
- Desbois, T., Le Roy, R., Pavoine, A., Platret, G., Féraïlle-Fresnet, A., et Alaoui, A. (2010). « Effect of gypsum content on sulfoaluminate mortars stability ». *European journal of Environmental and Civil Engineering*, 14(5), 579-597.
- Dilnesa, B. Z. (2011). « Fe-containing hydrates and their fate during cement hydration: thermodynamic data and experimental study ». Thèse de doctorat, École polytechnique fédérale de Lausanne, Switzerland.
- Ding, J., Fu, Y., et Beaudoin, J. J. (1995). « Strätlingite formation in high alumina cement - silica fume systems: Significance of sodium ions ». *Cement and Concrete Research*, 25(6), 1311-1319.
- Ding, J., Fu, Y., et Beaudoint, J. J. (1996). « Effect of different inorganic salts/alkali on conversion-prevention in high alumina cement products ». *Advanced Cement Based Materials*, 4(2), 43-47.

- Effenberger, D. H., Kirfel, D. A., et Will, P. D. G. (1983). « Untersuchungen zur Elektronendichteverteilung im Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ». *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, 31(1-2), 151-164.
- « Expansive Cement Opens Era of New Concretes ». (1964). *Chemical & Engineering News*, 42(32), 38-40.
- Folliard, K. J., Ohta, M., Rathje, E., et Collins, P. (1994). « Influence of mineral admixtures on expansive cement mortars ». *Cement and Concrete Research*, 24(3), 424-432.
- François, M., Renaudin, G., et Evrard, O. (1998). « A Cementitious Compound with Composition $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ». *Acta Crystallographica Section C*, 54(9), 1214-1217.
- Fukuda, N. (1961). « On the Constitution of Sulfo-Aluminous Clinker ». *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 34, 138-139.
- Gartner, E. (2004). « Industrially interesting approaches to “low- CO_2 ” cements ». *Cement and Concrete Research*, 34(9), 1489-1498.
- Glasser, F. P., Kindness, A., et Stronach, S. A. (1999). « Stability and solubility relationships in AFm phases: Part I. Chloride, sulfate and hydroxide ». *Cement and Concrete Research*, 29(6), 861-866.
- Glasser, F. P., et Zhang, L. (2001). « High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate–belite compositions ». *Cement and Concrete Research*, 31(12), 1881-1886.
- Goetz-Neunhoeffer, F., et Neubauer, J. (2006). « Refined ettringite $(\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O})$ structure for quantitative X-ray diffraction analysis ». *Powder Diffraction*, 21(1), 4-11.
- Guirado, F., Gal, S., et Chinchón, S. (2000). « Quantitative Rietveld analysis of aluminous cement clinker phases ». *Cement and Concrete Research*, 30(7), 1023-1029.
- Halstead, P. E., et Moore, A. E. (1962). « The composition and crystallography of an anhydrous calcium aluminosulphate occurring in expanding cement ». *Journal of Applied Chemistry*, 12(9), 413-417.
- Hanic, F., Kaprálik, I., et Gabrisová, A. (1989). « Mechanism of hydration reactions in the system $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ -CS- CaO - H_2O referred to hydration of sulfoaluminate cements ». *Cement and Concrete Research*, 19(5), 671-682.
- Hannawayya, F. (1975). « X-ray diffraction studies of hydration reaction of cement components and sulfoaluminate ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) Part IA. Silicates mixed with different components ». *Materials Science and Engineering*, 17(1), 81-115.

- Hargis, C. W., Kirchheim, A. P., Monteiro, P. J. M., et Gartner, E. M. (2013). « Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite,) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide ». *Cement and Concrete Research*, 48, 105-115.
- Hartman, M. R., et Berliner, R. (2006). « Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques ». *Cement and Concrete Research*, 36(2), 364-370.
- Hawkins, P., Detwiler, R. J. et Tennis, P. (2003). « The use of limestone in Portland cement: a state-of-the-art review ». EB227, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, 44 pages.
- Hewlett, P. C. (1998). « Lea's chemistry of cement and concrete ». *Butterworth-Heinemann*. 1092 pages.
- Hummel, W., Berner, U., Curti, E., Pearson, F.J., et Thoenen T. (2002). « Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 ». Universal Publishers/uPUBLISH.com, USA, also published as Nagra Technical Report NTB 02-16, Wettingen, Switzerland.
- Ish-Shalom, M., et Bentur, A. (1974). « Properties of type K expansive cement of pure components I. Hydration of unrestrained paste of expansive component - Results ». *Cement and Concrete Research*, 4(4), 519-532.
- Jacques, D. (2009). « Benchmarking of the cement model and detrimental chemical reactions including temperature dependent parameters. Project near surface disposal of category A waste at Dessel ». NIRONDT 2008-24 E
- Janotka, I., Krajčí, L., Ray, A., et Mojumdar, S. (2003). « The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, 33(4), 489-497.
- Jorgensen, J. D. (1978). « Compression mechanisms in α -quartz structures— SiO_2 and GeO_2 ». *Journal of Applied Physics*, 49(11), 5473-5478.
- Juenger, M. C. G., Winnefeld, F., Provis, J. L., et Ideker, J. H. (2011). « Advances in alternative cementitious binders ». *Cement and Concrete Research*, 41(12), 1232-1243.
- Kameche, Z. E. A., Ghomari, F., Khelidj, A., et Choinska, M. (2012). « Étude expérimentale de la perméabilité du béton: Effet du degré de saturation et de la taille du corps d'épreuve ». AUGC 2012, Chambéry, France.
- Kaprálik, I., et Hanic, F. (1989). « Phase relations in the subsystem $\text{C}_4\text{A}_3\text{S-CSH}_2\text{-CH-H}_2\text{O}$ of the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CS-H}_2\text{O}$ referred to hydration of sulfoaluminate cement ». *Cement and Concrete Research*, 19(1), 89-102.

- Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, C., Georgali, B., et Alexandridou, C. (1995). « A study on the hydration products of a non-expansive sulfoaluminate cement ». *Cement and Concrete Research*, 25(8), 1726-1736.
- Kirfel, A., et Will, G. (1980). « Charge density in anhydrite, CaSO_4 , from X-ray and neutron diffraction measurements ». *Acta Crystallographica Section B*, 36(12), 2881-2890.
- Klein, A. (1966). « Expansive and shrinkage-compensated cements ». US Patent 3251701
- Klein, A., et Troxell, G. E. (1958). « Studies of calcium sulfoaluminate admixtures for expansive cements ». *Proceedings - American Society for Testing Materials*. 58, 986-1008.
- Kulik, D. A., Wagner, T., Dmytrieva, S. V., Kosakowski, G., Hingerl, F. F., Chudnenko, K. V., et Berner, U. R. (2013). « GEM-Selektor geochemical modeling package: revised algorithm and GEMS 3K numerical kernel for coupled simulation codes ». *Computational Geosciences*, 17(1), 1-24.
- Kuryatnyk, T., Chabannet, M., Ambroise, J., Pera, J. (2009). « Influence of Curing on the Properties of Calcium Sulfoaluminate ». *Cement Silicates industriels*. 74 (9-10), 281-288.
- Kwan, S., LaRosa, J., et Grutzeck, M. W. (1995). « ^{29}Si and ^{27}Al MASNMR Study of Stratlingite ». *Journal of the American Ceramic Society*, 78(7), 1921-1926.
- Lafuma, H. (1954). « Expansive cements ». *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry. London, UK: Cement and Concrete Association*, 581-596.
- Lager, G. A., Armbruster, T., et Faber, J. (1987). « Neutron and X-ray diffraction study of hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{O}_4\text{H}_4)_3$ ». *American Mineralogist*, 72(7-8), 756-765.
- Lan, W., et Glasser, F. P. (1996). « Hydration of calcium sulfoaluminate cements ». *Advances in Cement Research*, 8(31), 127-134.
- Lawrence, P., Cyr, M., et Ringot, E. (2005). « Mineral admixtures in mortars effect of type, amount and fineness of fine constituents on compressive strength ». *Cement and Concrete Research*, 35(6), 1092-1105.
- Le-Bihan, T., Georgin, J. F., Michel, M., Ambroise, J., et Morestin, F. (2012). « Measurements and modeling of cement base materials deformation at early age: The case of sulfo-aluminous cement ». *Cement and Concrete Research*, 42(8), 1055-1065.

- León-Reina, L., De la Torre, A. G., Porras-Vázquez, J. M., Cruz, M., Ordonez, L. M., Alcobé, X., Gispert-Guirado, F., Larrañaga-Varga, A., Paul, M., Fuellmann, T., Schmidt, R., et Aranda, M. a. G. (2009). « Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements ». *Journal of Applied Crystallography*, 42(5), 906-916.
- Lerch, W. (1946). « The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes ». *Proceedings - American Society for Testing Materials: Bull*, 12, 1-41.
- Loosveldt, H., Lafhaj, Z., et Skoczylas, F. (2002). « Experimental study of gas and liquid permeability of a mortar ». *Cement and Concrete Research*, 32(9), 1357-1363.
- Lossier, H. (1946). « Cements with controlled expansions and their applications to pre-stressed concrete ». *The Structural Engineer*, 24(10), 503-534.
- Lothenbach, B., et Winnefeld, F. (2006). « Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, 36(2), 209-226.
- Lothenbach, B., Le Saout, G., Gallucci, E., et Scrivener, K. (2008). « Influence of limestone on the hydration of Portland cements ». *Cement and Concrete Research*, 38(6), 848-860.
- Lothenbach, B. (2010). « Thermodynamic equilibrium calculations in cementitious systems ». *Materials and Structures*, 43(10), 1413-1433.
- Marchi, M., et Costa, U. (2011). « Influence of the Calcium Sulphate and W / C Ratio on the Hydration of Calcium Sulfoaluminate Cement ». *Proceedings of the 13th International Symposium on the Chemistry*. Madrid, Spain, p. 191.
- Matschei, T., Lothenbach, B., et Glasser, F. P. (2007a). « The AFm phase in Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, 37(2), 118-130.
- Matschei, T., Lothenbach, B., et Glasser, F. P. (2007b). « The role of calcium carbonate in cement hydration ». *Cement and Concrete Research*, 37(4), 551-558.
- Matschei, T., Lothenbach, B., et Glasser, F. P. (2007c). « Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaSO}_4-\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ». *Cement and Concrete Research*, 37(10), 1379-1410.
- Mehta, P. K. (1973a). « Effect of Lime on Hydration of Pastes Containing Gypsum and Calcium Aluminates or Calcium Sulfoaluminate ». *Journal of the American Ceramic Society*, 56(6), 315-319.
- Mehta, P.K. (1973b). « Mechanism of expansion associated with ettringite formation ». *Cement and Concrete Research*, 3(1), 1-6.

- Michel, M., Georgin, J.-F., Ambroise, J., et Péra, J. (2011). « The influence of gypsum ratio on the mechanical performance of slag cement accelerated by calcium sulfoaluminate cement ». *Construction and Building Materials*, 25(3), 1298-1304.
- Midgley, H. G., et Bhaskara Rao, P. (1978). « Formation of stratlingite, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, in relation to the hydration of high alumina cement ». *Cement and Concrete Research*, 8(2), 169-172.
- Mondal, P., et Jeffery, J. W. (1975). « The crystal structure of tricalcium aluminate, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ». *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 31(3), 689-697.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Rose, J., Ulrich, A., Figi, R., et Kretzschmar, R. (2008). « Solubility of Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Fe}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) ». *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(1), 1-18.
- Möschner, G., Lothenbach, B., Winnefeld, F., Ulrich, A., Figi, R., et Kretzschmar, R. (2009). « Solid solution between Al-ettringite and Fe-ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) ». *Cement and Concrete Research*, 39(6), 482-489.
- Nagataki, S., et Gomi, H. (1998). « Expansive admixtures (mainly ettringite) ». *Cement and Concrete Composites*, 20(2-3), 163-170.
- O'Connor, B. H., et Raven, M. D. (1988). « Application of the Rietveld Refinement Procedure in Assaying Powdered Mixtures ». *Powder Diffraction*, 3(1), 2-6.
- Odler, I., et Colán-Subauste, J. (1999). « Investigations on cement expansion associated with ettringite formation ». *Cement and Concrete Research*, 29(5), 731-735.
- Odler, I. (2000). « Special inorganic cements ». *Taylor & Francis Group*, 394 pages.
- Ogawa, K., et Roy, D. M. (1981). « $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration ettringite formation, and its expansion mechanism: I. expansion; Ettringite stability ». *Cement and Concrete Research*, 11(5-6), 741-750.
- Ogawa, K., et Roy, D. M. (1982a). « $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: II. Microstructural observation of expansion ». *Cement and Concrete Research*, 12(1), 101-109.
- Ogawa, K., et Roy, D. M. (1982b). « $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism: III. Effect of CaO , NaOH and NaCl ; conclusions ». *Cement and Concrete Research*, 12(2), 247-256.
- Pajares, I., De la Torre, Á. G., Martínez-Ramírez, S., Puertas, F., Blanco-Varela, M.-T., et Aranda, M. A. G. (2002). « Quantitative analysis of mineralized white

- Portland clinkers: The structure of Fluorellestadite ». *Powder Diffraction*, 17(4), 281-286.
- Pardo, N., Moya, J. A., et Mercier, A. (2011). « Prospective on the energy efficiency and CO₂ emissions in the EU cement industry ». *Energy*, 36(5), 3244-3254.
- Paul, M., et Glasser, F. P. (2000). « Impact of prolonged warm (85°C) moist cure on Portland cement paste ». *Cement and Concrete Research*, 30(12), 1869-1877.
- Pelletier, L., Winnefeld, F., et Lothenbach, B. (2010). « The ternary system Portland cement–calcium sulfoaluminate clinker–anhydrite: Hydration mechanism and mortar properties ». *Cement and Concrete Composites*, 32(7), 497-507.
- Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., Saout, G. L., Müller, C. J., et Famy, C. (2011). « Influence of the calcium sulphate source on the hydration mechanism of Portland cement–calcium sulfoaluminate clinker–calcium sulphate binders ». *Cement and Concrete Composites*, 33(5), 551-561.
- Pelletier-Chaignat, L., Winnefeld, F., Lothenbach, B., et Müller, C. J. (2012). « Beneficial use of limestone filler with calcium sulfoaluminate cement ». *Construction and Building Materials*, 26(1), 619-627.
- Péra, J., et Ambroise, J. (2004). « New applications of calcium sulfoaluminate cement ». *Cement and Concrete Research*, 34(4), 671-676.
- Péra, J., Husson, S., et Guilhot, B. (1999). « Influence of finely ground limestone on cement hydration ». *Cement and Concrete Composites*, 21(2), 99-105.
- Petch, H. E. (1961). « The hydrogen positions in portlandite, Ca(OH)₂, as indicated by the electron distribution ». *Acta Crystallographica*, 14(9), 950-957.
- Peysson, S., Péra, J., et Chabannet, M. (2005). « Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement ». *Cement and Concrete Research*, 35(12), 2261-2270.
- Poellmann, H., Kuzel, H.-J., et Wenda, R. (1990). « Solid solution of ettringites part I: incorporation of OH⁻ and CO₃²⁻ in 3CaO.Al₂O₃.32H₂O ». *Cement and Concrete Research*, 20(6), 941-947.
- Puertas, F., Blanco-Varela, M. T., Palomo, A., et Vázquez, T. (1997). « Behaviour of a new white cement fabricated with raw materials containing CaF₂ and CaSO₄.2H₂O. Part 1: Hydration process ». *ZKG international*, 50(4), 232-239.
- Quillin, K. (2007). « *Calcium Sulfoaluminate Cements: Reduced CO₂, Concrete Properties and Applications* ». Taylor & Francis Group. 79 pages.

- Rawal, A., Smith, B. J., Athens, G. L., Edwards, C. L., Roberts, L., Gupta, V., et Chmelka, B. F. (2010). « Molecular Silicate and Aluminate Species in Anhydrous and Hydrated Cements ». *Journal of the American Chemical Society*, 132(21), 7321-7337.
- Renaudin, R. (1998). « Étude d'un hydroxyde simple d'aluminium : La bayerite II/ Étude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFM (Aluminates Tétracalciques Hydrates) ». Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy, France.
- Rietveld, H. M. (1969). « A profile refinement method for nuclear and magnetic structures ». *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Rinaldi, R., Sacerdoti, M., et Passaglia, E. (1990). « Straetlingite; crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite ». *European journal of Mineralogy*, 2(6), 841-849.
- Rodríguez-Carvajal, J., Vallet-Regí, M., et Calbet, J. M. G. (1989). « Perovskite threefold superlattices: A structure determination of the $A_3M_3O_8$ phase ». *Materials Research Bulletin*, 24(4), 423-430.
- Rothstein, D., Thomas, J. J., Christensen, B. J., et Jennings, H. M. (2002). « Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time ». *Cement and Concrete Research*, 32(10), 1663-1671.
- Runčevski, T., Dinnebier, R. E., Magdysyuk, O. V., et Pöllmann, H. (2012). « Crystal structures of calcium hemicarboaluminate and carbonated calcium hemicarboaluminate from synchrotron powder diffraction data ». *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 68(5), 493-500.
- Sahu, S., Havlica, J., Tomková, V., et Majling, J. (1991). « Hydration behaviour of sulfoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates ». *Thermochimica Acta*, 175(1), 45-52.
- Sasaki, S., Prewitt, C. T., Bass, J. D., et Schulze, W. A. (1987). « Orthorhombic perovskite $CaTiO_3$ and $CdTiO_3$: structure and space group ». *Acta Crystallographica Section C*, 43(9), 1668-1674.
- Schofield, P. F., Knight, K. S., et Stretton, I. C. (1996). « Thermal expansion of gypsum investigated by neutron powder diffraction ». *American Mineralogist*, 81(7-8), 847-851.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D., et Yang, R. (1999). « Calcium sulfoaluminate cements - Low-energy cements, special cements or what? ». *Advances in Cement Research*, 11(1), 3-13.

- Sherman, N., Beretka, J., Santoro, L., et Valenti, G. L. (1995). « Long-term behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfosilicate ». *Cement and Concrete Research*, 25(1), 113-126.
- Shi, C., Jiménez, A. F., et Palomo, A. (2011). « New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement ». *Cement and Concrete Research*, 41(7), 750-763.
- Suherman, P. M., van Riessen, A., O'Connor, B., Li, D., Bolton, D., et Fairhurst, H. (2002). « Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker ». *Powder Diffraction*, 17(3), 178-185.
- Sui, T., et Yao, Y. (2003). « Recent progress in special cements in china » *Proceedings of the 11th International Symposium on the Chemistry*. Durban, South Africa , vol. 4, pp. 2028–2032
- Taylor, H. F. W. (1973). « Crystal structures of double hydroxide minerals ». *Mineral Magazine*, 39, 377-389.
- Taylor, H. F. W. (1997). « Cement chemistry ». *Thomas Telford*, 414 pages.
- Thoenen, T., Kulik, D. (2003). « Nagra/PSI chemical thermodynamic database 01/01 for the GEM-Selektor (V.2-PSI) geochemical modeling code ». PSI, Villigen; available at <http://les.web.psi.ch/Software/GEMSPSI/doc/pdf/TM-44-03-04-web.pdf>.
- Tsurumi, T., Hirano, Y., Kato, H., Kamiya, T., et Daimon, M. (1994). « Crystal structure and hydration of belite ». *Ceramic Transactions*, 40, 19-25.
- Valenti, G. L., Marroccoli, M., Pace, M. L., et Telesca, A. (2012). « Discussion of the paper “Understanding expansion in calcium sulfoaluminate–belite cements” by I.A. Chen et al., Cem. Concr. Res. 42 (2012) 51–60 ». *Cement and Concrete Research*, 42(11), 1555-1559.
- Wang, J. (2010). « Hydration mechanism of cements based on low-CO₂ clinkers containing belite, ye'elimite and calcium alumino-ferrite ». Thèse de doctorat, Université Lille, Lille, France.
- Whitfield, P. S., et Mitchell, L. D. (2003). « Quantitative Rietveld analysis of the amorphous content in cements and clinkers ». *Journal of Materials Science*, 38(21), 4415-4421.
- Winnefeld, F., et Barlag, S. (2010a). « Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 101(3), 949-957.

- Winnefeld, F., et Lothenbach, B. (2010b). « Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling ». *Cement and Concrete Research*, 40(8), 1239-1247.
- Zhang, L. (2000). « Microstructure and Performance of Calcium Sulfoaluminate Cements ». Thèse de doctorat, University of Aberdeen, Scotland, UK.
- Zhang, L., Su, M., et Wang, Y. (1999). « Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China ». *Advances in cement research*, 11(1), 15-21.
- Zhang, J., Klasky, M., et Letellier, B. C. (2009). « The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions ». *Journal of Nuclear Materials*, 384(2), 175-189.
- Zhou, Q., et Glasser, F. P. (2000). « Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite ». *Advances in Cement Research*, 12(3), 131-136.
- Zhou, Q., et Glasser, F. P. (2001). « Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C ». *Cement and concrete research*, 31(9), 1333-1339.

Table des figures

Figures 1. Exemples d'ouvrages en béton	8
Figure 2. Cimenterie de Calusco d'Adda, Italie. Italcementi Group	10
Figure 3. Type de ciment Portland consommé en Europe depuis 2000 (en pourcent), Cembureau publication, Cements for a low-carbon Europe, January 2013	12
Figure 4. Flux de chaleur (mW/g) typique d'un ciment Portland en fonction du temps en heures (Bullard et al., 2011)	15
Figures 5. Effet (Lawrence et al., 2005) du taux de remplacement du ciment par des ajouts (FAC et FAA : cendre volante, Q24 : quartz, L19 : calcaire) sur la résistance en compression à 1 jour (à gauche) et à 180 jours (à droite)	18
Figure 6. Les différents retraits (FEBELCEM 2003 ABC du béton durci)	19
Figure 7. Concentration, en ppm, du dioxyde de carbone dans l'atmosphère de 1750 à 2000 (Shi et al., 2011).....	21
Figure 8. Utilisation en 1964 de ciment de type K.....	23
Figures 9. Images de l'article présentant le ciment ChemComp.....	23
Figure 10. Rapport E/C requis (CWD) pour l'hydratation d'un ciment sulfoalumineux (Glasser et Zhang, 2001) en fonction du pourcentage de gypse (gypsum added, weight %)......	33
Figure 11. Pourcentage d'hydratation de la bélite (C_2S degree of reaction, en %) en fonction du temps (Time of hydration, en minutes) pour un rapport E/C allant de 0,4 à 0,7 (Marchi et Costa, 2011)	33
Figures 12. Structure d'une colonne de l'ettringite (utilisation du logiciel Mercury)	39
Figures 13. Représentation d'une maille de l'ettringite	40
Figure 14. Phases AFm (Glasser et al., 1999).....	43
Figure 15. Exemple d'une phase AFm : représentation de la structure du monosulfoaluminate (atomes d'aluminium en vert, d'oxygène en rouge, d'hydrogène en blanc et de calcium en rose)	44
Figures 16. Structure de la strätlingite (Rinaldi et al., 1990)	46
Figure 17. Silicium dans la couche tétraédrique de la strätlingite (atomes d'oxygène en rouge, de silicium en blanc et sites vacants en vert), (Rinaldi et al., 1990).....	46
Figure 18. Réactions d'hydratation possibles de la ye'elinite.....	49
Figure 19. Composition du cru utilisé pour la fabrication du clinker sulfoalumineux (Aluminium sources : sources d'aluminium ; limestone : calcaire ; other : autre et gypsum : gypse).....	57
Figures 20. Diffraction (a) et analyse chimique (b) des insolubles.....	59
Figure 21. Proportion de CEM I, de clinker sulfoalumineux et d'anhydrite (C\$)	64
Figure 22. Bol, sable normalisé, moule de $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ et eau distillée utilisés pour la fabrication des mortiers normalisés	68
Figures 23. Analyses par diffraction des rayons X (a) et microscopie électronique à balayage du dépôt (b)	69
Figures 24. Résistance à la compression à 1, 7, 28 et 56 jours d'hydratation pour le ciment D (a), le mélange (b) des deux ciments (40 % de CEM I) et le ciment sulfoalumineux (c).....	70
Figures 25. Presse pour mesurer la résistance en flexion (a) et en compression (b).....	71

Figures 26. Comparateur (a) et banc de retrait (b) utilisés pour la mesure des variations dimensionnelles	71
Figure 27. Perméabilité en fonction du degré de saturation et pour des échantillons de trois diamètres différents (Kameche et al., 2012)	73
Figures 28. Perméabilimètre de type Cembureau.....	74
Figure 29. Eau distillée, ciment et rotor utilisés pour la fabrication des pâtes de ciment	77
Figures 30. Analyses DTA et TG (10 °C/min) des produits d'hydratation du C ₃ S (a) et analyse DTA du monosulfoaluminate et de l'ettringite (b) (Taylor, 1997)	79
Figures 31. Dispositif expérimental pour la DRX in situ	81
Figure 32. Pourcentage obtenu par analyse Rietveld par différents laboratoires pour un même clinker Portland (clinker blanc) (León-Reina et al., 2009).....	82
Figure 33. Composition initiale et finale de la pâte	82
Figures 34. Image (a) de la morphologie des hydrates (ettringite et portlandite) d'une pâte cassée (électrons secondaires), (b) de la structure d'un mortier polie (électrons rétrodiffusés) et (c) de l'analyse EDS de ce mortier	85
Figures 35. Particules d'ettringite (faisceau transmis, a), analyse de la structure d'une particule de katoite (faisceau diffracté, b), analyse EDS de la particule d'ettringite (rayons X, c).....	86
Figures 36. Appareil RMN Bruker DSX300 (a) et Bruker Avance III 600 (b)	87
Figures 37. RMN de l'aluminium pour un mélange contenant 40 % de ciment Portland et 60 % de ciment sulfoalumineux avant hydratation (a) et après 28 jours d'hydratation (b).....	88
Figure 38. Déconvolution d'un signal RMN (Rawal et al., 2010).....	89
Figures 39. RMN du silicium du mélange contenant 85 % de ciment Portland (ciment F) et 15 % de ciment sulfoalumineux avant hydratation (a) et après 28 jours d'hydratation (b). Le déplacement chimique est en ppm	89
Figure 40. Dispositif expérimental permettant l'extraction	90
Figure 41. Cycles de compression utilisés	91
Figure 42. Variation d'énergie durant une réaction	94
Figure 43. Proportion massique de clinker sulfoalumineux, de ciment Portland F (CEM I) et d'anhydrite (C\$) des mélanges expérimentalement étudiés (40 %, 70 % et 85 %) ainsi que des mélanges équilibrés en sulfate de calcium selon les réactions 3 et 11 (droite en rouge)	105
Figure 44. Modélisation thermodynamique de l'hydratation de 100 g de mélange anhydre avec 80 g d'eau (logiciel GEMS).....	105
Figure 45. Formation d'hydrogrenat dans un ciment sulfoalumineux en fonction de la température de cure (Zhang, 2000)	107
Figures 46. Flux durant 6 heures (3a) et chaleur cumulée sur 5 jours (3b), par gramme de ciment anhydre, lors de l'hydratation des différents mélanges	108
Figures 47. Perte de masse (%/min) à 1, 3, 7, 28 et 90 jours des mélanges contenant 85 % (a), 70 % (b) et 40 % (c) de ciment Portland.....	109
Figures 48. Comparaison de la perte de masse (%/min) de l'ettringite (AFt), des CSH et des différents mélanges après 3 mois d'hydratation.....	110
Figures 49. Diffractogrammes réalisés au cours de l'hydratation pour les mélanges contenant 85 % (a), 70 % (b) et 40 % (c) de ciment Portland. Comparaison de l'hydratation de l'alite et de la bélite à 91 jours (d)	111

Figures 50. Clichés et analyses chimiques par microscopie électronique en transmission	113
Figure 51. Résonance magnétique nucléaire du silicium à 28 jours.....	114
Figures 52. RMN de l'aluminium à 28 jours de 0 à 90 ppm (a) et de 30 à 30 ppm (b)	115
Figures 53. Pourcentage d'hydratation au cours du temps obtenu expérimentalement (points en rouges) et par calculs (courbe en bleu).....	120
Figure 54. Modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation du mélange contenant 85 % de ciment Portland	121
Figure 55. Modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation du mélange contenant 70 % de ciment Portland	124
Figure 56. Modélisation thermodynamique (logiciel GEMS) de l'hydratation du mélange contenant 40 % de ciment Portland	126
Figures 57. Élévation de la température (a) par rapport à une référence (à $20 \pm 1^\circ\text{C}$) et chaleur d'hydratation (b).....	128
Figures 58. Résistance en compression (a) et en flexion (b).....	129
Figures 59. Résistance en compression (a) et en flexion (b) en fonction du milieu de conservation .	129
Figures 60. Variations dimensionnelles durant 48 heures avec une longueur initiale (L_0) mesurée à 2 heures (a) et à 20 minutes (b).....	131
Figures 61. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées enveloppées dans l'aluminium (a) et placées dans l'air à 50 % d'humidité relative (b).....	132
Figure 62. Variations dimensionnelles dans l'eau	133
Figures 63. Perte de masse à 20°C (a) et à 60°C (b)	134
Figures 64. Perte de masse à 80°C (a) et 100°C (b)	135
Figure 65. Perte de masse en fonction de la température	135
Figure 66. Perméabilité des échantillons séchés à 60°C	136
Figures 67. Perméabilité des échantillons séchés à 80°C (a) et 100°C (b)	137
Figure 68. Perméabilité intrinsèque en fonction de la température	137
Figure 69. Résistance en compression en fonction de la température de séchage	138
Figures 70. Échantillons après réhydratation	139
Figures 71. Déshydratation (a) et amorphisation (b) de l'ettringite	140
Figure 72. Zone de température ($^\circ\text{C}$) et de pression de vapeur d'eau (mmHg) où l'ettringite se décompose et se reforme (Zhou et Glasser, 2001)	140
Figures 73. Résistances en compression des 9 mélanges contenant 85 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b). L'écart-type est représenté par les barres d'incertitudes en noir	148
Figures 74. Comparaison des résistances des 9 CEM I sans et avec ajout de ciment sulfoalumineux (15 %) à 1 (a), 3 (b) et 7 jours (c).....	149
Figures 75. Résistances en compression des mélanges à 85 % contenant les ciments E et F (a) et les ciments N (ciment H) et R (ciment I) (b).....	150
Figures 76. Résistances en flexion de 9 mélanges contenant 85 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b)	150
Figures 77. Comparaison des résistances en flexion des 9 CEM I sans et avec ajout de ciment sulfoalumineux (15 %) à 1 (a) et 7 jours (b)	151

Figures 78. Résistances en compression de 9 mélanges contenant 40 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b)	152
Figures 79. Résistances en compression des mélanges à 40 % contenant les ciments de E et de F (a) et les ciments I et H (b).....	152
Figures 80. Résistances en flexion de neufs mélanges contenant 40 % de ciment Portland (a) et résistances maximales, moyennes et minimales de ces formulations (b)	153
Figures 81. Corrélation entre le module de Young dynamique et la résistance mesurée (a) ainsi que la variation relative entre les résistances prédites et mesurées (b)	154
Figures 82. Comparaison des résistances prédites à partir des ultrasons pour les mélanges contenant 85 % (a) et 40 % (b) de ciment Portland	154
Figures 83. Prise en masse moyennes, maximales et minimales des mélanges contenant 85 % (a) et 40 % (b) de ciment Portland, conservés sous l'eau	155
Figures 84. Variations dimensionnelles des mélanges contenant 85 % (a) de ciment Portland et variations moyennes, maximales et minimales de ces mélanges (b)	156
Figures 85. Variations dimensionnelles de 9 mélanges contenant 40 % (a) de ciment Portland et variations moyennes, maximales et minimales de ces mélanges (b)	156
Figures 86. Variations de température (a) et chaleur dégagée (b) lors de l'hydratation des ciments de E et F pour les mélanges contenant 40 % et 85 % de ciment Portland.....	157
Figure 87. Impact du calcaire sur les résistances d'un mélange contenant 40 % de ciment Portland	158
Figures 88. Diffractogramme (a) et analyse thermogravimétrique (b) à 28 jours des mélanges avec (L) et sans calcaire (D).....	159
Figures 89. Impact de 4 % de métakaolin sur les résistances (a) et la chaleur cumulée (b).....	159
Figures 90. Résistance en compression (a) et stabilité dimensionnelle (b) des mélanges E et F contenant 70 % de ciment Portland	161
Figure 91. Modélisation de l'hydratation complète des mélanges contenant le ciment E (logiciel GEMS).....	162
Figure 92. Modélisation de l'hydratation de 100 g de mélanges contenant le ciment E à partir de la composition obtenue par fluorescence X (logiciel GEMS)	164
Figures 93. Flux de chaleur durant 6 heures (a) et 4 jours (b) des mélanges contenant 85 % de ciment Portland (par gramme de ciment anhydre).....	165
Figures 94. Flux de chaleur durant 6 heures (a) et 4 jours (b) des mélanges contenant 70 % de ciment Portland (par gramme de ciment anhydre).....	165
Figures 95. Flux de chaleur durant 6 heures (a) et 4 jours (b) des mélanges contenant 40 % de ciment Portland (par gramme de ciment anhydre).....	166
Figures 96. Analyses thermogravimétriques du mélange contenant 85 % de ciment E à 1, 3, 7, 28 et 94 jours (a) ainsi que celles des mélanges avec les ciments E et F à 3 et 94 jours (b)	166
Figures 97. Analyses thermogravimétriques du mélange contenant 70 % de ciment E à 1, 3, 7, 28 et 91 jours (a) ainsi que celles des mélanges avec les ciments E et F à 91 jours (b)	167
Figures 98. Analyses thermogravimétriques du mélange contenant 40 % de ciment E à 1, 3, 7, 28 et 91 jours (a) ainsi que celles des mélanges avec les ciments E et F à 3 et 91 jours (b)	167
Figures 99. Diffractogrammes à 1, 3, 7, 28 et 91 jours du mélange contenant 85 % du ciment Portland E (a) et comparaison des ciments E et F à 7 et 91 jours (b).....	168
Figures 100. Diffractogrammes à 1, 3, 7, 28 et 91 jours du mélange contenant 70 % du ciment Portland E (a) et comparaison des ciments E et F à 1 et 91 jours (b).	169

Figures 101. Diffractogrammes à 1, 3, 7, 28 et 90 jours du mélange contenant 40 % du ciment Portland E (a) et comparaison des ciments E et F à 1 et 28 jours (b)	169
Figures 102. Comparaison à 1 et 91 jours des mélanges contenant les ciments E et F pour la formulation à 40 % (a) et la formulation à 70 % (b).....	170
Figures 103. Comparaison à 1 et 91 jours des mélanges contenant les ciments E et F pour la formulation à 85 % (a) et la formulation à 70 % (b).....	170
Figure 104. Impact de la proportion d'hydrogrenat (garnet silica content) sur le paramètre de maille (unit cell size en ångström), (Dilnesa, 2011)	171
Figures 105. Particule d'ettringite (a), de gibbsite (b), de fluorellestadite (c), de CSH (d) et de katoite (e et f).....	172
Figures 106. Résistance en compression (a) et flux de chaleur (b) sans et avec ajout de potassium	175
Figures 107. Flux (a) et chaleur cumulée (b) sans et avec ajout de potassium.....	176
Figures 108. Diffractogrammes à 4 et 7 jours des échantillons contenant 40 % de ciment E sans et avec ajout de potassium (a) ainsi que les diffractogrammes des mélanges contenant 40 % de C ₃ S sans et avec ajout de potassium (b).....	176
Figures 109. Résistances (a) et flux (b) pour des mélanges contenant 40 % du ciment E et du ciment F sans et avec ajout de chaux.....	177
Figures 110. Résistances (a) et flux (b) pour des mélanges contenant 70 % du ciment E et du ciment F sans et avec ajout de chaux.....	178
Figures 111. Flux à long terme pour les mélanges contenant 40 % de ciment Portland (a) et 70 % de ciment Portland (b)	178
Figures 112. Flux (a) et résistances (b) de deux autres ciments (J et K)	179
Figure 113. Modélisation thermodynamique de l'hydratation complète de 100 g de ciment anhydre avec 60 g d'eau (logiciel GEMS)	185
Figures 114. Résistance à la compression des mélanges contenant le ciment F (a) et de ceux contenant le ciment E (b).....	186
Figures 115. Comparaison des résistances à la compression des mélanges contenant au total près de 2 % de chaux (a) et de ceux avec près de 4 % de chaux (b).....	186
Figures 116. Résistance à la flexion des mélanges contenant le ciment F (a) et de ceux contenant le ciment E (b)	187
Figures 117. Variations dimensionnelles des mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b)	188
Figures 118. Variations dimensionnelles des mélanges contenant une faible quantité de chaux (a), ainsi que ceux contenant plus de 2 % de chaux (b).....	188
Figures 119. Flux de chaleur par gramme de ciment anhydre pour les mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b) et différents ajouts de chaux.....	189
Figure 120. Corrélation entre la quantité de chaux totale et le temps au bout duquel le flux atteint son maximum (ciment F en rouge et ciment E en bleu)	189
Figures 121. Chaleur cumulée (J) par gramme de ciment anhydre pour les mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b)	190
Figures 122. Flux de chaleur par gramme de ciment anhydre pour les mélanges contenant le ciment F (a) et le ciment E (b)	191
Figure 123. Eau libre au cours de l'hydratation	191
Figures 124. Analyse thermogravimétrique des échantillons contenant 1 % (a) et 2 % (b) de chaux	192

Figures 125. Analyse thermogravimétrique des échantillons contenant de 4 % de chaux (a) et comparaison des courbes à 7 et 91 jours pour les mélanges contenant 1 % et 4 % de chaux (b)	192
Figures 126. Diffractogrammes des échantillons contenant 1 % (a) et 2 % de chaux (b)	194
Figures 127. Diffractogrammes des échantillons contenant 4 % de chaux (a) et comparaison 91 jours de la réactivité des silicates à 7 et 91 jours pour les mélanges contenant 1 % et 4 % de chaux (b)..	194
Figures 128. Diffraction des rayons X en continu des échantillons sans ajout de chaux (a) et avec 1 % de chaux (b)	195
Figures 129. Diffraction des rayons X en continu des échantillons avec 2 % (a) et 4 % de chaux (b)	196
Figures 130. Clichés obtenus par microscopie électronique à balayage à 1 jour pour des échantillons contenant 0 % (a et b), 2 % (c et d) et 4 % (e et f) de chaux	197
Figures 131. Clichés obtenus par microscopie électronique en transmission	198
Figure 132. Modélisation thermodynamique des mélanges contenant 18 g de monosulfoaluminate (logiciel GEMS).....	201
Figure 133. Proportion massique des mélanges contenant 18 g de monosulfoaluminate	202
Figure 134. Proportion massique des mélanges étudiés	203
Figure 135. Modélisation thermodynamique des mélanges contenant 40 % de ciment Portland et une proportion variable d'anhydrite (logiciel GEMS)	204
Figure 136. Modélisation du volume des hydrates lors de l'hydratation de 100 g de ciment anhydre avec 65 g d'eau. La masse volumique des phases inertes est fixée à 3,1 g/cm ³	205
Figures 137. Stabilité dimensionnelle durant les premières heures sur banc de retrait (a) et à 3 mois sur éprouvettes de 4 x 4x 16 cm ³ conservées dans l'aluminium à 20 °C (b)	206
Figure 138. Photographie d'une éprouvette contenant 27 % d'anhydrite	206
Figures 139. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'eau à 20 °C (a) et (b) dans l'air (20 °C et 50 % d'humidité relative)	207
Figure 140. Résistance en compression des différents mélanges à 1, 3, 7, 28 et 95 jours	208
Figure 141. Résistance en flexion à 1, 3 et 28 jours	208
Figure 142. Résistance en compression à 3 mois pour les éprouvettes conservées dans l'air, dans l'eau et dans l'aluminium	209
Figures 143. Flux de chaleur (a) et chaleur cumulée (b) durant les premières heures d'hydratation (par gramme de ciment anhydre).....	210
Figures 144. Chaleur cumulée (a) et flux de chaleur durant les 5 premiers jours d'hydratation (par gramme de ciment anhydre).....	210
Figure 145. Eau libre au cours de l'hydratation en fonction du pourcentage d'anhydrite	211
Figures 146. Analyses thermiques différentielles des échantillons contenant de 6,5 à 20,5 % d'anhydrite à 1 jour (a) et à 7 jours (b) d'hydratation.....	211
Figures 147. Analyses thermiques différentielles des échantillons contenant de 6,5 à 20,5 % d'anhydrite à 28 jours d'hydratation (a) et comparaison de deux formulations (6,5 et 20,5 %) à 1, 7 et 28 jours (b)	212
Figures 148. Diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite à 1 jour (a) et à 7 jours (b) d'hydratation	213
Figures 149. Diffractogrammes des échantillons contenant de 6,5 % à 20,5 % d'anhydrite à 28 jours de 21° à 26° en 2 θ (a) et de 31,5° à 36,5° en 2 θ (b).....	213
Figures 150. Résistance de chaque ciment	233

Figures 151. Variations dimensionnelles des éprouvettes conservées dans l'air (50 % d'humidité relative) ou emballées dans de l'aluminium	234
---	-----

Table des tableaux

Tableau 1. Production annuelle de ciment des principaux pays producteur (millions tonnes) d'après les données du rapport d'activité 2012 de Cembureau	9
Tableau 2. Classes de résistances	12
Tableau 3. Contraction volumique pour chaque réaction d'hydratation du ciment Portland (calculée à partir de la masse molaire et de la masse volumique des différents constituants).....	16
Tableau 4. Émissions de CO ₂ lors de la synthèse des principaux constituants du ciment (Sharp et al., 1999).....	26
Tableau 5. Comparaison des avantages et inconvénients des ciments sulfoalumineux et Portland (Traduction de Juenger et al., 2011)	27
Tableau 6. Produits d'hydratation de la ye'elimite en présence de chaux et en absence d'anhydrite (Kaprálík et Hanic, 1989).....	29
Tableau 7. Consommation d'eau et d'anhydrite lors de l'hydratation de la ye'elimite avec formation d'ettringite	30
Tableau 8. Formation de l'ettringite expansive (Ogawa et Roy, 1982a)	36
Tableau 9. Formulations des mélanges d'alite, de ye'elimite et d'anhydrite	45
Tableau 10. Masse volumique (g/cm ³), finesse Blaine (cm ² /g) des ciments Portland et refus à 48 µm (tamisage).....	54
Tableau 11. Composition minéralogique des ciments Portland (pourcentage massique).....	55
Tableau 12. Analyses DSC des matériaux (pourcentage massique)	55
Tableau 13. Mesure de la chaux libre (Norme PT 207, Dosage de la chaux libre, CERILH, 1970), de l'insoluble LCPC et analyses de fluorescence X des ciments Portland (pourcentage massique).	56
Tableau 14. Concentration (en mmol/L) des ions de la solution interstitielle des différents ciments et pH	57
Tableau 15. Composition minéralogique (pourcentage massique) du clinker sulfoalumineux utilisé obtenu par affinement Rietveld	58
Tableau 16. Analyses par fluorescence X du clinker sulfoalumineux (pourcentage massique).....	58
Tableau 17. Analyses de fluorescence X du clinker sulfoalumineux (pourcentage massique). Mesure de la chaux libre (Norme PT 207, Dosage de la chaux libre, CERILH, 1970)	58
Tableau 18. Comparaison de la composition obtenue par diffraction des rayons X et par analyse de fluorescence X (pourcentage massique).....	59
Tableau 19. Résultats de l'essai : « insoluble méthode LCPC » (pourcentage massique)	59
Tableau 20. Concentration en ions et pH de la solution interstitielle du clinker sulfoalumineux.....	60
Tableau 21. Analyse par fluorescence X (pourcentage massique)	60
Tableau 22. Proportion massique (%) de ciments Portland et sulfoalumineux (clinker + anhydrite)....	62
Tableau 23. Proportions des constituants dans les différentes formulations (pourcentage massique) 65	
Tableau 24. Conditions de conservation des mortiers	69
Tableau 25. Conditions de cure des mortiers pour la mesure de la perméabilité.....	74
Tableau 26. Cycles et quantités extraites pour des mélanges contenant 85 % et 40 % de ciment Portland	91

Tableau 27. Taux d'hydratation du silicium obtenu par affinement Rietveld (section 3.1.8.)	115
Tableau 28. Concentration (mmol/L) après extraction à 1, 3 et jours	116
Tableau 29. Indice de sursaturation effectif (Tob_jen_ss : tobermortie et jennite solide solution - Ettringite ss : solide solution d'ettringite avec et sans fer - SO ₄ -AFm ss : solution solide de monosulfoaluminate avec et sans fer).....	117
Tableau 30. Composition expérimentale (pourcentage massique) de la pâte de ciment au cours du temps (mélange à 85 %)	121
Tableau 31. Comparaison des quantités calculées (modélisation) et observées (mélange à 85 %) .	122
Tableau 32. Composition expérimentale (pourcentage massique) de la pâte de ciment au cours du temps (mélange à 70 %)	123
Tableau 33. Comparaison des quantités calculées (modélisation) et observées (mélange à 70 %) .	124
Tableau 34. Composition expérimentale (pourcentage massique) de la pâte de ciment au cours du temps (mélange à 40 %)	125
Tableau 35. Comparaison des quantités calculées (modélisation) et observées (mélange à 40 %) .	126
Tableau 36. Composition des mélanges avec ajouts (pourcentage massique).....	158
Tableau 37. Concentration (en mmol/L) de sodium, potassium, fer, silicium, aluminium, calcium et soufre dans les solutions interstitielles à 1, 3 et 7 jours pour les trois mélanges étudiés	173
Tableau 38. Indice de sursaturation des formulations contenant les ciments E et F	174
Tableau 39. Pourcentage massique de ciment sulfoalumineux, de ciment Portland et de chaux dans le mélange.....	184
Tableau 40. Proportion massique (en %) des mélanges étudiés	202
Tableau 41. Proportion d'anhydrite devant être ajoutée pour éviter la formation d'ettringite	203
Tableau 42. Analyses semi-quantitatives montrant l'impact de la proportion d'anhydrite dans le mélange à 40 %.....	214
Tableau 43. Notation cimentaire des oxydes	221
Tableau 44. Noms et notations des composés	221
Tableau 45. Masse volumique (g/cm ³) et surface Blaine (cm ² /g) des deux liants	224
Tableau 46. Composition chimique obtenue par analyse de fluorescence X et extraction à l'éthylène glycol (en pourcentage massique)	224
Tableau 47. Composition minéralogique obtenue par affinement Rietveld (en pourcentage massique)	224
Tableau 48. Structures utilisées pour l'affinement Rietveld (α 90° pour toutes les structures)	225
Tableau 49. Composition du ciment F sans et avec ajout d'étalon	226
Tableau 50. Composition du clinker sulfoalumineux déterminée sans étalon et avec 10 % ou 20 % de CaF ₂	226
Tableau 51. Composition du ciment Portland déterminée avec le calcul du facteur G	228
Tableau 52. Composition du clinker sulfoalumineux déterminée avec le calcul du facteur G	228