



## 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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

# RAPPORT DE STAGE

Master Génie Civil spécialité Matériaux éco-matériaux

Réactivité de deux variétés cristallines de la phase  
alumine tricalcique  $C_3A$  du ciment en présence  
ou non de superplastifiant

Auteur : DEROUCH HAJAR  
Promotion 2010 / 2011

Président du jury : André LECOMTE  
Encadrant de TFE : Cécile DILIBERTO



## Remerciement

Ce rapport est le fruit d'une longue période de travail et de recherche qui s'est étalée sur cinq mois, et qui m'a permis de mettre en valeur mon savoir faire tant que sur le plan scientifique et technique que sur le plan humains, une expérience très riche qui m'a donné la possibilité d'apprendre beaucoup de choses qui me seront très utiles et qui vont sans doute jouer un rôle déterminant dans la réussite de mon parcours professionnelle.

Le succès de cette période de stage n'a pas pu être réalisé sans l'encadrement, l'aide et le soutien de plusieurs personnes à commencer par Mon professeur encadrant Mme Cécile Diliberto qui m'a accompagnée par son soutien, son engagement dans la conduite de mes travaux ainsi que ses conseils. Je te fais part de toute ma gratitude et de la grande chance que j'ai eu de t'avoir comme encadrante.

Pr A. Lecomte en qualité de responsable de Master, un homme très généreux qui m'a fait profité de son expériences et de son savoir faire dans le domaine de la recherche.

Les gens qui travail au sien du laboratoire, qui m'ont reçu dans leur enceinte de travaille et qui n'ont jamais tardé à me fournir de l'aide spécialement Mlle Hanaa FARES.

Les membres de ma famille à commencé par ma mère Najat GHACHOUI et mon oncle Abd louhab DEROUICH et mon fiancée Mohamed sadèk Bentaleb Ali qui n'a cessé de me soutenir tout au long de mon parcours.

Tous mes amis sans exception qu'ils soient proche ou loin, ils m'ont toujours encouragé.

A toutes ces formidables personnes je n'ai qu'un mot à dire :

**MERCI**



# SOMMAIRE

<b>1 INTRODUCTION</b>	<b>7</b>
<b>2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :</b>	<b>8</b>
2.1 Le ciment Portland :	8
2.1.1 <u>Fabrication du ciment Portland :</u>	8
2.1.2 <u>Nomenclature chimique des ciments :</u>	10
2.1.3 <u>Composition du ciment Portland :</u>	10
2.1.3.1 Les phases du clinker :	10
2.1.3.2 Les sulfates de calcium :	12
2.1.3.3 Les phases mineures :	12
2.1.4 <u>Hydratation, Synthèse de la phase <math>C_3A</math> :</u>	12
2.1.4.1 Hydratation du $C_3A$	12
2.1.4.2 Synthèse du $C_3A$	14
<b>3 DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DE DIFFERENTS TYPES DE SULFATES DE CALCIUM EN MILIEU NEUTRE ET BASIQUE, EN PRESENCE OU NON DE SUPERPLASTIFIANT :</b>	<b>16</b>
3.1 But :	16
3.2 Analyse des Rayons X des sulfates de calcium :	16
3.3 Dosage gravimétrique des ions sulfate en solution :	18
3.3.1 <u>Préparation des solutions :</u>	18
3.3.2 <u>Précipitation des ions sulfate :</u>	19
3.3.3 <u>Résultats expérimentaux des premiers essais :</u>	20
3.3.4 <u>Difficultés et solutions envisagées :</u>	22
3.3.5 <u>Résultats expérimentaux de la seconde série d'essais:</u>	22
3.3.6 <u>Analyse des résultats finaux :</u>	23
3.3.6.1 Analyse DRX	23
3.3.6.2 Comparaison entre un milieu neutre et un milieu basique en présence de chaux :	24
3.3.6.3 Influence des superplastifiants sur la solubilité en milieu neutre et basique :	26
3.3.6.1 Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques	28
<b>4 REACTIVITE DES PHASES ALUMINATES :</b>	<b>30</b>
4.1 Synthèse des différentes variétés cristallines du $C_3A$ :	30



4.1.1	<u>Synthèse du <math>C_3A</math> cubique à 1100°C</u>	30
4.1.2	<u>Synthèse du <math>C_3A</math> cubique à 1350°C et 1450°C</u>	32
4.1.3	<u>Synthèse du <math>C_3A</math> Orthorhombique</u>	33
4.2	Composition des phases aluminates de synthèse :	34
4.2.1	<u>Composition de la phase <math>C_3A</math> cubique :</u>	35
4.2.2	<u>Composition de la phase <math>C_3A</math> orthorhombique :</u>	36
4.3	Hydratation des phases aluminates :	37
4.3.1	<u>Protocole expérimental :</u>	37
4.3.2	<u>Composition des produits hydratés :</u>	37
4.3.2.1	Analyses DRX :	37
4.3.3	<u>Microstructures des produits hydratés :</u>	40
5	CONCLUSION :	43



# LISTE DES ILLUSTRATIONS

<b>Figure 1 :</b> Schéma de la fabrication et composition du ciment Portland.....	9
<b>Figure 2 :</b> Diagramme de phase du système binaire $CaO-Al_2O_3[4]$ .....	14
<b>Figure 3 :</b> Diffractogramme de rayons X de l'Anhydrite Alfa.....	17
<b>Figure 4 :</b> Diffractogramme de rayons X du Gypse Riedel .....	17
<b>Figure 5 :</b> Four à 700°C : Elimination du superplastifiant dans les filtres obtenus .....	20
<b>Figure 6 :</b> diffractogramme du précipité Gypse + SP1 à 10% + CaO : présence de $BaCO_3$ .....	21
<b>Figure 7 :</b> Diffractogramme du précipité Gypse + SP1 à 10% + CaO : présence de BaS .....	21
<b>Figure 8 :</b> diffractogramme du précipité obtenu à partir de Gypse en milieu basique.....	23
<b>Figure 9 :</b> diffractogramme du précipité obtenu à partir de $CaSO_4$ en présence du superplastifiant SP1.....	23
<b>Figure 10 :</b> Influence du milieu basique sur la solubilité des sulfates de calcium.....	24
<b>Figure 11 :</b> Influence de l'ajout de superplastifiant dans les deux milieux neutre et basique.....	25
<b>Figure 12 :</b> Influence de la phase aqueuse sur la solubilité des sulfates .....	26
<b>Figure 13 :</b> Influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates en milieu neutre.....	26
<b>Figure 14 :</b> Influence du superplastifiant sur la solubilité des sulfates en milieu basique.....	27
<b>Figure 15 :</b> Evolution de la solubilité en fonction de la concentration des superplastifiants en milieu neutre .....	28
<b>Figure 16 :</b> Diagramme du logarithme de la solubilité théorique en fonction du pH et représentation des résultats expérimentaux .....	29
<b>Figure 17 :</b> Diffractogramme de la phase aluminat cubique $C_3A$ à 1100°C .....	31
<b>Figure 18 :</b> Mélange des poudres d'oxyde d'aluminium $Al_2O_3$ et de carbonate de calcium $CaCO_3$ par le Turbula.....	31
<b>Figure 19 :</b> Diffractogramme du produit obtenu à 1100°C puis recuit 1h à 1350°C.....	32
<b>Figure 20 :</b> Diffractogramme de la phase aluminat cubique $C_3A$ recuit 3 fois pendant 1h à 1350°C .....	32
<b>Figure 21 :</b> Diffractogramme de la phase aluminat cubique $C_3A$ recuit 3 fois à 1450°C° .....	33
<b>Figure 22 :</b> Pastille de $C_3A$ la sortie du four à 1450°C.....	34
<b>Figure 23 :</b> Diffractogrammes mesuré et calculé de la phase aluminat cubique.....	35
<b>Figure 24 :</b> Diffractogrammes mesuré et calculé de la phase aluminat Orthorhombique .....	36
<b>Figure 25 :</b> Diffractogrammes de la phase $C_3A$ cubique hydratée en présence d'anhydrite dans les 3 milieux eau, SP1 et SP2.....	38
<b>Figure 26 :</b> Diffractogrammes de la phase $C_3A$ orthorhombique hydratée en présence d'anhydrite dans les trois milieux SP1, SP2 et eau distillée .....	39
<b>Figure 27 :</b> Micrographies du mélange $C_3A$ cubique + $CaSO_4$ après 15 min d'hydratation dans de l'eau distillée.....	40
<b>Figure 28 :</b> Micrographies du mélange $C_3A$ orthorhombique + $CaSO_4$ après 15 min d'hydratation dans de l'eau distillée .....	41
<b>Figure 29 :</b> Micrographies du mélange $C_3A$ cubique+ $CaSO_4$ après 15 min d'hydratation dans la solution de superplastifiants SP1.....	42
<b>Figure 30 :</b> Micrographies du mélange $C_3A$ cubique+ $CaSO_4$ après 15 min d'hydratation dans la solution de superplastifiants SP2.....	42

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Phases principales du ciment Portland et leurs caractéristiques.....	10
Tableau 2 : Influence de la teneur en $Na_2O$ sur la modification de la structure cristalline du $C_3A$ [4] .....	15
Tableau 3 : résultats des premiers essais de solubilité des sulfates en présence de superplastifiants	20
Tableau 4 : résultats des premiers essais de solubilité des sulfates en présence de superplastifiants	21
Tableau 5 : Résultats des deuxièmes essais de solubilités des sulfates en présence ou non de superplastifiants .....	22
Tableau 6 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminat cubique.....	35
Tableau 7 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminat orthorhombique .....	36



## 1 INTRODUCTION

De nos jours, le béton est parmi les matériaux de construction les plus utilisés ; il résulte d'un mélange intime de ciment, de sable et de gravier, auxquelles de faibles quantités d'adjuvants, destinés à améliorer l'une ou l'autre de ses propriétés, sont parfois ajoutées. Le processus d'hydratation du béton reste très complexe, car il fait intervenir plusieurs composants, en particulier le ciment, lui-même constitué de plusieurs phases, et les adjuvants tels que les superplastifiants : produits chimiques de plus en plus utilisés afin de diminuer la teneur en eau du béton tout en gardant une bonne maniabilité de ce dernier. Par conséquent, il peut arriver que ces superplastifiants jouent un rôle dans l'altération de l'hydratation des différentes phases présentes dans le ciment et des phénomènes d'incompatibilité peuvent ainsi apparaître entre ciments et superplastifiants, et ce, dès les premières minutes d'hydratation du ciment.

Il a été montré que la phase la plus réactive des ciments est l'aluminat tricalcique  $C_3A$  car elle est caractérisée par une vitesse d'hydratation plus importante que les autres phases. Elle réagit dès les premières minutes d'hydratation, et devient ainsi la principale phase responsable des phénomènes d'incompatibilité qui peuvent apparaître entre ciment et superplastifiant.

L'hydratation de l'aluminat tricalcique conduit à la formation d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H) responsables de la prise immédiate de la pâte du ciment. La vitesse de cette réaction est régulée par l'ajout de sulfates de calcium, qui réagissent avec le  $C_3A$  pour former de l'ettringite  $C_3A \cdot 3\text{CS} \cdot \text{H}_{32}$ .

D'autre part, la solubilité des sulfates de calcium et du  $C_3A$  est influencée par l'ajout des superplastifiants. Le système  $C_3A / \text{SO}_4^{2-}$  joue donc un rôle central, car les ions sulfates et les superplastifiants s'adsorbent de façon compétitive sur les sites réactifs du  $C_3A$  [1]. Ainsi, une influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates pourra provoquer un déséquilibre dans l'hydratation de la phase aluminat. Il est donc nécessaire de connaître l'influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates.

Dans ce projet de fin d'étude, nous allons effectuer en premier lieu une étude bibliographique, ensuite nous allons nous intéresser à l'étude de la solubilité des sulfates de calcium, en milieu neutre et basique et en présence ou non de superplastifiants. Une deuxième partie de cette étude portera sur la synthèse du  $C_3A$  et sur sa réactivité en présence de différents sulfates et superplastifiants, pour pouvoir enfin observer le phénomène de formation de l'ettringite dans chacun des cas afin de voir l'influence de chaque paramètre.





## 2 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE :

L'étude bibliographique réalisée en amont de ce projet va présenter les différentes phases du ciment, puis définir les propriétés chimiques des sulfates de calcium et des superplastifiants. Le processus de synthèse de la phase  $C_3A$  sera ensuite détaillé.

### 2.1 Le ciment Portland :

#### 2.1.1 Fabrication du ciment Portland :

Il existe plusieurs types de ciments qui se distinguent les uns des autres par leurs compositions et leurs processus de fabrication.

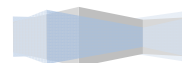
Les matières premières du ciment Portland sont le calcaire et l'argile, en effet le ciment est une combinaison entre quatre principaux constituants : la chaux ( $CaO$ ) qui provient de la roche calcaire, la silice ( $SiO_2$ ), l'alumine ( $Al_2O_3$ ), et l'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) qui sont apportés par les argiles.

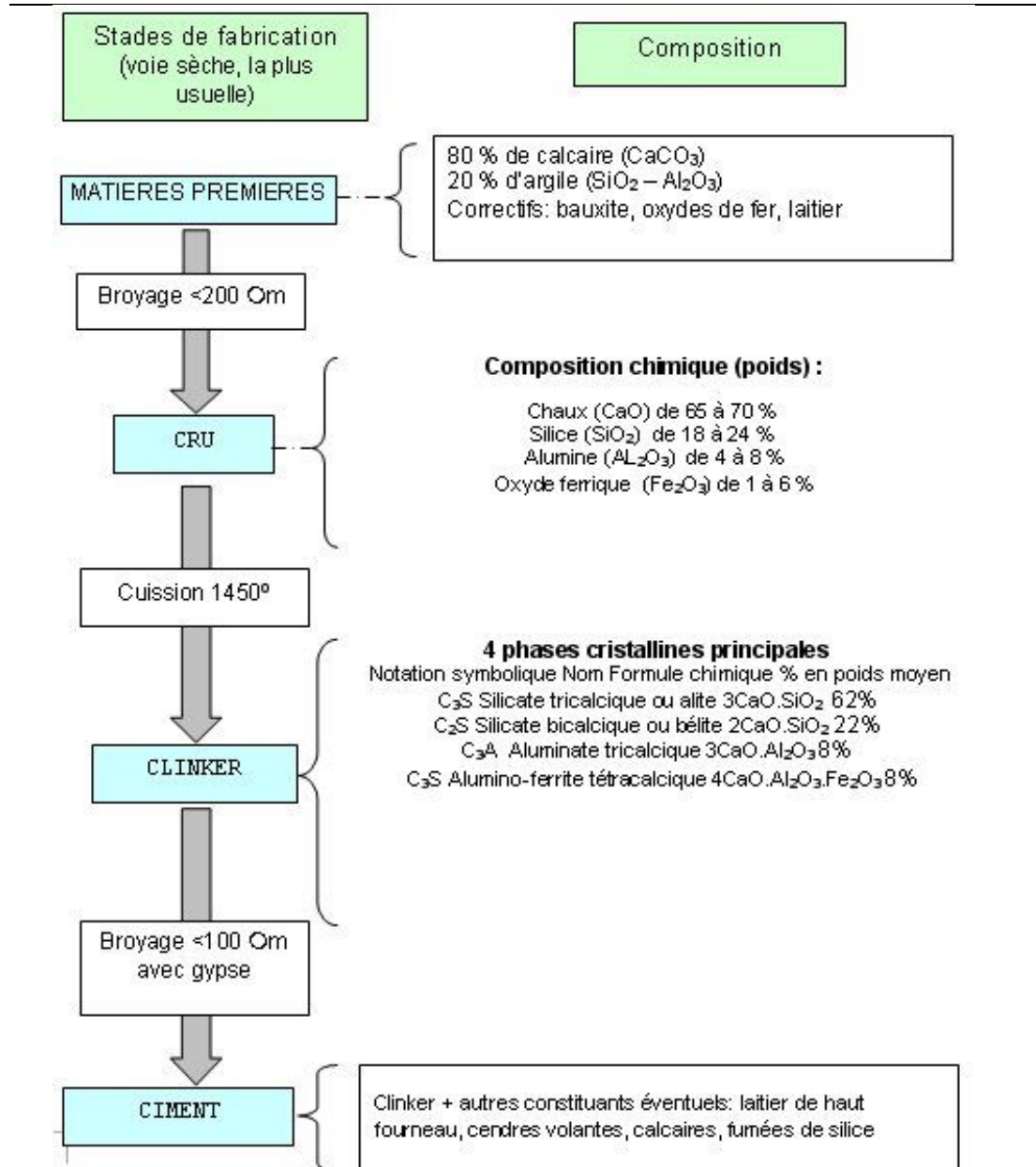
Le broyage et l'homogénéisation de ces matières premières donnent un mélange appelé cru, qui subit une élévation de température dans un four rotatif jusqu'à atteindre  $1450^{\circ}C$ . A la sortie du four, le mélange obtenu est appelé Clinker, il est ensuite broyé et mélangé avec des sulfates de calcium (Gypse, anhydrite...) à une teneur de environ 5% massique pour former le ciment Portland.

Il est possible d'ajouter au clinker des additions minérales, telles que les fillers calcaires, cendres volantes, fumées de silice... dans le but de diminuer la quantité d'énergie consommée pendant le processus de fabrication et de diminuer la teneur en dioxyde de carbone produit.

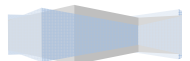
Il en résulte donc différents types de ciment selon qu'ils contiennent ou non des additions minérales et selon le type de ces additions.

La figure 1 présente les étapes de fabrication du ciment Portland par voie sèche qui est la plus usuelle, et précise la composition chimique du cru et les différentes phases présentes dans le Clinker, notamment la phase  $C_3A$  sur laquelle porte l'objet du sujet de recherche.





**Figure 1:** Schéma de la fabrication et composition du ciment Portland



### 2.1.2 Nomenclature chimique des ciments :

Les formules chimiques des phases minérales dans la chimie cimentaire sont représentées par des formes abrégées ; par exemple les formules d'oxydes courants s'expriment en une simple lettre, telle que C pour  $CaO$  ou A pour  $Al_2O_3$ . La phase aluminat  $C_3A$  correspond ainsi à la formule chimique  $Ca_3Al_2O_6$ .

Les abréviations les plus utilisées sont les suivantes :

A= $Al_2O_3$	F= $Fe_2O_3$	Š= $SO_3$	P= $P_2O_5$
C= $CaO$	N= $Na_2O$	H= $H_2O$	N= $Na_2O$
S= $SiO_2$	Č= $CO_2$	K= $K_2O$	T= $TiO_2$

### 2.1.3 Composition du ciment Portland :

Le ciment Portland est constitué de quatre phases principales nommées  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ , et  $C_4AF$  et d'autres phases minoritaires. Ces phases ne sont pas pures et contiennent des ions étrangers qui entraînent une altération de leurs structures cristallines.

Le tableau 1 présente les caractéristiques de chaque phase [1] :

Tableau 1 : Phases principales du ciment Portland et leurs caractéristiques

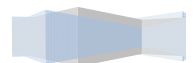
Phases	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
Formule chimique	$Ca_3SiO_5$	$Ca_2SiO_4$	$Ca_3Al_2O_6$	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$
Nom technique	Alite	Bélite	Phase aluminat	phase ferrite
Réactivité	Elevée	Faible	très élevée	faible
Impuretés	$Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $MgO$	$Al_2O_3$ , $Fe_2O_3$ , $Na_2O$ , $K_2O$ , $SO_3$	$Fe_2O_3$ , $Na_2O$ , $K_2O$ , $MgO$	$MgO$ , $SiO_2$ , $TiO_2$
Contribution à la résistance	forte à jeune âge	forte à un âge très tard	forte à jeune âge	très faible

#### 2.1.3.1 Les phases du clinker :

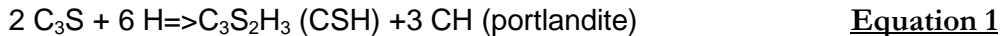
##### a. L'alite $C_3S$ :

Le silicate tricalcique ou alite est le principal constituant du ciment, il représente 40 à 80 % [1] en teneur massique et il est souvent impur dans le clinker.

Cette phase est très importante pour le développement de la résistance mécanique au jeune âge du ciment [2]. Il existe différentes modifications cristallines du  $C_3S$  ou polymorphisme, sept variétés cristallines sont ainsi connues : trois variétés triclinique, trois variétés monoclinique et une variété rhomboédrique. Dans les clinkers industriels, la forme prédominante est la variété monoclinique [3]. La phase  $C_3S$  est instable et elle n'est obtenue que grâce à une trempe rapide du clinker à la sortie du four.



Lorsqu'on ajoute de l'eau, différents ions se dissolvent ; cette hydratation génère deux formes d'hydrates : la portlandite et une phase hydratée de type C-S-H selon l'équation 1:



### *b. La bélite C<sub>2</sub>S :*

Connue sous le nom de silicate bicalcique, sa teneur massique varie entre 15 à 30% dans un ciment Portland. Il existe quatre variétés allotropiques :  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ . La modification cristalline  $\beta$  est la plus stable dans le clinker.

Les produits d'hydratation du C<sub>2</sub>S sont identiques à ceux du C<sub>3</sub>S, les deux phases jouent un rôle primordial dans la résistance mécanique à long terme mais la bélite intervient plus lentement :

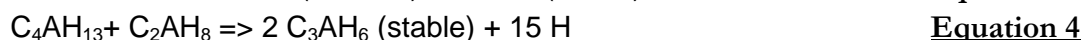
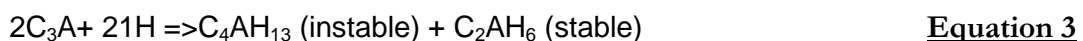


### *c. La phase aluminat C<sub>3</sub>A:*

La phase aluminat est formée par l'aluminat tricalcique C<sub>3</sub>A (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), sa teneur massique varie de 10% à 15% du clinker Portland. Elle se forme à une température de 800°C à partir d'aluminat monocalcique (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) par un ajout continu de chaux [4].

La phase aluminat peut contenir plusieurs oxydes en impuretés, en particulier des oxydes alcalins tels que Na<sub>2</sub>O et K<sub>2</sub>O, mais aussi MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et ZnO qui provoquent la modification de la symétrie du réseau cristallin de cubique en orthorhombique puis en monoclinique.

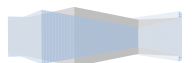
L'hydratation du C<sub>3</sub>A est très importante pour le comportement rhéologique du ciment pendant les premières heures d'hydratation. Cette dernière est influencée par la présence du gypse, car sans sa présence la réaction d'hydratation serait très rapide. Le C<sub>3</sub>A va s'hydrater sous la forme de phase instable, puis en phase d'hydrate d'aluminat de calcium stable (C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>) :



Le C<sub>3</sub>A réagit avec l'eau pour former des produits cristallins de différents rapports C/A. La formation de ces hydrates va très vite provoquer la solidification de la pâte de ciment et donner naissance à une « prise éclair » ; pour éviter ce phénomène on ajoute du sulfate de calcium qui va jouer le rôle de retardateur de prise. L'addition de gypse ou d'anhydrite, va provoquer une interaction entre les ions Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, le C<sub>3</sub>A se transforme alors en ettringite, ou trisulfoaluminat hexacalcique :



L'ettringite cristallisée se présente sous forme d'aiguilles et peut souvent incorporer différents atomes, particulièrement Fe et Al, elle est quelquefois nommée phase AFt. L'ettringite est donc un produit hydraté stable seulement dans le cas où le gypse est en quantité suffisante.



#### d. La phase ferrialuminate ( $C_4AF$ ):

Composée par le ferrialuminate tricalcique  $C_4AF$  ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ ), elle représente de 5 à 15% de la masse du ciment, et sa teneur en fer et en alumine dépend des matières premières.

La phase ferrite peut insérer aussi des ions étrangers, comme le magnésium. L'hydratation de cette phase est plus lente comparée à celle du  $C_3A$  mais la réaction peut s'écrire de la même façon :

- Sans gypse:  $C_4AF + 13H \Rightarrow C_4(A, F)H_{13}$  Equation 6
- Avec gypse:  $C_4AF + CsH_2 + 12 H \Rightarrow C_4(A, F)CsH_{12}$  Equation 7

#### 2.1.3.2 Les sulfates de calcium :

Il existe deux formes naturelles stables de sulfates de calcium : le sulfate de calcium anhydre, ou anhydrite  $CaSO_4$ , et le sulfate de calcium dihydrate ou gypse  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  et une autre variété, l'hémihydrate  $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ , obtenue par déshydratation du gypse.

Les sulfates de calcium sont ajoutés au clinker pour retarder la réaction d'hydratation initiale de l'aluminat tricalcique. En présence de sulfate de calcium, le produit de l'hydratation est le trisulfoaluminate hexacalcique, ou ettringite de formule  $C_3A \cdot 3\check{C}S \check{H}_{32}$ .

#### 2.1.3.3 Les phases mineures :

On peut trouver plusieurs types de phases mineures dans un ciment Portland, plus souvent :

-La chaux ( $CaO$ ) et la magnésie libre ( $MgO$ ) :

La chaux libre conduit à une augmentation du volume lors de son hydratation, ce qui peut influencer sur les ouvrages en béton par la suite. Sa présence peut être due à plusieurs causes par exemple la présence d'une teneur trop élevée de chaux dans la matière première.

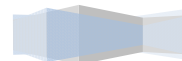
-Les alcalins ( $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) :

La présence des alcalins dans le ciment est due aux matières premières, plus spécialement l'argile, leurs présences en grande quantité peuvent engendrer un gonflement important, ce phénomène est appelé Alkali-réaction.

#### 2.1.4 Hydratation, Synthèse de la phase $C_3A$ :

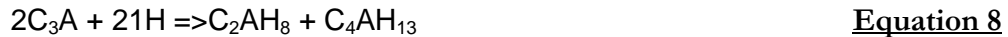
##### 2.1.4.1 Hydratation du $C_3A$

L'hydratation du ciment est un processus très complexe qui fait intervenir tous les composés cités précédemment pour former des hydrates ; l'hydratation du ciment provoque le durcissement de la pâte, qui se transforme ensuite en un matériau solide et résistant. Dans le cadre de ce sujet de stage l'étude sera axée particulièrement sur l'hydratation de la phase  $C_3A$ .



L'aluminat tricalcique est la phase la plus réactive dans le ciment, son hydratation est fortement exothermique et sa vitesse de réaction très grande. Cette hydratation est différente selon qu'il existe ou non des sulfates de calcium dans le milieu.

Le produit d'hydratation en absence de sulfates conduit à la formation d'aluminates de calcium hydratés (C-A-H). La réaction est la suivante :



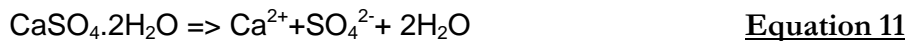
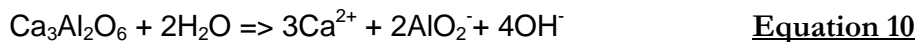
Ces hydrates contiennent une grande quantité d'eau, leur structure est hexagonale et sous forme de feuillets. Leur formation entraîne une prise immédiate de la pâte de ciment, et après plusieurs jours d'hydratation, ces hydrates vont former des cristaux cubiques C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> :



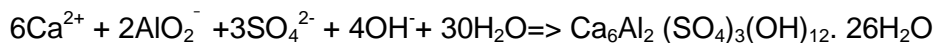
La présence de sulfates de calcium dans le ciment permet de réguler l'hydratation du C<sub>3</sub>A et d'éviter ce phénomène, la réaction d'hydratation se produit alors plus lentement. Le processus d'hydratation du C<sub>3</sub>A se fait en plusieurs étapes, détaillées ci-dessous :

- Phase initiale :

En présence d'eau, l'aluminat tricalcique C<sub>3</sub>A et le gypse vont se dissoudre, selon les deux équations suivantes :



Ensuite ces ions réagissent ensemble pour former des cristaux de trisulfoaluminate de calcium hydraté appelé ettringite selon l'équation suivante :

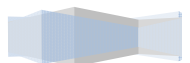


- Phase de réaction lente :

L'ettringite continue à se former lentement à la surface de la phase aluminat, bien plus forte que la couche de C-A-H hexagonal et métastable qui se forme en absence de sulfates, jouant ainsi un rôle d'obstacle pour le transport de l'eau et des ions sulfates. En effet il y a un processus de diffusion qui permettra à l'ettringite de se former lentement et sous la contrainte de cristallisation, la couche d'ettringite se fend, mais elle se refermera par de l'ettringite néoformée.

- Phase d'épuisement de gypse :

La formation d'ettringite demande 3 moles de sulfate de calcium pour une mole de C<sub>3</sub>A, le gypse est donc totalement consommé après 8 à 24h d'hydratation ; la solution interstitielle devient alors moins concentrée en ions sulfates par rapport à l'ettringite. Cette dernière va alors se dissoudre pour fournir des ions sulfates et former avec l'aluminat anhydre un nouveau composé : le monosulfoaluminate ou phase « AFm » appelé monosulfate 3Ca<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(SO<sub>4</sub>).



Le monosulfate cristallise comme la portlandite  $Ca(OH)_2$  en minces cristaux hexagonaux qui vont remplir progressivement l'espace poreux [8].

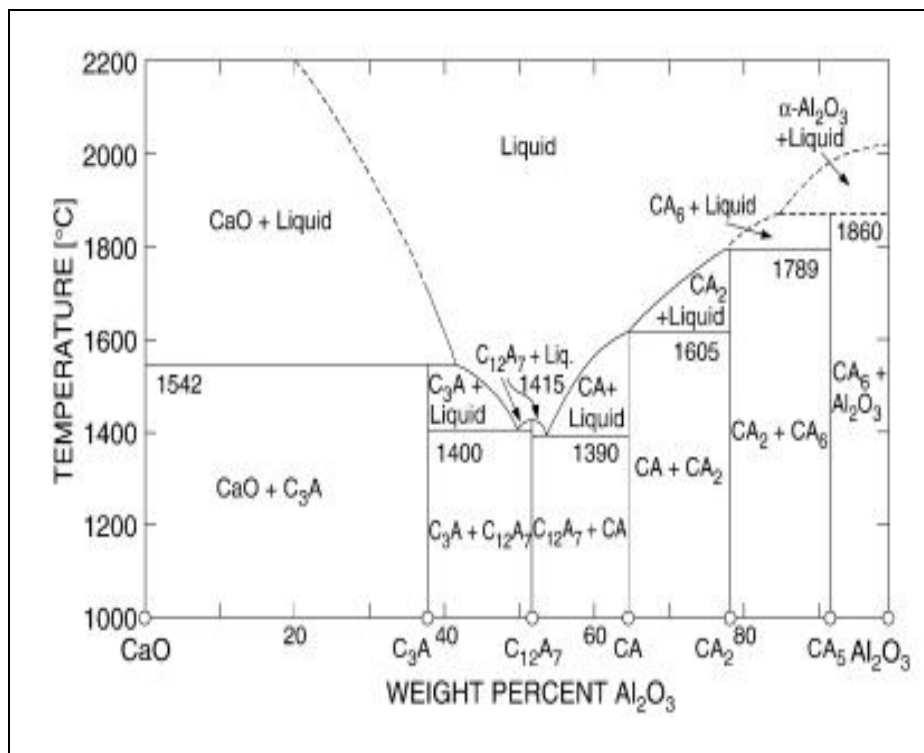
- Phase de réaction à long terme :

Les produits finaux de la réaction d'hydratation du  $C_3A$  sont un mélange de monosulfate et d'un aluminat de calcium très hydraté  $C_4AH_{19}$  [9]. Bien que les monosulfates soient très importants au début de l'hydratation, ils ne représentent que 10% du système cimentaire hydraté.

#### 2.1.4.2 Synthèse du $C_3A$

Le système binaire  $CaO-Al_2O_3$  présenté sur la figure 2 montre que le  $C_3A$  fond à  $1542^\circ C$ . Dans un clinker industriel, le  $C_3A$  peut contenir jusqu'à 2% de  $SiO_2$  et 3 à 4% de  $Fe_2O_3$  [4].

Cependant, le substituant le plus critique est l'élément  $Na^+$ , car il induit des changements dans la structure cristalline, détaillés dans le tableau 2. Le  $C_3A$  cubique peut être facilement synthétisé sans avoir besoin de stabilisateur, la forme orthorhombique peut être stabilisée par  $Na_2O$  (Tableau 3). La forme cubique est rencontrée dans les clinkers techniques, mais si la concentration en  $Na_2O$  est assez forte, une partie de la forme cubique est souvent présente avec le  $C_3A$  orthorhombique.

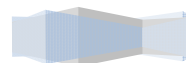


**Figure 2** : Diagramme de phase du système binaire  $CaO-Al_2O_3$ [4]



Tableau 2 : Influence de la teneur en  $Na_2O$  sur la modification de la structure cristalline du  $C_3A$  [4]

Masse-% $Na_2O$ (approx.)	Composition (x) pour $Na_2xCa_3xAl_2O_6$	Désignation	Système cristallin
0.0–1.0	0.00–0.04	CI	Cubique
1.0–2.4	0.04–0.10	CII	Cubique
2.4–3.7	0.10–0.16	CII + O	–
3.7–4.6	0.16–0.20	O	Orthorhombique
4.6–5.7	0.20–0.25	M	Monoclinique





### 3 DETERMINATION DE LA SOLUBILITE DE DIFFERENTS TYPES DE SULFATES DE CALCIUM EN MILIEU NEUTRE ET BASIQUE, EN PRESENCE OU NON DE SUPERPLASTIFIANT :

#### 3.1 But :

Le but de ce chapitre est de déterminer la solubilité des sulfates de calcium en milieu neutre et basique, en présence ou non de superplastifiant, pour pouvoir étudier l'influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates, qui aura une incidence sur la réactivité du  $C_3A$  et la formation d'ettringite.

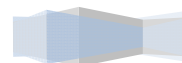
#### 3.2 Analyse des Rayons X des sulfates de calcium :

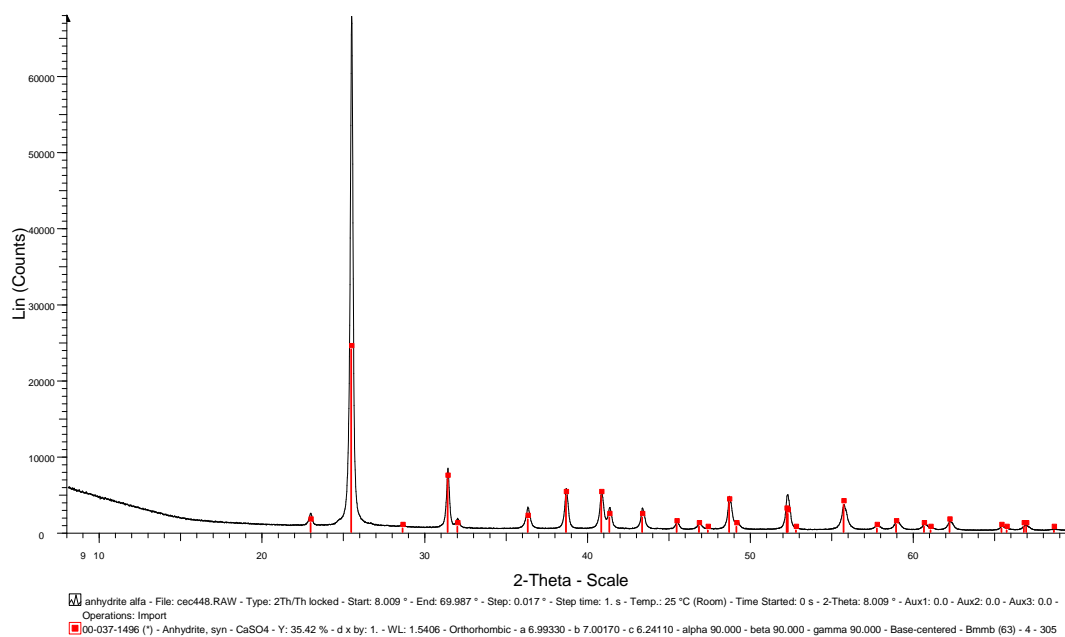
Avant de commencer les essais de solubilité des sulfates de calcium, une analyse par Diffraction des Rayons X a été effectuée sur les différents sulfates mis à notre disposition au laboratoire afin de vérifier leurs puretés.

Les deux sulfates de calcium analysés sont des produits commerciaux : le dihydrate ou Gypse Riedel ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ), et le sulfate de calcium anhydre ou Anhydrite Alfa ( $CaSO_4$ ).

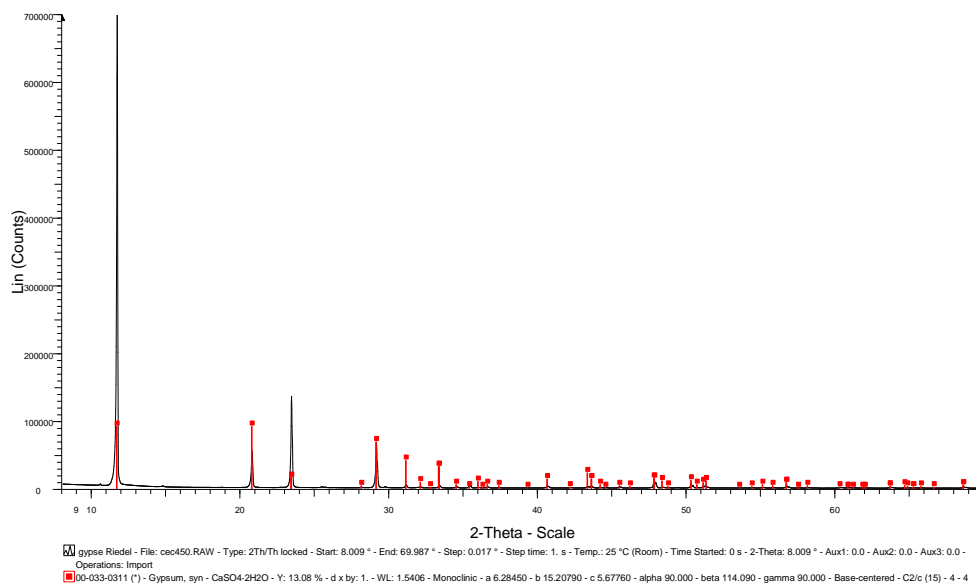
Les diffractogrammes des deux sulfates étudiés sont présentés sur les figures 3 et 4.

Les résultats obtenus confirment la pureté de ces produits.

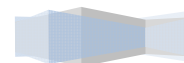




**Figure 3:** Diffractogramme de rayons X de l'Anhydrite Alfa



**Figure 4:** Diffractogramme de rayons X du Gypse Riedel



### 3.3 Dosage gravimétrique des ions sulfate en solution :

Le sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> est un précipité bien connu en gravimétrie. L'ion Ba<sup>2+</sup> est un réactif précipitant avec l'ion sulfate SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Ils forment un précipité très faiblement soluble, le sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub>, selon la réaction :



Cette réaction est utilisée pour l'analyse quantitative de sulfate. Dans ce cas, le sulfate est le réactif limitant, et le baryum doit être présent en excès.

A partir des produits disponibles au laboratoire, la méthode consiste à :

- Précipiter les sulfates en solution par du chlorure de baryum BaCl<sub>2</sub> (solution à 5 % massique à préparer).
- Filtrer la solution pour séparer le précipité obtenu.
- Peser le précipité après séchage.

#### 3.3.1 Préparation des solutions :

- Solutions de sulfates de calcium

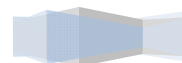
Les solutions ont été réalisées avec des sulfates de calcium purs d'origine commerciale. Deux produits ont été étudiés : le sulfate de calcium dihydrate ou Gypse Riedel (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O) et le sulfate de calcium anhydre ou Anhydrite Alfa (CaSO<sub>4</sub>).

En se basant sur les données de la littérature, où la solubilité mentionnée des sulfates à 20°C est de l'ordre de 2,5 g/l, nous avons choisi de dissoudre une quantité de sulfate de calcium de 0.125 g de CaSO<sub>4</sub> dans 50ml d'eau.

Deux béchers contenant la solution de CaSO<sub>4</sub> anhydre ont ainsi été préparés en parallèle, dans un premier temps. Ces solutions ont été agitées pendant 1heure puis la solution saturée est filtrée afin d'éliminer la phase solide. Pour déterminer la solubilité des sulfates dans un milieu basique, la chaux a été ajoutée au milieu réactionnel.

- Solution BaCl<sub>2</sub>

Une solution de chlorure de baryum à 5 % massique a été préparée par mélange de 50g de BaCl<sub>2</sub> dans une fiole de 1000ml d'eau distillée, tout en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique HCl pour acidifier la solution et pour former, pendant le dosage, un précipité fin de BaSO<sub>4</sub> facilement filtrable [5]. Par ailleurs, l'acidité du milieu conduit à l'adsorption de protons H<sup>+</sup>, lesquels seront libérés sous la forme d'acide sulfurique pendant la calcination dans le cas d'une précipitation en présence de superplastifiants.



- Les superplastifiants

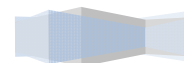
Deux superplastifiants dénommés SP1 et SP2 dans ce mémoire ont été utilisés. Le premier est un superplastifiant de type polymères à bases de résines de poids moléculaire élevé, il est présenté comme un superplastifiant hautement réducteur d'eau, recommandé pour la conception de béton pour lesquels une grande maniabilité pour un E/C bas est recherchée, le second est également un superplastifiant hautement réducteur d'eau dont l'action se situe sur la surface d'adsorption des grains de ciment et la séparation de chacun des grains. Il influence aussi le processus d'hydratation. Ce produit est une solution d'éther de polycarboxylate. Il peut être ajouté au mélange après ou en même temps que l'eau de gâchage dans le malaxeur.

Les solutions de superplastifiants SP1 et SP2 ont été préparées avant d'être mélangées avec les sulfates de calcium solide. La quantité d'adjuvant a été calculée en se plaçant dans le cas d'une pâte de ciment de rapport E/C=0,3 et d'une teneur en superplastifiants de 0,8% et 3% par rapport à la masse du ciment, soit respectivement un rapport SP/E =2,7% et 10%.

### 3.3.2 Précipitation des ions sulfate :

20 ml de la solution saturée de  $CaSO_4$  sont prélevés et sont ajoutés à 10 ml de la solution  $BaCl_2$  préparée préalablement, de façon à fournir du baryum largement en excès dans le milieu réactionnel. La solution est agitée pendant 24h afin d'obtenir une parfaite cristallisation du sulfate de baryum et d'être sûr que tous les ions sulfates ont bien été précipités.

La solution est ensuite filtrée puis le résidu solide est séché dans une étuve à  $120^\circ C$ , ou calciné à  $800^\circ C$  lorsque l'essai a été effectué en présence de superplastifiants. En effet, il est nécessaire d'effectuer une calcination du filtre car les superplastifiants s'adsorbent sur le précipité de sulfate de baryum et entraîne donc une augmentation de la masse du dépôt solide. Une température supérieure à  $700^\circ C$  est nécessaire afin d'éliminer le superplastifiant [5]. Les filtres sont ensuite pesés après leur refroidissement, ce qui permettra de calculer la concentration en ions  $SO_4^{2-}$  dans la solution initiale.





**Figure 5 :** Four à 700°C : Elimination du superplastifiant dans les filtres obtenus

### 3.3.3 Résultats expérimentaux des premiers essais :

Au moins deux mesures ont été effectuées afin de déterminer la solubilité des sulfates de calcium dans les différents milieux. Les moyennes des résultats des premiers essais sont regroupées dans les tableaux 3 et 4 pour chaque mesure. Afin de valider la valeur obtenue, une analyse DRX a été effectuée sur tous les échantillons pour vérifier la pureté des précipités de sulfate de baryum obtenus.

*Tableau 3 : résultats des premiers essais de solubilité des sulfates en présence de superplastifiants*

	En absence de chaux		En présence de chaux
	2,70%	10%	10%
Solubilité (SP1, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) (mol/l)	2,41E-02	4,47E-02	4,94E-02
Solubilité (SP1/ $CaSO_4$ ) (mol/l)	3,51E-02	5,72E-02	2,03E-02
Solubilité (SP2/ $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) (mol/l)	1,93E-02	2,79E-02	4,06E-02
Solubilité (SP2/ $CaSO_4$ ) (mol/l)	2,41E-02	4,33E-02	1,36E-02

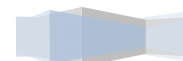


Tableau 4 : résultats des premiers essais de solubilité des sulfates en présence de superplastifiants

	En absence de chaux	En présence de chaux
Solubilité CaSO <sub>4</sub> (mol/l)	1,43E-02	2,27E-02
Solubilité CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol /l)	1,42E-02	1,72E-02

Les résultats des analyses DRX de deux échantillons représentés sur les figures 5 et 6 ne confirment pas la pureté des précipités de sulfates de baryum. Les diffractogrammes montrent clairement la présence de carbonate de baryum BaCO<sub>3</sub> dans le premier et du sulfure de baryum BaS dans le deuxième.

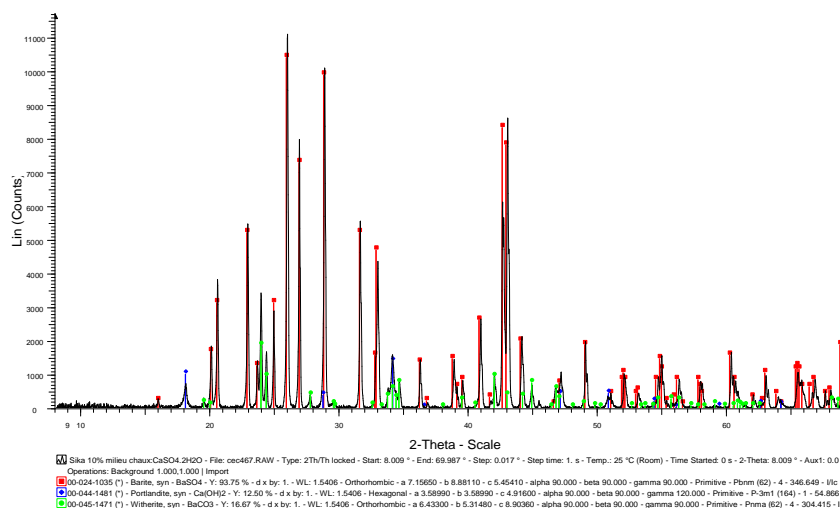


Figure 6: diffractogramme du précipité Gypse + SP1 à 10% + CaO : présence de BaCO<sub>3</sub>

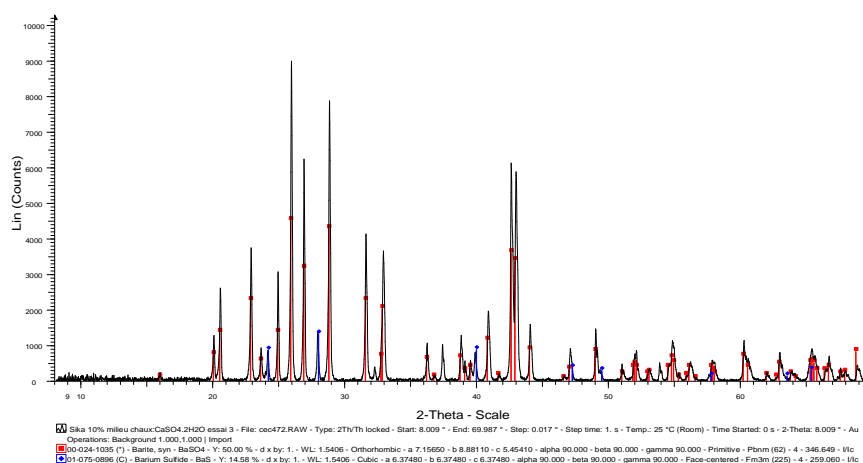
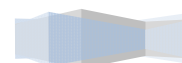


Figure 7: Diffractogramme du précipité Gypse + SP1 à 10% + CaO : présence de BaS



### 3.3.4 Difficultés et solutions envisagées :

Dans cette première partie d'étude de solubilité des sulfates, plusieurs difficultés ont été rencontrées. En effet d'après les résultats des analyses DRX obtenus, des impuretés cristallisées sont apparues avec le sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub>. Le BaS par exemple a été observé sur certains clichés et plus spécifiquement sur ceux obtenus en présence du superplastifiant SP1. Cette présence peut être expliquée par l'influence d'une espèce réductrice dans le superplastifiant capable de réduire le BaSO<sub>4</sub> en BaS.

Lors de l'étude de la solubilité en milieu basique, les diffractogrammes ont montré la présence de BaCO<sub>3</sub> qui peut se former au contact de la solution basique avec le dioxyde de carbone présent dans l'air ambiant et/ou de portlandite.

Pour remédier à ces problèmes, un lavage du filtre avec de l'acide chlorhydrique HCl a été par la suite réalisé pour éliminer toutes ces impuretés et le temps de contact avec l'air ambiant entre le sulfate de calcium dissout et le chlorure de baryum a été réduit à 15min.

Dans les cas où du BaS a été formé, une quantification par analyse Rietveld des diffractogrammes a été réalisée pour pouvoir déterminer avec précision la quantité du BaSO<sub>4</sub> précipité. Les résultats de cette quantification ont montré à chaque fois un très faible pourcentage de BaS par rapport à celui du BaSO<sub>4</sub>.

### 3.3.5 Résultats expérimentaux de la seconde série d'essais:

Le tableau 5 résume les résultats obtenus en prenant en compte les solutions apportées aux problèmes rencontrés.

Tableau 5 : Résultats des deuxièmes essais de solubilités des sulfates en présence ou non de superplastifiants

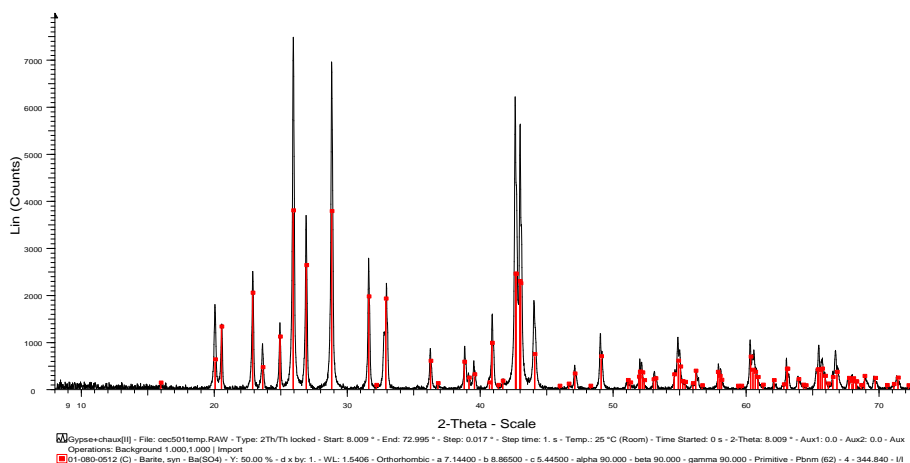
	En présence de chaux	sans chaux
Solubilité (SP1 (10%)/ CaSO <sub>4</sub> 2H <sub>2</sub> O) (mol/l)	2,32E-02	4,36E-02
Solubilité (SP1 (10%)/ CaSO <sub>4</sub> ) (mol/l)	2,03E-02	3,20E-02
Solubilité (SP2(10%)/CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O)(mol/l)	1,70E-02	3,58E-02
Solubilité (SP2( 10%)/ CaSO <sub>4</sub> ) (mol/l)	1,72E-03	1,07E-02
Solubilité CaSO <sub>4</sub> (mol/l)	2,27E-02	1,43E-02
Solubilité CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O (mol/l)	1,55E-02	1,42E-02



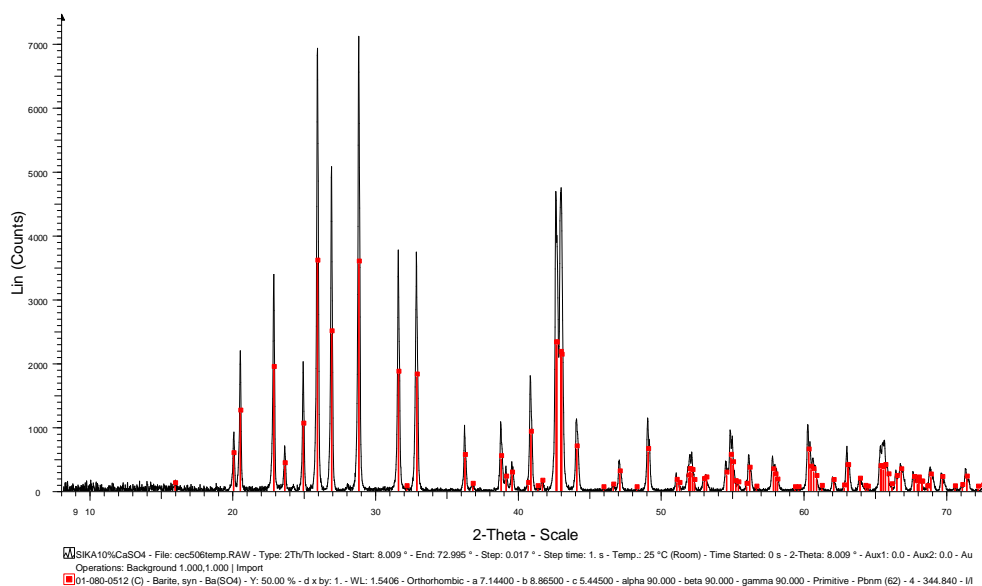
### 3.3.6 Analyse des résultats finaux :

#### 3.3.6.1 Analyse DRX

Après avoir effectué les changements cités précédemment, une analyse DRX a été effectuée sur tous les échantillons afin de vérifier la pureté des précipités de sulfate de baryum obtenus. Les résultats des analyses DRX de deux échantillons représentés dans les figures 7 et 8 confirment la pureté des précipités de sulfates de baryum.



**Figure 8 :** diffractogramme du précipité obtenu à partir de Gypse en milieu basique



**Figure 9 :** diffractogramme du précipité obtenu à partir de  $CaSO_4$  en présence du superplastifiant SP1



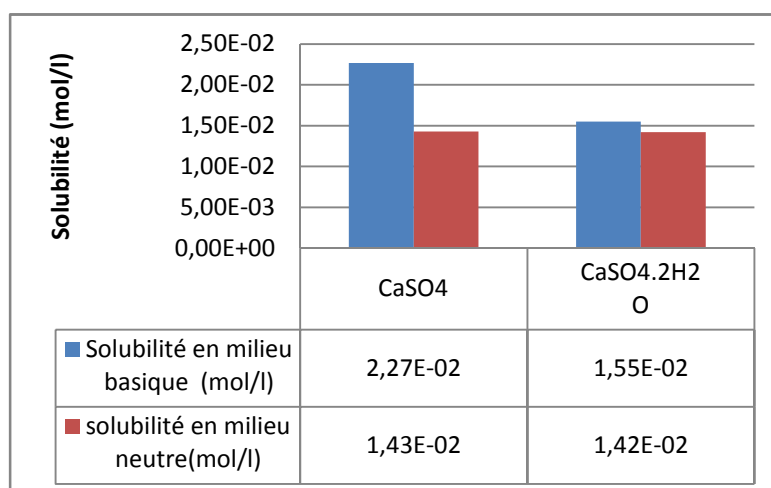


### 3.3.6.2 Comparaison entre un milieu neutre et un milieu basique en présence de chaux :

En premier lieu, la dissolution des sulfates a été réalisée en milieu neutre afin de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature et valider donc la méthode expérimentale. Les solubilités obtenues sont proches de celles trouvées lors de l'étude bibliographique.

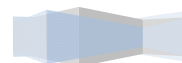
Par la suite, afin de se rapporter aux conditions rencontrées dans une pâte de ciment, il paraît plus intéressant d'étudier la solubilité des sulfates en milieu basique, saturé en chaux, et d'étudier l'influence des superplastifiants dans ce même milieu. C'est pour cette raison que de la chaux a été ajoutée au mélange.

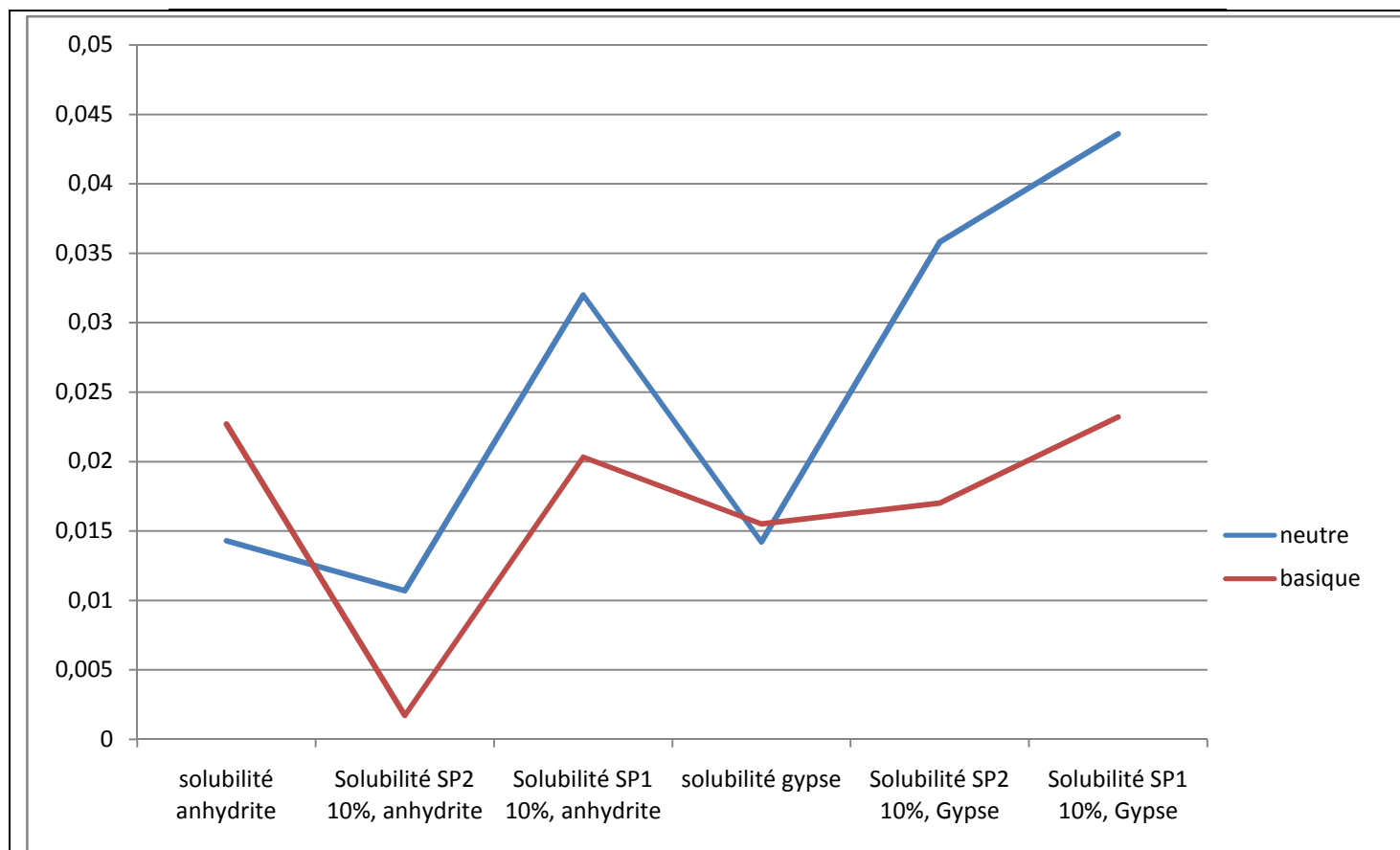
La figure 9 montre que les solubilités du gypse et de l'anhydrite augmentent en milieu basique, ce qui est en accord avec les données de la littérature (paragraphe 3.3.6.1).



**Figure 10** : Influence du milieu basique sur la solubilité des sulfates de calcium

Que ce soit en milieu neutre ou basique, la présence de superplastifiant permet d'augmenter la solubilité du gypse. Celle-ci augmente d'avantage en milieu neutre qu'en milieu basique. Par contre la solubilité de l'anhydrite diminue en présence de SP2, quel que soit le milieu.

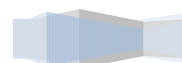


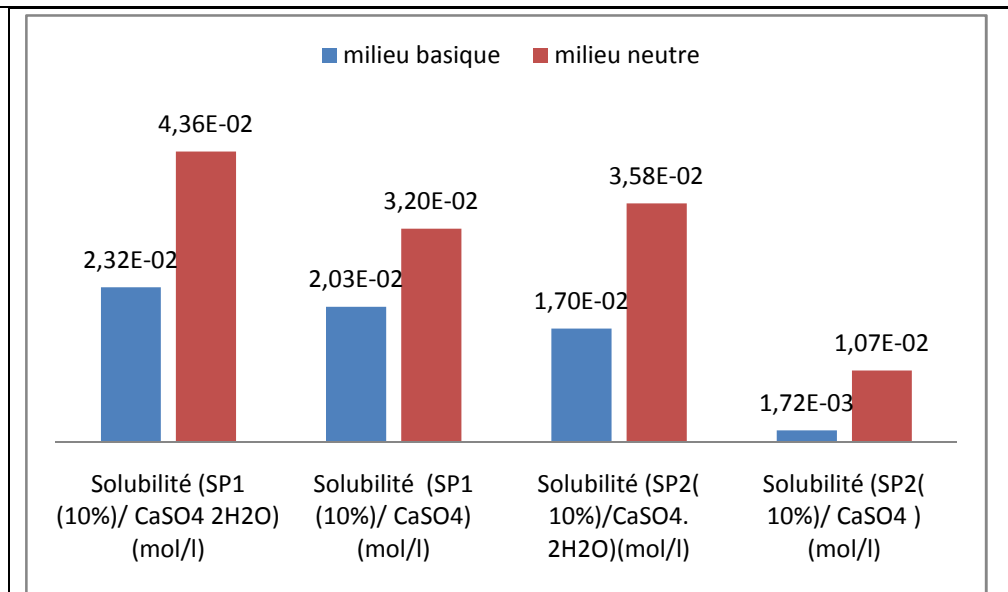


**Figure 11 :** Influence de l'ajout de superplastifiant dans les deux milieux neutre et basique

Les figures 11 et 12 montrent que les solubilités obtenues en présence de superplastifiant ont généralement été plus faibles en milieu basique qu'en milieu neutre. Cependant les solubilités devraient augmenter en milieu basique, selon la littérature, et c'est ce qui a été observé dans le cas où aucun superplastifiant n'est ajouté à la solution.

Cette diminution pourrait provenir du protocole expérimental mis en place pour éliminer les composés tels que carbonate ou hydroxyde qui apparaissent dans le précipité de sulfate de baryum (ajout d'acide (HCl)). Il se pourrait également qu'il y ait une interaction entre le milieu basique et les superplastifiants, qui ne favoriserait pas la solubilité du sulfate de calcium.

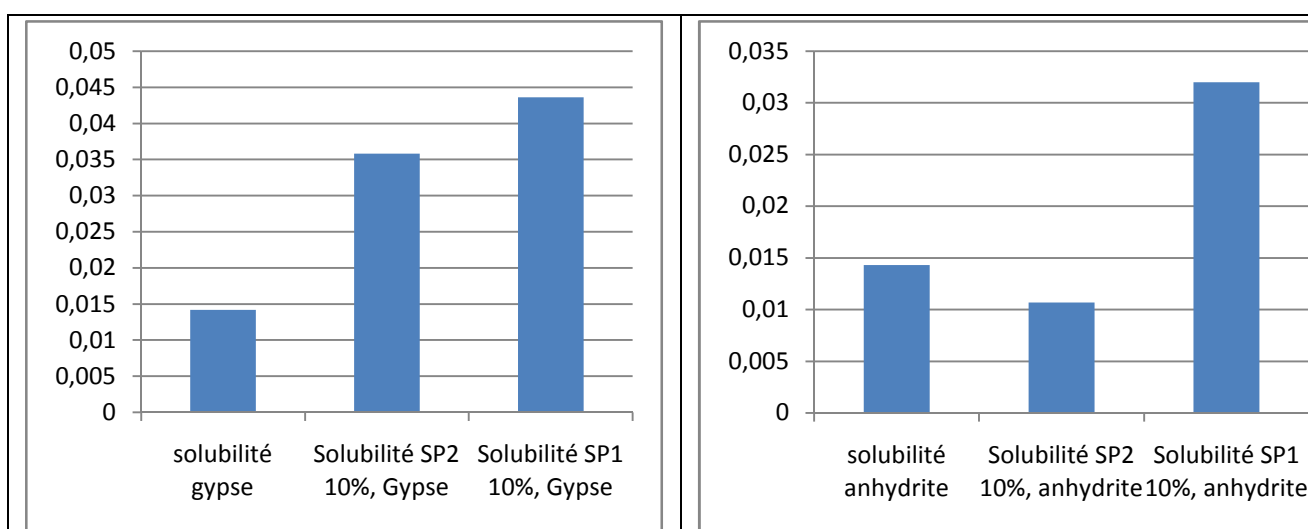




**Figure 12 :** Influence de la phase aqueuse sur la solubilité des sulfates

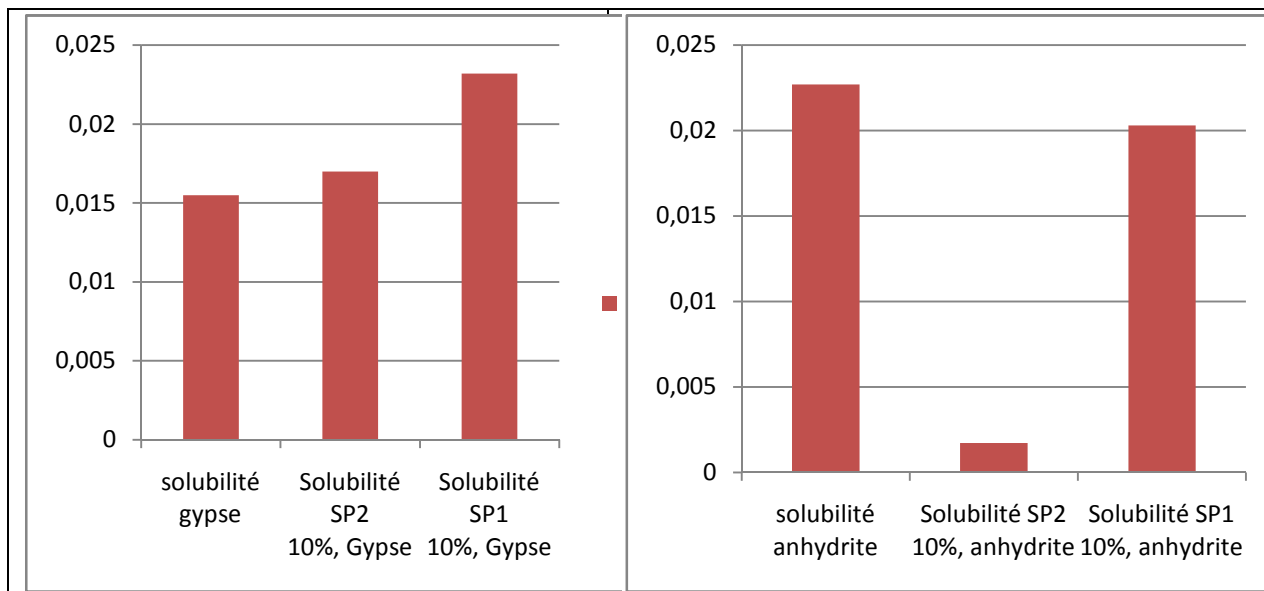
### 3.3.6.3 Influence des superplastifiants sur la solubilité en milieu neutre et basique :

La présence de superplastifiant dans la phase aqueuse entraîne une augmentation de la solubilité des sulfates de calcium. La figure 13 montre que la solubilité des sulfates anhydrite et dihydrate en milieu neutre augmente en présence de superplastifiant, cependant cet effet diffère en fonction du type de sulfates de calcium et du type de superplastifiants, dans le cas du superplastifiant SP2 la solubilité de l'anhydrite diminue.



**Figure 13 :** Influence des superplastifiants sur la solubilité des sulfates en milieu neutre

En milieu basique, la figure 14 montre que la solubilité en présence de superplastifiant augmente comme dans le milieu neutre sauf dans le cas du superplastifiant SP2 ou la solubilité de l'anhydrite diminue.



**Figure 14 :** Influence du superplastifiant sur la solubilité des sulfates en milieu basique

L'ajout de superplastifiants joue donc un rôle très important puisque la solubilité des sulfates augmente en présence de ces derniers. Cette augmentation est fonction de la nature du superplastifiant utilisé ; cette étude a en effet montré que la solubilité des sulfates est plus importante en présence du super plastifiant SP1, et qu'elle augmente au fur et à mesure de la concentration en superplastifiant.

Les résultats des premiers essais effectués en milieu neutre sur des concentrations variables de superplastifiant ont permis de constater que la solubilité des sulfates est plus importante en présence du superplastifiant SP1, et qu'elle augmente proportionnellement à la concentration de ce dernier (figure 15).

La valeur de la solubilité à 4% est à l'origine des résultats obtenues dans la thèse « Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires /superplastifiants » cité dans les référence bibliographique à la fin de ce rapport.



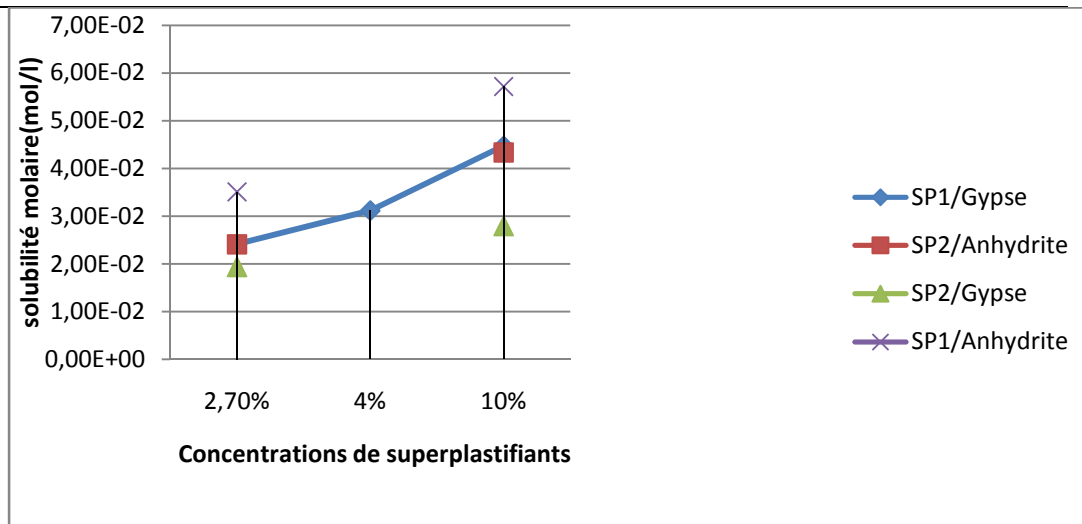
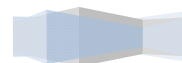


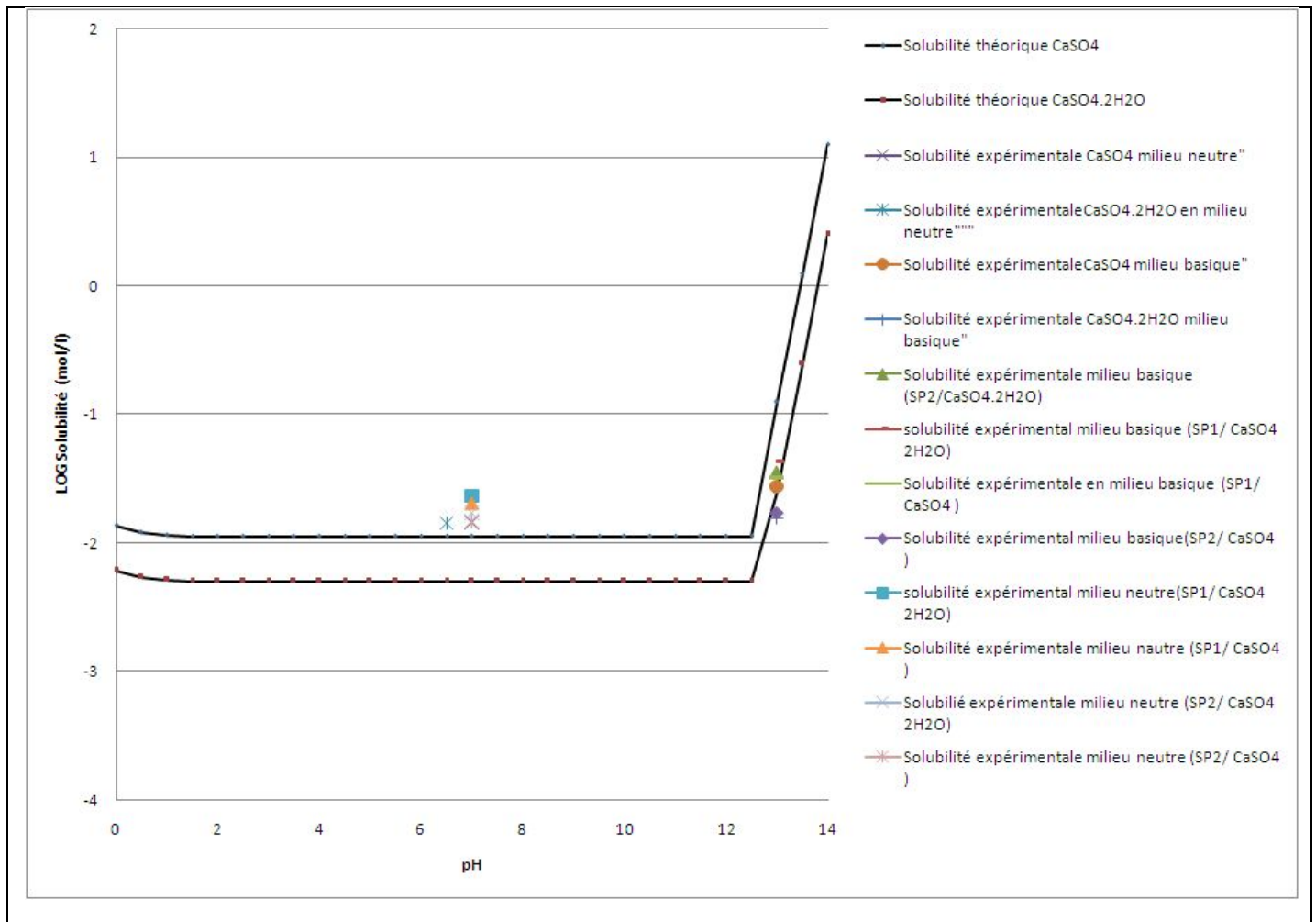
Figure 15 : Evolution de la solubilité en fonction de la concentration des superplastifiants en milieu neutre

Pour conclure, la solubilité des sulfates augmente avec l'ajout de superplastifiants quelque soit le pH. Cette augmentation est plus importante dans le cas du gypse par rapport à celle de l'anhydrite et dans le cas du superplastifiant SP1 par rapport à SP2.

### 3.3.6.1 Comparaison des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques

La courbe présentée figure 16 représente un diagramme du logarithme de la solubilité apparente du gypse et de l'anhydrite suivant les données de la littérature et en tenant compte de la prédominance des espèces en fonction du pH. Les résultats représentés par des points sont les solubilités expérimentales obtenues dans les différents milieux réactionnels.



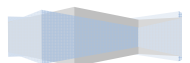


**Figure 16 :** Diagramme du logarithme de la solubilité théorique en fonction du pH et représentation des résultats expérimentaux

Ce diagramme représente d'une façon bien détaillée une comparaison entre les résultats de littérature et les résultats expérimentaux obtenus.

Pour les solubilités en milieu neutre et basique, en l'absence de superplastifiant, nous pouvons remarquer que les résultats obtenus au cours de cette étude sont identiques à la solubilité théorique.

Les solubilités en présence de superplastifiant sont plus importantes que celle observées en absence de superplastifiant mais elles restent toujours en corrélations avec la courbe. En effet, La présence de superplastifiant dans la phase aqueuse quelque soit le pH entraîne une augmentation de la solubilité des sulfates de calcium.



## 4 REACTIVITE DES PHASES ALUMINATES :

La première partie de ce paragraphe traite de la synthèse des deux variétés cristallines de l'aluminat tricalcique : la variété cubique et orthorhombique. La pureté des phases synthétisées a été ensuite vérifiée par diffraction des rayons X et la présence d'impuretés a été quantifiée par analyse Rietveld. Enfin la dernière partie porte sur la réactivité de ces phases de synthèse, avec du gypse ou de l'anhydrite et en présence ou non de superplastifiant. L'influence des variétés cristallines sur la réactivité de la phase aluminat est enfin commentée.

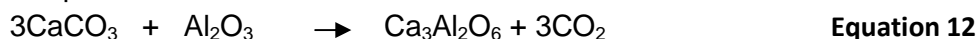
### 4.1 Synthèse des différentes variétés cristallines du C<sub>3</sub>A :

#### 4.1.1 Synthèse du C<sub>3</sub>A cubique à 1100°C

L'oxyde d'aluminium Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> sont les deux matières premières nécessaires à la synthèse de l'aluminat tricalcique.

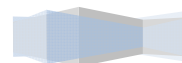
Ces deux poudres ont été pesées suivant le rapport stœchiométrique de la réaction, broyées dans un mortier en agate puis intimement mélangées dans un agitateur type « Turbula », pendant 24 heures.

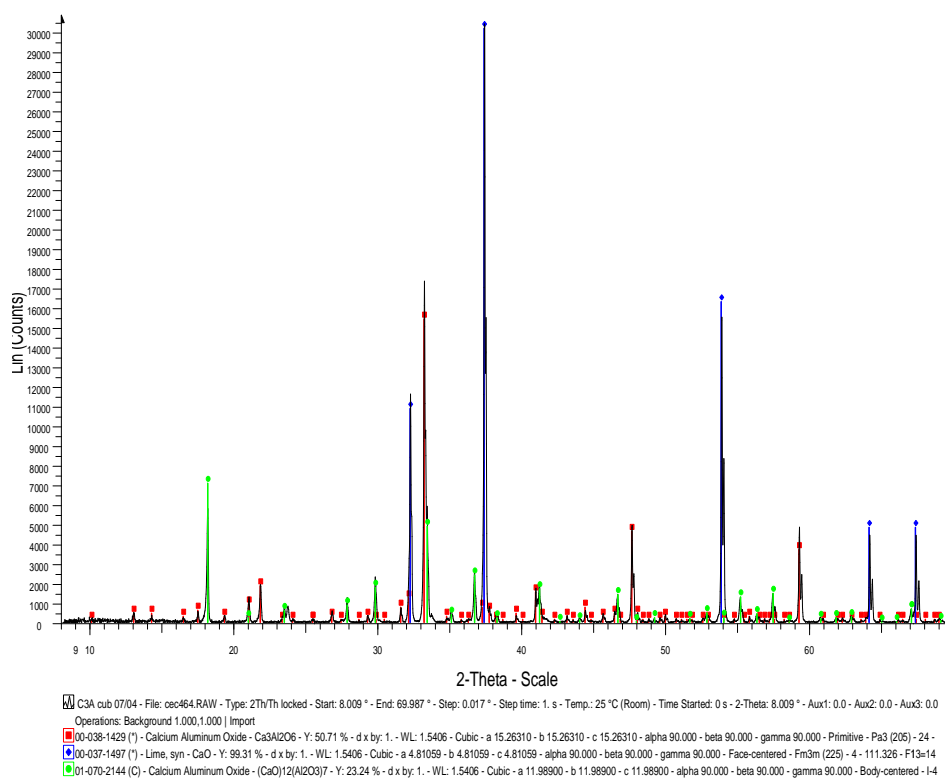
L'équation de réaction est la suivante :



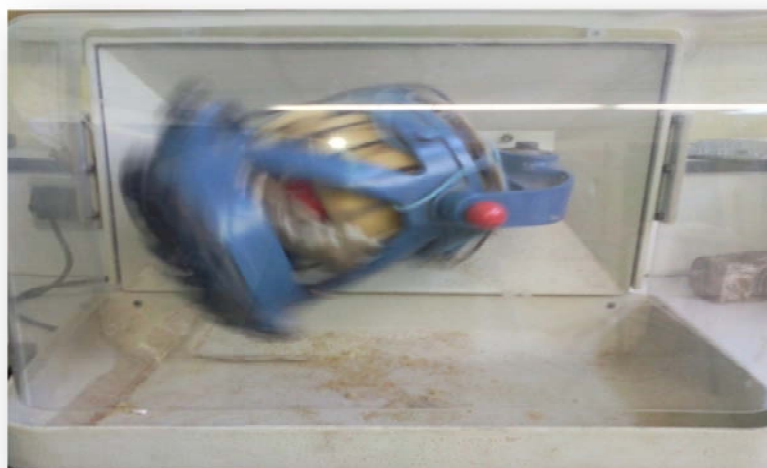
Le mélange des deux poudres est ensuite compacté sous forme de pastilles cylindriques afin d'améliorer le contact entre les réactifs, puis chauffé dans un creuset en platine. La synthèse nécessite au moins 3 recuits d'une heure avant l'obtention d'une phase pure. Entre chaque recuit la poudre est finement broyée dans un mortier en agate et à nouveau pastillée.

En se basant sur le diagramme de phase du système CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le C<sub>3</sub>A apparaît stable dès 1100°C. Un premier essai de synthèse a donc été effectué par recuit des pastilles en trois fois à 1100°C. Cette température n'est pas suffisante pour former la phase C<sub>3</sub>A pure puisque l'analyse DRX présentée sur la figure 17 montre la présence en grande quantité de chaux libre et de l'aluminat C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>.





**Figure 17 :** Diffractogramme de la phase aluminat cubique  $C_3A$  à 1100°C



**Figure 18:** Mélange des poudres d'oxyde d'aluminium  $Al_2O_3$  et de carbonate de calcium  $CaCO_3$  par le Turbula

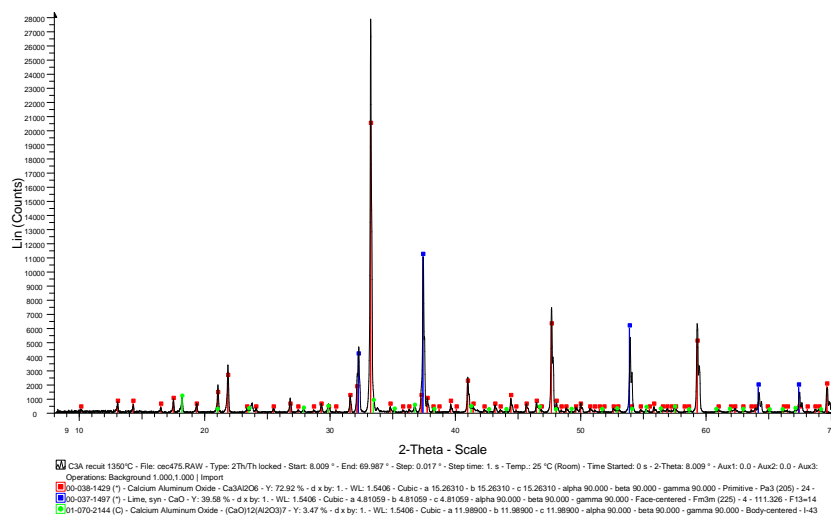




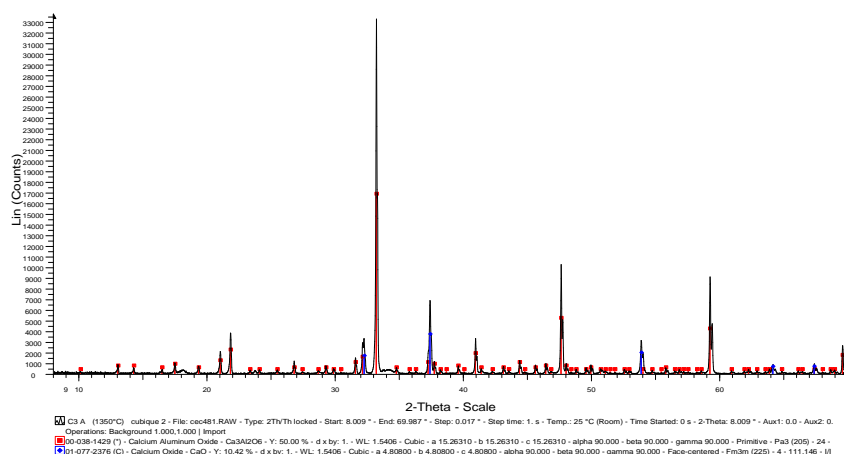
#### 4.1.2 Synthèse du $C_3A$ cubique à 1350°C et 1450°C

Comme la synthèse du  $C_3A$  n'était pas complète à 1100°C, un recuit supplémentaire du produit à 1350°C a été réalisé. Parallèlement à cet essai, un autre mélange d'alumine et de carbonate de calcium a été préparé puis recuit à 3 reprises pendant 1 heure à 1350°C.

Les diffractogrammes DRX des produits obtenus sont présentés respectivement sur les figures 19, 20 et 21.

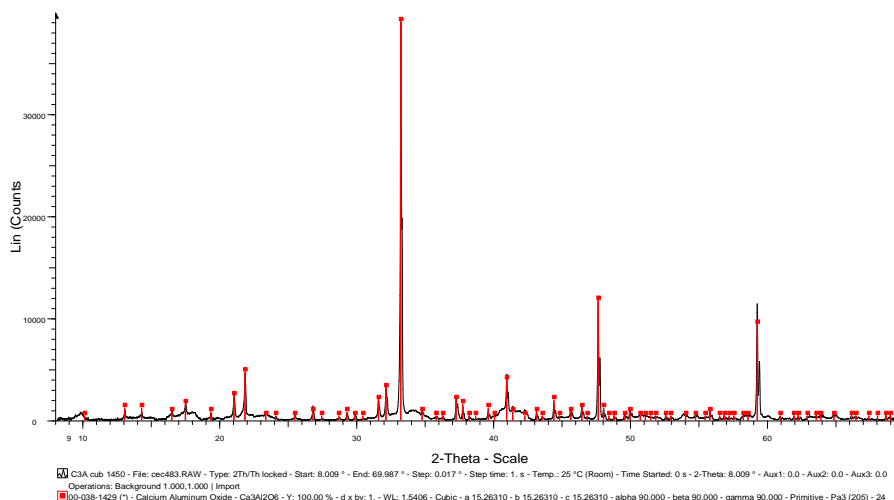


**Figure 19 :** Diffractogramme du produit obtenu à 1100°C puis recuit 1h à 1350°C



**Figure 20 :** Diffractogramme de la phase aluminat cubique  $C_3A$  recuit 3 fois pendant 1h à 1350°C

Finalement, suite à une recherche bibliographique sur la synthèse de la phase aluminat [4] et du diagramme de phase du système  $CaO-Al_2O_3$ , une synthèse a été effectuée à 1450°C, qui est la température de clinkérisation.

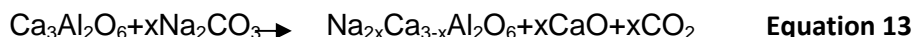


**Figure 21:** Diffractogramme de la phase aluminat cubique C<sub>3</sub>A recuit 3 fois à 1450°C°

L'analyse DRX montre que le C<sub>3</sub>A cubique est obtenu pur lorsque la température de synthèse atteint une température de 1450°C.

#### 4.1.3 Synthèse du C<sub>3</sub>A Orthorhombique

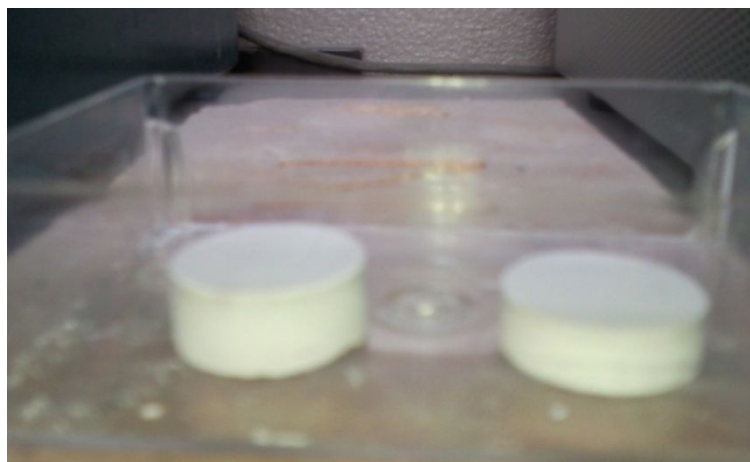
La synthèse du C<sub>3</sub>A orthorhombique est réalisée selon un mode opératoire similaire à la synthèse de la phase cubique à partir d'un mélange de C<sub>3</sub>A cubique et une quantité de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> variable selon que l'on souhaite conserver ou non une fraction de C<sub>3</sub>A cubique dans le produit final. La réaction de synthèse est la suivante :



La teneur massique insérée en oxyde de sodium Na<sub>2</sub>O dans le réseau du C<sub>3</sub>A influence la structure cristalline de C<sub>3</sub>A. D'après l'étude bibliographique sur la synthèse du C<sub>3</sub>A présentée dans le premier chapitre de ce rapport, le Tableau 2 donne en détail le pourcentage massique de Na<sub>2</sub>O et les variétés cristallines du C<sub>3</sub>A obtenue (cubique, orthorhombique, monoclinique).

Une synthèse a été réalisée à partir d'un mélange de 93% en masse de C<sub>3</sub>A cubique et de 7% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Une fois compacté, le mélange est chauffé à 1350°C. Le temps de recuit est limité à 15 minutes en raison de la forte volatilisation des composés alcalins à haute température. De même, un excès de carbonate de sodium a été ajouté par rapport à la théorie, pour compenser les pertes dues à la volatilisation.

En tenant compte d'une volatilisation d'environ 10% de  $Na_2O$  [6] au cours du traitement thermique, le produit préparé correspond à du  $C_3A$  dopé à environ 3.8% de  $Na_2O$ . Dans ce cas la phase aluminat cristallise uniquement dans le réseau orthorhombique.

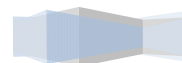


**Figure 22 :** Pastille de  $C_3A$  la sortie du four à  $1450^{\circ}C$

## 4.2 Composition des phases aluminates de synthèse :

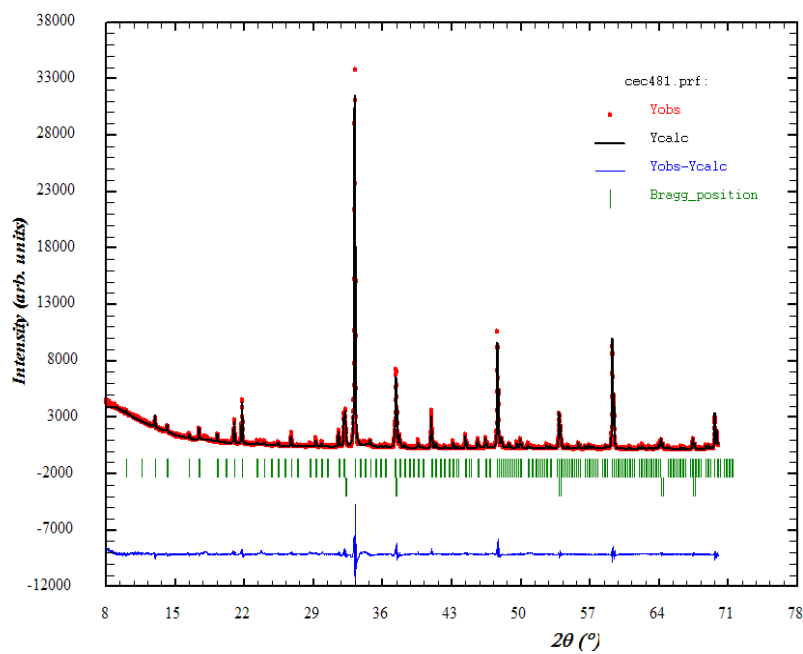
La quantification des phases aluminates synthétisées selon le mode opératoire décrit précédemment a été réalisée par analyse Rietveld grâce au logiciel Fullprof [7]. Les diffractogrammes enregistrés sur poudre et ceux calculés sont présentés pour chacune des phases. Ensuite, les paramètres de maille et les teneurs massiques des composés sont détaillés sur le Tableau qui suit.

Les facteurs de confiance  $R_{Bragg}$  et  $R_f$  qui sont des paramètres statistiques qui mesurent l'accord entre le diffractogramme calculé et le diffractogramme mesuré doivent converger vers zéro pour obtenir des résultats plus précis. Le facteur  $R_{Bragg}$  est relatif aux intensités et le facteur  $R_f$  aux facteurs de structures.



#### 4.2.1 Composition de la phase $C_3A$ cubique :

La figure 23 présente les diffractogrammes relatifs à la phase aluminat cubique, les données correspondant à cette phase sont présentées dans le tableau 6.



**Figure 23 :** Diffractogrammes mesuré et calculé de la phase aluminat cubique

Tableau 6 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminat cubique

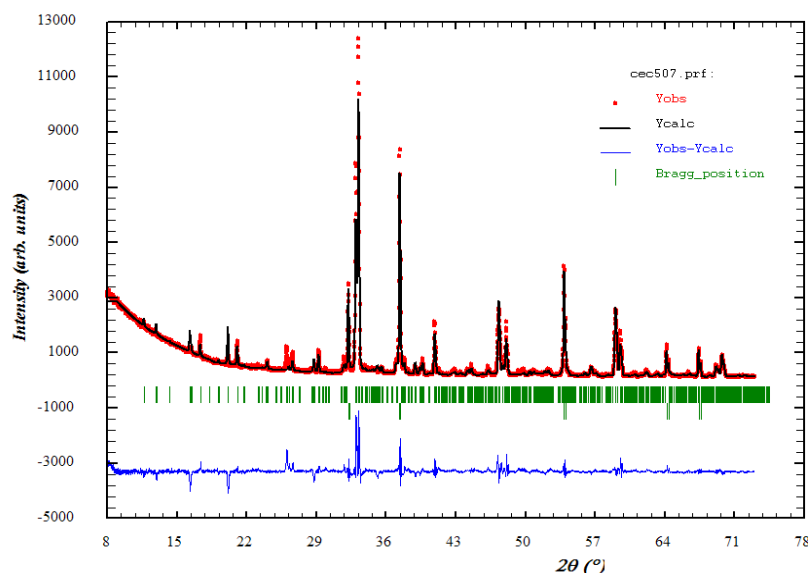
Phase	$C_3A$ cubique	CaO
Fraction massique(%)	83.66	16.34
Symétrie	Cubique	Cubique
Paramètres de maille	$a=15.259 \text{ \AA}$	$a=4.809 \text{ \AA}$
$R_{Bragg}$	7.94	3.69
$R_f$	6.3	4.43

La phase aluminat cubique synthétisée renferme de la chaux CaO, la teneur en ce composé s'élève à 16.34%.



#### 4.2.2 Composition de la phase $C_3A$ orthorhombique :

La figure 24 présente les diffractogrammes relatifs à la phase aluminat orthorhombique, les données correspondant à cette phase sont présentés dans le tableau 7

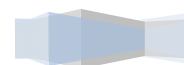


**Figure 24 :** Diffractogrammes mesuré et calculé de la phase aluminat Orthorhombique

Tableau 7 : Fractions massiques et paramètres de maille des composés présents dans la phase aluminat orthorhombique

Phase	$C_3A$ orthorhombique	CaO
Fraction massique(%)	71.82	28.18
Symétrie	Orthorhombique	Cubique
Paramètres de maille	a=10.863 Å b=10.846 Å c=15.121 Å	a= 4.809 Å
$R_{Bragg}$	22.4	4.03
$R_f$	21.3	1.78

La détermination de la composition des phases aluminates synthétisées va nous permettre d'étudier leurs réactivités lors de l'hydratation en présence de sulfates de calcium et de superplastifiants.



## 4.3 Hydratation des phases aluminates :

On décrira dans une première partie le système réactionnel choisi pour l'étude de l'hydratation des phases aluminates. Les différentes phases hydratées ont été analysées par diffraction des rayons X et seront présentées. Enfin, une représentation des observations des produits d'hydratation au Microscope Électronique à Balayage (MEB) complètera cette partie de l'étude.

### 4.3.1 Protocole expérimental :

Le système réactionnel pour étudier la réactivité de la phase aluminat se compose du sulfate de calcium anhydre ou dihydrate (CaSO<sub>4</sub> ou CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), de l'aluminat tricalcique C<sub>3</sub>A cubique ou orthorhombique et de la chaux produite lors de la synthèse, le tout est mélangé en phase aqueuse en présence ou non de superplastifiant.

En ce qui concerne les proportions de chacun de ces composés, nous avons considéré les calculs pour 5g de ciment et un rapport E/C de 0.3. Les teneurs moyennes en gypse et en C<sub>3</sub>A dans un ciment sont respectivement de 5% et 10%. 500 milligrammes de C<sub>3</sub>A, 250 milligrammes de gypse ou anhydrite et une masse de 1,5 gramme d'eau distillée ont été utilisées dans le mélange. En se basant sur la teneur maximale de superplastifiant préconisée par les fournisseurs de superplastifiant (3% de masse par rapport au ciment), 150mg de superplastifiant ont été ajoutés.

L'eau et le superplastifiant sont mélangés dans un bécher à l'aide d'un agitateur magnétique. Les phases solides ont été broyées dans un mortier en agate puis ont été ajoutées dans le bécher contenant l'eau ou l'eau et le superplastifiant de manière à homogénéiser le mélange et former une pâte.

L'agitation est arrêtée après 15 minutes d'hydratation, la pâte est filtrée puis le filtre est lavé par une solution d'acétone, afin d'arrêter définitivement l'hydratation. En effet, l'eau contenue dans la pâte filtrée peut faire poursuivre l'hydratation, c'est pour cette raison que le filtre a été lavé avec une solution d'acétone.

### 4.3.2 Composition des produits hydratés :

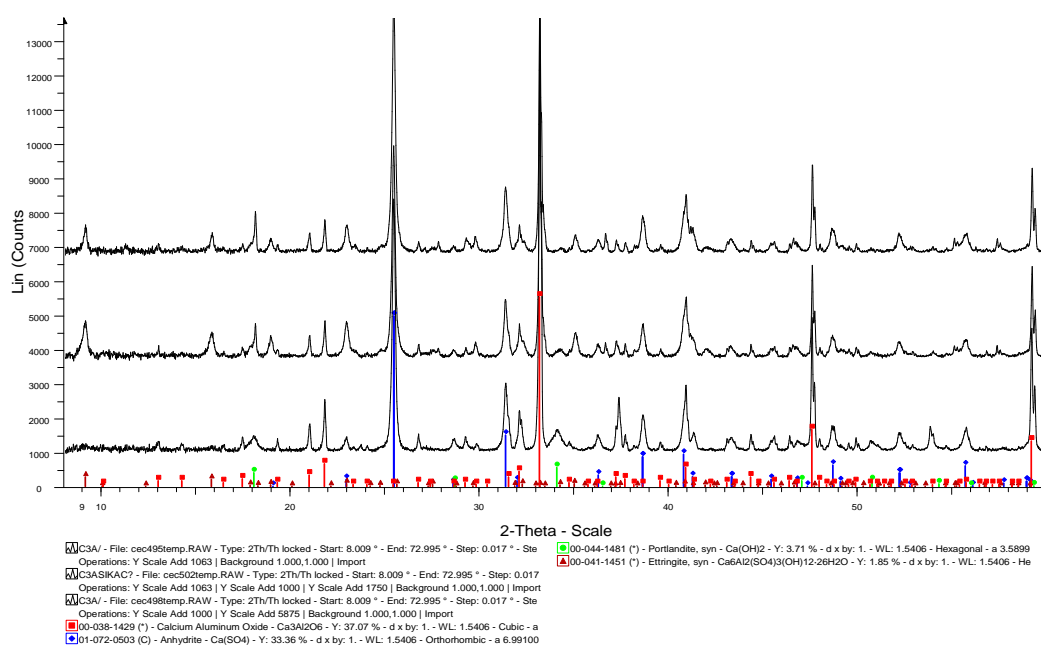
#### 4.3.2.1 *Analyses DRX :*

Les produits hydratés sont analysés par DRX.

Les figures 19 et 20 présentent respectivement les diffractogrammes des produits hydratés du C<sub>3</sub>A cubique et orthorhombique, dans les différents milieux étudiés (eau distillée, solution SP1, solution SP2).

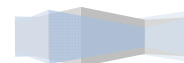
On peut constater que la quantité d'ettringite formée est très faible après 15 minutes d'hydratation.

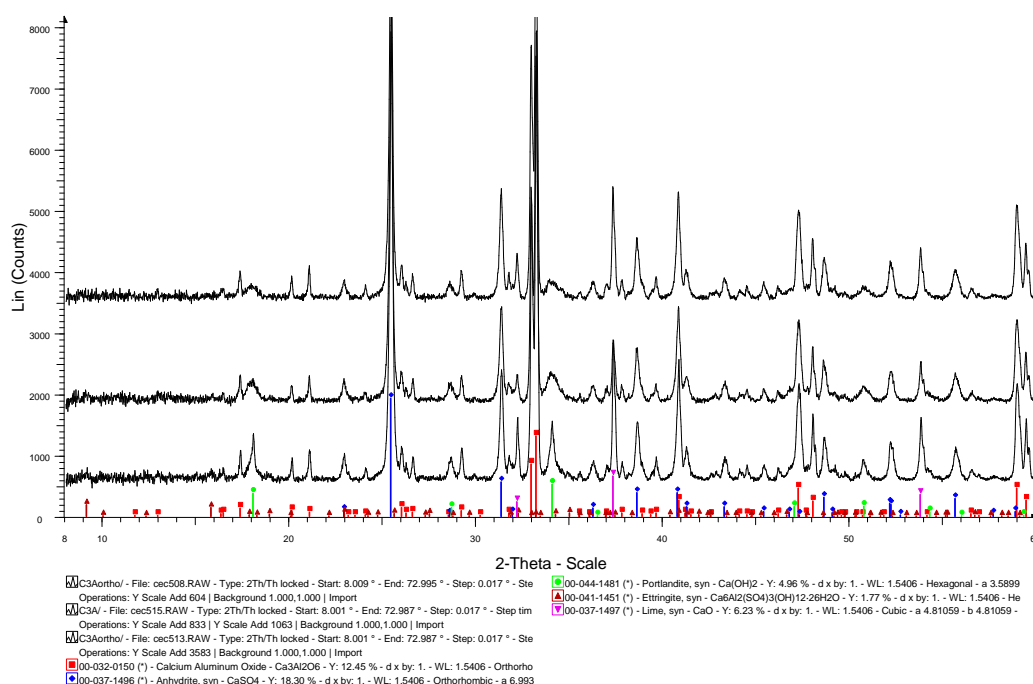




→ SP2
→ SP1
→ Eau distillée

**Figure25** : Diffractogrammes de la phase  $C_3A$  cubique hydratée en présence d'anhydrite dans les 3 milieux eau, SP1 et SP2





→ SP2
→ SP1
→ Eau distillée

**Figure 26 :** Diffractogrammes de la phase  $C_3A$  orthorhombique hydratée en présence d'anhydrite dans les trois milieux SP1, SP2 et eau distillée

On peut toutefois remarquer, notamment dans le cas du  $C_3A$  cubique, que la quantité d'ettringite formée semble plus importante en présence de superplastifiant. De même, il semblerait que le milieu SP1 est celui pour lequel l'ettringite est présente en plus grande quantité, milieu pour lequel la solubilité des sulfates est la plus importante, ce qui confirme ici l'influence des superplastifiants sur la réactivité entre l'aluminat tricalcique et le sulfate de calcium.

Il aurait été souhaitable de quantifier les différentes phases formées par analyse Rietveld mais compte tenu des trop faibles teneurs en ettringite obtenues, la quantification par cette méthode ne serait pas fiable et représentative.

Il est également intéressant de noter que les quantités d'ettringite formée sont dans tous les cas inférieures à celles obtenues lors de précédents travaux pour lesquels les pâtes avaient été seulement filtrées [5], et donc de noter l'importance de l'arrêt d'hydratation par l'acétone.



#### 4.3.3 Microstructures des produits hydratés :

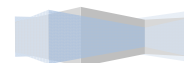
Les systèmes d'aluminat tricalcique et de sulfate de calcium précédemment étudiés ont été observés au Microscope Electronique à balayage afin de caractériser la morphologie des hydrates formés après 15 minutes d'hydratation. Dans un premier temps, l'influence de la variété cristalline du  $C_3A$  sur la microstructure des produits dans l'eau distillée est étudiée. Dans un deuxième temps, l'influence des superplastifiants sur la morphologie des hydrates est étudiée.

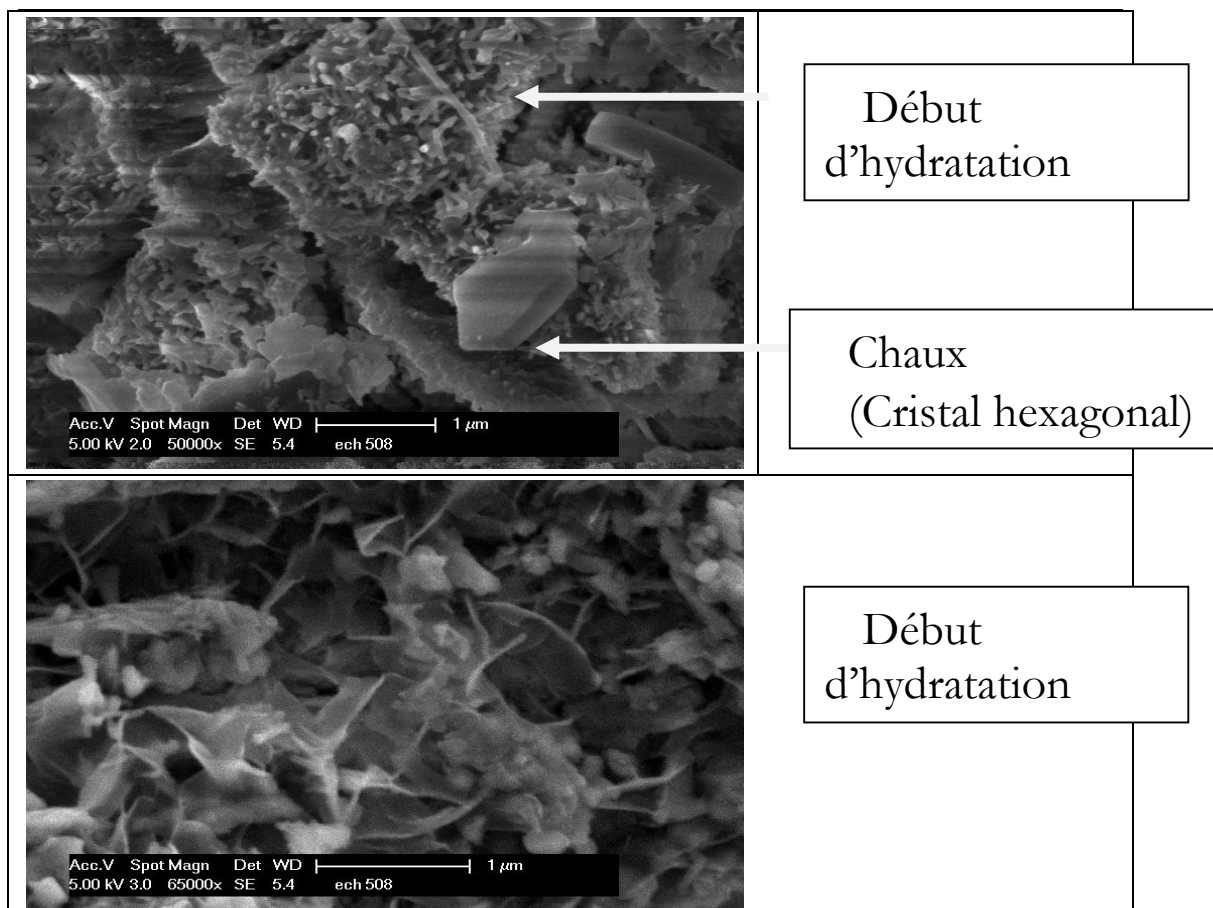
- Influence de la variété cristalline

Les micrographies obtenues sur les mélanges de  $CaSO_4$  et de la phase  $C_3A$  cubique (Figure 27) et de la phase aluminat orthorhombique (Figure 28) hydratés pendant 15 min dans l'eau distillée sont présentées.



**Figure 27 :** Micrographies du mélange  $C_3A$  cubique +  $CaSO_4$  après 15 min d'hydratation dans de l'eau distillée





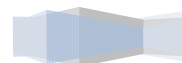
**Figure 28 :** Micrographies du mélange  $C_3A$  orthorhombique +  $CaSO_4$  après 15 min d'hydratation dans de l'eau distillée

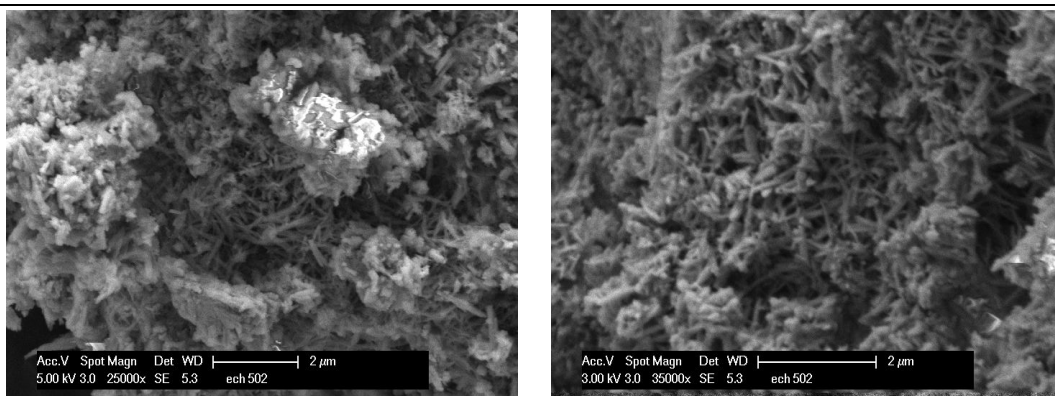
Nous avons remarqué un début d'hydratation par la présence de petites aiguilles, qui sont en quantité plus importante pour la phase orthorhombique.

- Influence du type de superplastifiant :

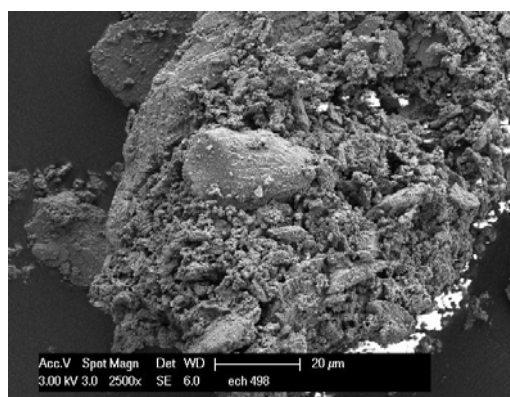
Les figures 29 et 30 montrent l'influence du superplastifiant sur la morphologie des produits d'hydratation. En effet, en présence du superplastifiant SP1 un début d'hydratation est remarqué contrairement au superplastifiant SP2.

La formation d'hydrates est plus importante dans le milieu contenant des superplastifiants alors qu'elle est moins apparente avec l'eau distillée.

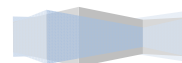




**Figure 29** : Micrographies du mélange  $C_3A$  cubique+  $CaSO_4$  après 15 min d'hydratation dans la solution de superplastifiants SP1



**Figure 30** : Micrographies du mélange  $C_3A$  cubique+  $CaSO_4$  après 15 min d'hydratation dans la solution de superplastifiants SP2



## 5 CONCLUSION :

La recherche bibliographique menée au début de cette étude était indispensable pour obtenir des informations sur la composition chimique du ciment et de ces différentes phases.

De plus, une étude sur la synthèse et le processus d'hydratation de la phase  $C_3A$  a été réalisée. Ceci nous a permis de déterminer la température ( $1450^{\circ}C$ ) de formation de la phase  $C_3A$  nécessaire pour obtenir en trois recuits ce composé pur.

La présence de superplastifiants augmente la solubilité des sulfates de calcium, quelque soit le milieu réactionnel.

Les solubilités obtenues ont généralement été plus faibles en milieu basique qu'en milieu neutre, ce qui peut être dû aux nombreuses difficultés rencontrées lors des essais. Il conviendrait alors d'améliorer le procédé de dosage afin de valider les résultats obtenus. En milieu neutre, le gypse et l'anhydrite ont montré un comportement différent, en fonction de la teneur en superplastifiant, puisque la solubilité du gypse augmente avec la teneur en superplastifiant ajouté alors que celle de l'anhydrite semble atteindre un palier.

Ensuite, nous avons procédé à la synthèse des deux variétés cristallines cubique et orthorhombique de la phase  $C_3A$ . Pour une température inférieure à  $1450^{\circ}C$ , la phase aluminat n'est pas pure puisque de la chaux apparaît sur le diffractogramme. Ces deux poudres ont été analysées par DRX et quantifiées à l'aide du logiciel Fullprof, ce qui a fait ressortir une quantité de chaux cristallisée à 28.18% (au maximum) pour la forme orthorhombique du  $C_3A$  (Tableau 7).

Enfin, les micrographies des produits d'hydratation du  $C_3A$  montrent que la phase orthorhombique semble avoir une plus grande réactivité que la phase cubique puisque l'état d'hydratation semble plus avancé. De même, il a été observé que le début d'hydratation est plus important dans un milieu en présence de superplastifiants que sans ajouts de superplastifiants. Cette observation est à relier avec l'augmentation de la solubilité des sulfates en présence de superplastifiant démontrée lors de l'étude de la solubilité des sulfates.

Au terme de cette recherche, un début d'hydratation de la phase aluminat a été obtenu par l'observation de faibles quantités d'ettringite. L'ajout d'acétone a été bénéfique pour stopper l'hydratation du  $C_3A$ , mais il a freiné la formation de l'ettringite et l'a limitée à de faibles taux peu visibles au M.E.B.

Ce travail a permis de confirmer la plus grande réactivité de la phase orthorhombique par rapport à celle cubique, ce qui avait déjà été mis en évidence lors de précédents travaux. Cette étude a permis d'apporter des compléments sur la solubilité des différents types de sulfates de calcium, en milieu neutre et milieu basique. Il a permis de montrer une différence de comportement entre l'anhydrite et le gypse. Il serait donc intéressant pour la suite de l'étude, de s'intéresser plus particulièrement à la différence de réactivité du  $C_3A$  avec les deux types de sulfate.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] GRIESSER Andreas Dipl.Nat. ETH ZÜRICH, Cement-Superplastizer Interactions at ambient temperatures. Rheology, Phase Composition, Pore Water and Heat of Hydration of cementitious systems. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, 2002
- [2] LOTA J.S., KENDALLN K., BENSTED J., Mechanism for the modification of Portland cement hydration using polyacrylic acid. *Advances in Cement Research*, Vol. 12, No. 12, pp.45-46, 2000
- [3] BIGARE M., GUINIER A., MAZIERES C. REGOURD M., YANNAQUIS N., EYSEL W., HAHN T., WOERMANN E., Polymorphism of tricalcium silicate and its solid solutions, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 50, No. 11, pp. 609-619, 1967.
- [4] A. WESSELSKY, O.M. JENSEN, Synthesis of pure Portland cement phases, *Cement and Concrete Research*, 39, 973–980, 2009
- [5] EDWIGE NICOLAS, Compatibilités et incompatibilités liants cimentaires /superplastifiants, Thèse de doctorat, Université de Luxembourg et Université Henri Poincaré, Nancy I, 2010
- [6] CHATTERJEE A. K. : Role of volatiles in cement manufacture. *Advances in cement technology*, 203-2063,1983
- [7] RODRIGUEZ-CARVAJAL J., Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physics B : Physics of condensed Matter*, Vol.192, No. 1-2, pp. 55-69, 1993.
- [8] BROWN P.W., LIBERMAN L.O., FROHNSDORFF G.: Kinetics of the early hydration of tricalcium aluminate in solution containing calcium sulfate. *Journal of the American Ceramic society*, Vol.67,No.12,pp 793-795,1984.
- [9] GARTNER E.M., YOUNG J.F., DAMIDOT D.A., JAWED L: Structure and Performance of Cement. Spon Press, New York,U.S.A., p.57, 2002.

