



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

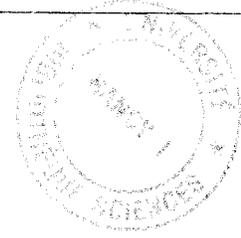
LIENS

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>



UFR STMP
GFD Sciences et Génie des Matériaux

THESE

**Présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY I
En Sciences et Génie des Matériaux**

par

Myriam CHLOUP-BONDANT

**ETUDE DES MECANISMES REACTIONNELS DANS
L'HYDRATATION DES SILICATES ET ALUMINATES
TRICALCIQUES EN PRESENCE D'UN FILLER CALCAIRE.**

**Soutenance publique le 9 Janvier 1996 devant la commission
d'examen**

MEMBRES DU JURY :

Président : M. O. EVRARD

Professeur à l'U. H. P. Nancy I

**Rapporteurs : M. P. COLOMBET
M. A. ROUSSET**

**Directeur de Recherches CNRS
Professeur à l' U. P. S. Toulouse**

**Examineurs : M. A. REMILLON
M. B. HAGUENAUER**

**Ingénieur
Professeur à l'U. H. P. Nancy I**

A mes parents,

A mon mari,

A mon fils,

SOMMAIRE

CHAPITRE 1 **ETUDE DE LA SOLUBILITE DE LA CALCITE**

I - ETUDE DE LA SOLUBILITE DE LA CALCITE

- 1. Introduction**
- 2. Aspects théoriques**
 - a) Le milieu acide
 - b) Le milieu neutre
 - c) Le milieu basique
- 3. Paramètres expérimentaux**
- 4. Solubilité de CaCO_3 dans une solution aqueuse de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$**
- 5. Solubilité de la calcite dans des solutions aqueuses de NaOH**
- 6. Solubilité de CaCO_3 dans des solutions aqueuses de Na_2CO_3**
- 7. Etude de la solubilité de CaCO_3 dans des solutions aqueuses de KOH**
- 8. Solubilité de CaCO_3 dans des solutions aqueuses de baryte**

II - CONCLUSION

CHAPITRE 2 **REACTIVITE DU SILICATE TRICALCIQUE EN PRESENCE DE CALCAIRE**

- ### **I - ETUDE COMPARATIVE DE L'HYDRATATION EN MILIEU CONFINE DU SILICATE TRICALCIQUE C_3S EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE CALCAIRE**

- 1. Introduction**
- 2. Préparation des échantillons**
- 3. Techniques d'analyse**
- 4. Etude de l'hydratation des échantillons par diffraction des rayons X**
- 5. Etude par microscopie électronique à balayage**
 - a) C₃S seul
 - b) C₃S-5% CaCO₃
 - c) C₃S-15% CaCO₃
 - d) C₃S-50% CaCO₃
- 6. Etude par analyse enthalpique différentielle (DSC)**
 - a) Analyse des échantillons à 1 jour
 - b) Analyse des échantillons à 3 jours
 - c) Analyse des échantillons à 7 jours
 - d) Analyse des échantillons à 28 et 90 jours
 - e) Analyse des échantillons à 180 et à 365 jours
- 7. Etude par thermogravimétrie (ATG)**
- 8. Analyse des échantillons par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)**
- 9. Analyse par Spectroscopie infrarouge (IR)**
- 10. Conclusion**

II - ETUDE COMPARATIVE DE L'HYDRATATION EN MILIEU HUMIDE DU SILICATE TRICALCIQUE EN L'ABSCENCE ET EN PRESENCE DE CALCAIRE

- 1. Introduction**
- 2. Diffraction des rayons X**
- 3. Microscope électronique à balayage**
 - a) Analyse des échantillons à 1 jour
 - b) Analyse des échantillons à 3 et 7 jours
 - c) Analyse des échantillons à 28 et 90 jours
 - d) Analyse des échantillons à 180 et 365 jours
- 4. Analyse par enthalpie différentielle DSC**
 - a) Analyse des échantillons à 1 jour
 - b) Analyse des échantillons à 3 et 7 jours
 - c) Analyse des échantillons de 28 à 365 jours
- 5. Analyse thermogravimétrique**
- 6. Résonance Magnétique Nucléaire**

7. Spectroscopie Infrarouge

III. CONCLUSION GENERALE SUR L'HYDRATATION DE C_3S EN PRESENCE DE \overline{CC}

CHAPITRE 3 **REACTIVITE DE L'ALUMINATE TRICALCIQUE EN PRESENCE DE CALCAIRE**

I - ETUDE DE L'HYDRATATION DE C_3A EN PRESENCE OU EN L'ABSENCE DE $CaCO_3$ EN MILIEU CONFINE

- 1. L'aluminate tricalcique ou C_3A**
 - a) La synthèse
 - b) Caractérisation du produit obtenu
- 2. Hydratation de C_3A - Bibliographie**
- 3. Hydratation de C_3A en présence et en l'absence de filler calcaire**
 - a) Analyse des échantillons par DRX
 - b) Analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage
 - c) Analyse des échantillons par DSC
 - d) Analyse des échantillons par thermogravimétrie
- 4. Conclusion**

II - ETUDE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINATE TRICALCIQUE EN PRESENCE OU EN L'ABSENCE DE FILLER CALCAIRE EN ATMOSPHERE HUMIDE NATURELLE

- 1. Analyse par diffraction des rayons X**
- 2. Analyse d'échantillons par microscopie électronique à balayage**
- 3. Analyse des échantillons par analyse enthalpique différentielle**
- 4. Analyse des échantillons par thermogravimétrie**
- 5. Analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge**

CHAPITRE 4
REACTIVITE D'UN MELANGE
(C₃S + C₃A)
EN PRESENCE DE CaCO₃ ET CaSO₄

**I ETUDE DE L'HYDRATATION D'UN MELANGE (C₃S + C₃A) EN PRESENCE
OU EN L'ABSENCE DE CALCAIRE EN MILIEU CONFINE**

1. Elaboration des échantillons
2. Analyse des échantillons par DRX
3. Analyse par microscopie électronique à balayage
4. Analyse enthalpique différentielle des échantillons (DSC)
5. Analyse thermogravimétrique des échantillons
6. Analyse des échantillons par spectrométrie infrarouge
7. Conclusion

**II ETUDE DE L'HYDRATATION D'UN MELANGE C₃S+C₃A EN PRESENCE
OU EN L'ABSENCE D'UN FILLER CALCAIRE CONSERVE EN MILIEU SATURE
D'HUMIDITE**

1. Elaboration des échantillons
2. Analyse par DRX des échantillons
3. Analyse par le microscope électronique à balayage
4. Analyse des échantillons par DSC
5. Analyse des échantillons par thermogravimétrie et IR

**HYDRATATION D'UN MELANGE (C₃S+ C₃A) EN PRESENCE DE SULFATES
ET DE CARBONATES DE CALCIUM**

1. Elaboration des échantillons
2. Analyse des échantillons par diffraction du rayon X
3. Analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage
4. Analyse des échantillons par enthalpie différentielle DSC
5. Analyse thermogravimétrique

6. Analyse par spectroscopie Infrarouge de Transmission

7. Conclusion

CONCLUSION

AVANT PROPOS

Ce présent mémoire est le fruit de recherches effectuées au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université Henri Poincaré-NANCY I, sous la direction du Professeur OMER EVRARD, un "chef" inoubliable par sa gentillesse, sa compréhension et ses conseils scientifiques judicieux.

Ce travail a également été réalisé dans le cadre du Projet National "Materloc Calcaires". Je remercie chaleureusement Monsieur ANDRE REMILLON, Directeur de ce projet, et Monsieur BERNARD HAGUENAUER, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I et acteur efficace de ce projet.

Je tiens également remercier Messieurs PIERRE COLOMBET, Directeur de Recherches au CNRS et Responsable du Laboratoire MTA du CTG (groupe Ital cementi - ciments français), et ABEL ROUSSET, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour m'avoir fait l'honneur de juger mon mémoire.

J'exprime ma gratitude à Monsieur CHRISTIAN PIKETTY, Directeur des établissements Piketty, pour avoir accepté de nous fournir le filler calcaire.

Je désire également associer à ce travail Monsieur F. JEANNOT, pour ses conseils techniques, Monsieur J.P. EMERAUX pour sa collaboration efficace en diffraction des rayons X, Monsieur A. KOHLER sans qui le microscope électronique à balayage ne serait pas une technique d'analyse vitale pour nos recherches, Mademoiselle J. JOFFRAIN qui a su nous fournir de superbes photos et Monsieur P. TEKELY pour la spectroscopie RMN.

Que Monsieur RENE GERARDIN, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré - NANCY I et Monsieur BERNARD DUPRE alias GASTON se voient chaleureusement remerciés pour leurs conseils pertinents.

Je tiens à remercier Mesdames A. EGG et F. ROCHER pour m'avoir aidé à dactylographier ce mémoire.

Enfin, c'est avec joie que je remercie tous mes collègues (dont la doyenne est Madame N.N) pour la bonne humeur dans laquelle se sont déroulés ces travaux de recherches.

NOTE LIMINAIRE

Le travail présenté a été mené au laboratoire de Chimie du Solide Minéral sous la direction du Professeur EVRARD et dans le cadre du Projet National «Materloc Calcaires» sous la direction de Monsieur REMILLON.

Comme je l'ai mentionné ci-dessus, ce travail a été effectué dans le cadre du Projet National «Materloc Calcaires». Ce projet est un programme de recherche développement axé sur l'utilisation optimale des *matériaux locaux* (d'où la dénomination *Materloc*) ce qui permet une gestion plus rationnelle et plus économique des ressources naturelles. Il est patronné par le Ministère de l'équipement, des transports et du tourisme.

Le deuxième nom de ce projet est *Calcaires*. En effet, en 1985 la consommation en France de granulats était de 300 millions de tonnes. Les granulats, matériaux que l'on emploie dans la confection des bétons, sont de granulométrie aléatoire et souvent inertes.

Quatre vingt pour cent de cette consommation était couverte par les granulats alluvionnaires siliceux. Or, cette ressource se raréfie ; il était donc nécessaire de trouver une nouvelle ressource n'engendrant aucune incidence économique insupportable pour les producteurs et utilisateurs.

Il se trouve qu'en Lorraine les matériaux dominants sont les calcaires. Il a donc été décidé d'utiliser le carbonate de calcium en substitution des sables siliceux, donc de confectionner des mortiers de granulats calcaires.

Un mortier «classique» est composé de sable et de ciment, dans un rapport sable/ ciment égal à 3 ; il est hydraté dans un rapport E/S (Eau/Solide) égal à 0.5. Les sables couramment employés sont siliceux et sont considérés inertes chimiquement.

Qu'en est-il pour les sables calcaires, et d'abord, quelle est la réactivité de CaCO_3 vis-à-vis des constituants d'un ciment Portland?

Pour simplifier ce mémoire, nous avons employé la notation cimentière (notation de Bogue).

$\text{C} = \text{CaO}$ $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ $\bar{\text{C}} = \text{CO}_2$ $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$ $\text{S} = \text{SiO}_2$ $\bar{\text{S}} = \text{SO}_3$ $\text{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3$

INTRODUCTION

Les ciments Portland, constitués majoritairement de silicates tri- et dicalciques (C_3S et C_2S^*), contiennent également en quantités variables (0 - 15%) de l'aluminate tricalcique C_3A^* et de l'aluminoferrite tétracalcique C_4AF^* et sont adjuvantés de sulfate de calcium à une teneur de l'ordre de 5%.

L'hydratation d'un tel ciment conduit à la formation de silicate monocalcique hydraté "CSH" et de portlandite $Ca(OH)_2$, venant de C_2S et C_3S , et du trisulfoaluminate de calcium (ettringite) résultant de la réaction du gypse ou de l'anhydrite avec C_3A .

Quel rôle peut-on attendre d'un ajout calcaire à un tel ciment ? Afin de répondre à cette question, nous nous sommes préoccupés de connaître le type de réaction qui existe en solution entre $CaCO_3$ et les constituants les plus réactifs du clinker, à savoir le silicate tricalcique C_3S et l'aluminate tricalcique C_3A .

V.S. RAMACHANDRAN et ZHANG CHUN-MEI (1-3), en 1986, ont effectué des études de l'hydratation de C_3S à 1, 3, 7 et 28 jours en présence de 0, 5, 10, 15, 25, 50 et 75% de $CaCO_3$ avec des rapports eau/solide égaux à 0,4 et 0,7 ; ils donnent les conclusions suivantes :

- l'addition de \overline{C}^* accélère l'hydratation en termes de teneur en eau non évaporable et $Ca(OH)_2$, pourcentage de C_3S hydraté et vitesse de développement de chaleur. Cet effet est particulièrement significatif dès les premiers stades et il est d'autant plus accru que les particules sont fines et que la quantité de $CaCO_3$ est grande (jusqu'à 15-20%) ; le rapport C/S du silicate calcique hydraté "CSH*" formé croît lentement avec l'addition de \overline{C} dans le mélange, ce qui veut dire que le carbonate s'insère en partie dans "CSH". Il a ainsi été noté que les produits d'hydratation se forment à la fois sur les particules de calcite et de silicate.

- l'incorporation de 15% de $CaCO_3$ à C_3S se traduit par une augmentation de la microdureté, de la porosité et de la densité de la pâte ; l'examen au microscope électronique révèle une structure consolidée et uniforme avec une formation de pores de diamètre inférieur à ceux d'une pâte sans carbonate.

L'hydratation de C_3A dans l'eau pure conduit à la formation rapide d'hydrates hexagonaux, principalement C_4AH_{13} et C_2AH_8 , qui évoluent dans le temps vers un hydrate cubique C_3AH_6 ; ce dernier peut aussi se former directement si la réaction est effectuée à température élevée.

Cette hydratation a fait aussi l'objet de différentes études en ajoutant à l'eau différents additifs, le plus connu étant le sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) ; il

* S = SiO_2 ; F = Fe_2O_3 ; C = CaO ; \overline{C} = CO_2 ; A = Al_2O_3 ; H = H_2O ; \overline{S} = SO_3

se forme alors de l'ettringite, une phase type AFt chimiquement appelée le trisulfoaluminate calcique hydraté $C_6A\bar{S}_3H_{32}$; cette réaction se traduit par une dissolution rapide de $CaSO_4$ puisque les sulfates sont consommés avec l'hydratation de C_3A .

A l'inverse, l'introduction d'ions OH^- dans l'eau ne doit pas faciliter la réactivité de C_3A ; on note en effet que l'ajout de $Ca(OH)_2$ ralentit la vitesse d'hydratation de C_3A , les cristaux d'hydrates hexagonaux étant plus petits.

Le carbonate de calcium, quant à lui, est un sel qui a les deux propriétés précédemment citées, à savoir il est basique par CO_3^{--} et il donne un sel mixte peu soluble avec l'aluminate. P. LONGUET et B. THURET (4), pour le compte du C.E.R.I.L.H. ont montré que la réaction de formation du carboaluminate hydraté est facile à partir de pâtes de $(C_3A + CaCO_3)$ pour des températures allant de 5 à 25°C, alors qu'à 90°C, il se forme C_3AH_6 . Les auteurs ont également montré qu'à 25°C, C_3AH_6 réagit sur $CaCO_3$ pour donner $C_4A\bar{C}H_{11}$.

L'aluminate cubique hydraté et le carboaluminate seraient donc les produits d'hydratation de C_3A en présence de $CaCO_3$, la formation du premier pouvant ne pas être observée si le carbonate est suffisamment divisé.

Plus récemment, V.S. RAMACHANDRAN (5) a fait état de ses résultats sur les systèmes $C_3A-CaCO_3-H_2O$ et $C_3A-CaSO_4 \cdot 2H_2O-CaCO_3-H_2O$; pour le premier système, il confirme la formation de $C_4A\bar{C}H_{11}$ et l'effet retard de $C\bar{C}$ sur la précipitation de l'hydrate cubique C_3AH_6 ; pour le second, il suggère que l'ettringite initialement précipitée se transforme en monosulfoaluminate sous l'action accélératrice du carbonate, mais il ne fait pas état de monocarboaluminate, ce qui semble en contradiction avec les résultats d'autres auteurs qui ont plus généralement étudié le système Portland- $CaCO_3-H_2O$.

Citons d'abord les travaux de J.P. OLLIVIER et al.(6-9) concernant le processus de formation de l'auréole de transition qui entoure les granulats de quartz d'un béton de ciment Portland type CPA 55R à 10% de C_3A et 6% de gypse ; il est montré que les ions SO_4^{--} libérés par la dissolution du gypse migrent bien vers l'interface quartz-pâte de ciment et qu'il ne se forme que l'aluminate hydraté noté ici $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ (et non pas C_4AH_{13}) montrant ainsi que la carbonatation du ciment Portland est inéluctable ; pour observer la formation d'ettringite, il est nécessaire de surgypser le ciment Portland. Si le granulat est calcaire, en l'occurrence du marbre, la dissolution de la calcite se traduit par la formation, dans la zone interfaciale, du monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$ caractérisé par sa raie de diffraction des rayons X à 7,6 Å. Ce composé est le produit de la réaction de l'aluminate hydraté $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$

formé par l'hydratation de C_3A du ciment et caractérisé par sa raie de diffraction à 8,2 Å avec les ions CO_3^- libérés par le granulat. L'attaque du marbre est très nette sur les faciès présentés à 10 et 20°C. En revanche, à 40° et 60°C, le calcaire est moins dissout, la quantité d'aluminate hydraté est plus faible ; de ce fait, les conditions de formation du carboaluminate sont moins favorables, et cela se traduirait par la précipitation de monosulfoaluminate $C_4A\bar{S}H_{12}$. Qu'en est-il au niveau de la couche de liaison ciment durci-granulat de calcite ? Bien que difficile à mettre en évidence parce que peu épaisse, cette couche serait constituée d'une solution solide de "CSH" dopée avec les ions Ca^{++} et CO_3^- libérés par la calcite. Donc, selon J.P. OLLIVIER, il existe des forces de type chimique qui s'ajoutent à celles de Van der Waals pour assurer la cohésion des ciments et des granulats calcaires.

Pour se résumer, l'interaction calcite-Portland- H_2O se traduirait par :

- ❖ la formation de "CSH" dopé à $CaCO_3$ au niveau du grain de calcite
- ❖ la présence d'aluminate hydraté et (ou) du carboaluminate et (ou) de sulfoaluminate (tri ou mono) dans la pâte durcie selon le taux de C_3A , de $C\bar{S}$ ou de $C\bar{C}$ dans le ciment Portland.

En ce qui concerne l'ajout de filler calcaire à un ciment siliceux Portland, M. VENUAT (10), dans son ouvrage intitulé "Adjuvants et traitements", résume bien les différents paramètres à prendre en compte dans le système. Il décrit textuellement :

"Les réactions qui se passent en surface des grains sont très importantes et complexes ; elles seraient différentes suivant :

- ❖ les plans cristallins et les plages de ces plans
- ❖ les défauts de structure.

Ces défauts de structure à la surface de ces corps anhydres ont des conséquences quant aux propriétés des hydrates qui se formeront par la suite".

Par ailleurs, il est noté qu'il y aurait compétition entre le gypse du ciment (qui réagit avec le C_3A) et le filler calcaire ajouté ; par exemple, il ne se produirait pas de monosulfoaluminate avec l'ajout de certains fillers calcaires. En fait, il est sûr que, plus il y a de carbonate actif, plus il se forme de monocarboaluminate au détriment de l'aluminate de calcium hydraté.

FARRAN J. et MASO J.C. (11) ont montré aussi qu'un phénomène plus lent, de nature épitaxique, peut apparaître par la suite ; en effet les cristaux de portlandite provenant de l'hydratation des silicates de calcium du ciment Portland, pourraient pénétrer dans le réseau cristallin des grains de calcite, augmentant ainsi l'adhérence du type physico-mécanique. Déjà en 1962, DELOYE F.X.(12) avait observé des réactions possibles entre les *craies* pures, microporeuses, finement broyées et

séchées, et du ciment Portland (un brevet fut déposé, l'invention débouchant vers le procédé connu sous le nom de "*Pierre liquide*").

L'ajout du filler calcaire accélère un peu la vitesse de prise, à cause des réactions chimiques certes, et également à cause d'un certain effet de "pompage" interne de l'eau.

Du point de vue rhéologique, les fillers interviennent au niveau de la pâte de ciment et ils influent sur :

- ❖ sa cohésion, son frottement interne qui est augmenté
- ❖ sa viscosité qui est également augmentée (effet lubrifiant).

Il se produit donc un changement dans le comportement rhéologique d'un béton recevant des fillers. Ce changement varie suivant la nature, l'état de surface, la finesse, la porosité des fillers ajoutés.

Des essais sont donc à faire afin de trouver le pourcentage optimum d'un filler à incorporer.

En relation avec ces effets (et corrélativement), l'ajout de filler calcaire actif a comme conséquences :

- ❖ une augmentation de la vitesse de dégagement de la chaleur d'hydratation
- ❖ une augmentation des résistances mécaniques même aux premiers âges et qui peut atteindre 30%.

La quantité de filler à ajouter varie souvent entre 5 et 15% du poids du ciment.

L'ajout de filler calcaire modifie le *spectre des pores* dans le matériau durci (au delà de 0,1 μm , les pores de plus grandes dimensions sont plus nombreux).

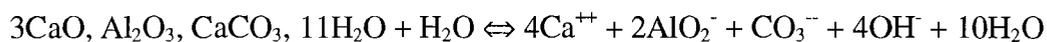
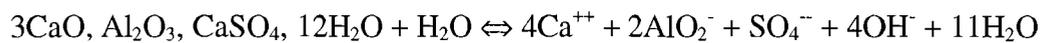
Ces pores interviennent beaucoup dans la durabilité des bétons. De plus, certains émettent l'hypothèse que le carboaluminate de chaux formé serait un corps ayant un comportement visco-élasto-plastique qui améliorerait le comportement du béton en le rendant moins fissurable et plus déformable.

Cette diversité dans la réactivité et les produits de réaction nous amène à faire état de différentes études visant à remplacer tout ou partie du sulfate de calcium par de la calcite dans les ciments Portland. Tous les auteurs sont d'accord pour dire que l'introduction de 5 à 8% de calcite dans un ciment moins riche en sulfate ne présente pas d'inconvénients majeurs, à condition que la calcite utilisée soit suffisamment pure. D'un point de vue chimique, on retrouve bien sûr, les observations déjà citées, à savoir la formation de mono et (ou) trisulfoaluminate avec le monocarboaluminate qui apparaît plus lentement. Seul, BENSTED J. (13) signale le tricarboaluminate, ce qui nous fait douter de ce résultat.

Un récent congrès (1988) sur ce sujet s'est tenu à Baltimore sous l'égide de l'ASTM, et nous avons retenu les essais d'interprétation de W.A. KLEMM et L.D. ADAMS (14) qui se fondent sur les produits de solubilité des sels hydratés déterminés par F. ZHANG, Z. ZHOU et Z. LOU (15). Rappelons ces données :

Sels	Produit de solubilité à 25°C
CaCO ₃	8,7.10 ⁻⁹
CaSO ₄	10 ⁻⁵
C ₄ A \bar{S} H ₁₂ monosulfoaluminate	1,7.10 ⁻²⁸
C ₄ A \bar{C} H ₁₁ monocarboaluminate	1,4.10 ⁻³⁰
C ₆ A \bar{S} H ₁₂ trisulfoaluminate	1,1.10 ⁻⁴⁰

En écrivant les équations de dissociation des phases AFm on a :



$$\text{avec } K\bar{S} = [\text{Ca}^{++}]^4[\text{AlO}_2^-]^2[\text{OH}^-]^4[\text{SO}_4^-] = 1,7.10^{-28}$$

$$K\bar{C} = [\text{Ca}^{++}]^4[\text{AlO}_2^-]^2[\text{OH}^-]^4[\text{CO}_3^-] = 1,4.10^{-30}$$

En admettant que les quantités de Ca⁺⁺, AlO₂⁻ et OH⁻ libérées dans une pâte de ciment soient fixées par la solubilité du ciment, ce qui est probable, on peut calculer ici que le carboaluminate précipitera préférentiellement au monosulfoaluminate pour

un rapport $\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1,4.10^{-30}}{1,7.10^{-28}}$, soit une teneur en [CO₃⁻] dans une pâte 80 fois

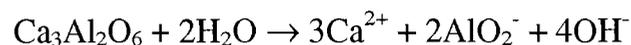
moins forte que celle de [SO₄⁻] ; mais par ailleurs, en mole/litre, le sulfate, à 25°C et dans l'eau pure, est 30 fois plus soluble que le carbonate et sans doute encore plus en milieu basique, ce qui fait que la cinétique de dissolution des ajouts calcaires ou sulfatés, sensible elle-même à la texture et à l'origine de ces sels, interviendra dans la formation du sel hydraté dans le ciment.

Les phases AFm carbonatées ou sulfatées en formation peuvent donc se trouver en compétition dans les ciments qui contiennent calcaire et gypse.

Les produits de solubilité donnés par F. ZHANG et al. tendraient aussi à montrer que la phase AFm précipite plus facilement que la phase AFt, ceci bien sûr dans un

état d'équilibre ; les évolutions AFt \rightarrow AFm pourraient donc s'expliquer par l'évolution des systèmes vers leur état d'équilibre.

Dans la pratique, dans le cas de ciments Portland adjuvantés de sulfates et de carbonates, la solubilité de ces sels calciques dans le milieu basique doit jouer un rôle important puisque c'est cette donnée qui conditionnera la présence de ces ions dans le milieu. Il nous a donc paru fondamental de débiter notre étude en suivant le comportement de la calcite dans des solutions aqueuses de soude, tant du point de vue théorique qu'expérimental ; la formation probable de portlandite Ca(OH)_2 , dans ces réactions à pH élevé, devra donc interférer avec celle provenant de l'hydratation de C_3S (et C_2S) ; de même, C_3A , soit $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ qui se dissout selon la réaction :



conduit à un milieu basique susceptible d'agir sur CaCO_3 et CaSO_4 . Ces considérations nous ont donc amené à étudier l'évolution de l'hydratation de C_3S , C_3A et de leurs mélanges en présence de calcaire, avec ou sans sulfate, en milieu confiné ou en milieu humide naturel. Dans cette dernière atmosphère, il sera important de noter le rôle que peut jouer le gaz carbonique acide sur l'évolution des réactions.

CHAPITRE I

ETUDE DE LA SOLUBILITE DE LA CALCITE

I - ETUDE DE LA SOLUBILITE DE LA CALCITE

1. Introduction

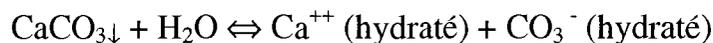
La calcite CaCO_3 est un sel ionique dont la structure cristalline est rhomboédrique ; son énergie de réseau est importante en regard de l'énergie d'hydratation des ions Ca^{++} et CO_3^{--} . De ce fait, ce composé est très peu soluble dans l'eau pure ; à 25°C , la solubilité est de l'ordre de 10 à 15 mg par litre. Dans les solutions acides, CaCO_3 réagit avec une forte effervescence qui correspond à un dégagement de gaz carbonique.

Comme pour tous les sels, différents facteurs influent sur la solubilité de la calcite ; ce sont le pH, la force ionique du milieu, la présence d'agents complexants, la température, et aussi la granulométrie, la texture... . La connaissance de cette solubilité est fondamentale pour définir le rôle de CaCO_3 dans l'amélioration des propriétés mécaniques des ciments Portland.

En effet, si la calcite reste peu soluble dans ces milieux, elle sera inerte chimiquement et n'aura donc qu'une incidence physique sur la prise hydraulique ; en revanche, si la calcite intervient dans les réactions d'hydratation des silicates et aluminates calciques, son activité chimique sera démontrée et il sera important de suivre son évolution dans le temps.

2. Aspects théoriques

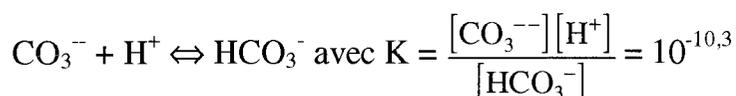
Dans l'eau, CaCO_3 se dissocie faiblement en ses ions selon :

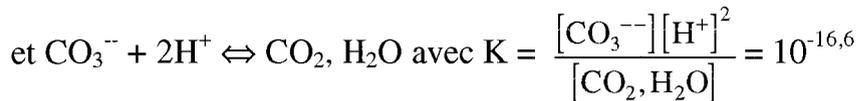


avec $[\text{Ca}^{++}] [\text{CO}_3^{--}] = 10^{-8,3}$, ce qui donne une solubilité de $10^{-4,15}$ mole par litre. Cette solubilité peut être accrue d'une façon plus ou moins importante si les ions Ca^{++} ou CO_3^{--} sont consommés dans une autre réaction chimique.

a) Le milieu acide

CO_3^{--} , base faible, est consommable par l'acide H^+ selon :





En milieu acide, la solubilité de la calcite s'exprime alors par l'expression :

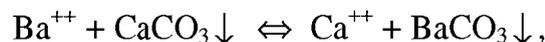
$$s = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}] = [\text{Ca}^{++}], \text{ ce qui donne :}$$

$$s^2 = 10^{-8,3} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10,3}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-16,6}} \right)$$

La courbe $\log s = f(\text{pH})$ (figure 1) indique bien la forte solubilité de la calcite ; par exemple, à $\text{pH} = 5$, CaCO_3 est mille fois plus soluble qu'à $\text{pH} = 9$ ou 10.

b) Le milieu neutre

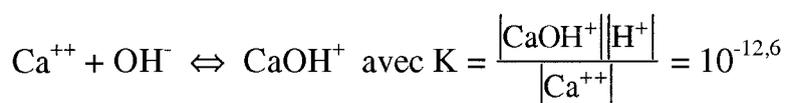
Les sels d'acide faible de baryum étant généralement moins solubles que leurs homologues calciques, on doit s'attendre à la possibilité de réaliser la réaction :



bien que sa constante d'équilibre, à 25°C , soit égale à 1 ; le produit de solubilité de BaCO_3 est en effet égal à celui de CaCO_3 (16).

c) Le milieu basique

Ca^{++} , acide très faible, est consommable par la base OH^- selon :



et $\text{Ca}^{++} + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \downarrow$ avec $[\text{Ca}^{++}][\text{OH}^-]^2 = 10^{-5}$.

En milieu basique, la solubilité de la calcite s'exprime alors par :

$$s = [\text{Ca}^{++}] + [\text{CaOH}^+] + [\text{Ca}(\text{OH})_2] = [\text{CO}_3^{--}] + [\text{HCO}_3^-].$$

$$s^2 = 10^{-8,3} \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-12,6}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-23}} \right) \left(1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-10,3}} \right)$$

Cette expression permet de calculer que la solubilité de la calcite croît légèrement en milieu très basique, elle est en effet trois fois plus élevée à $\text{pH} = 14$ qu'à $\text{pH} = 10$. Le tracé de la courbe $\log s = f(\text{pH})$ indique bien cette évolution (figure 1).

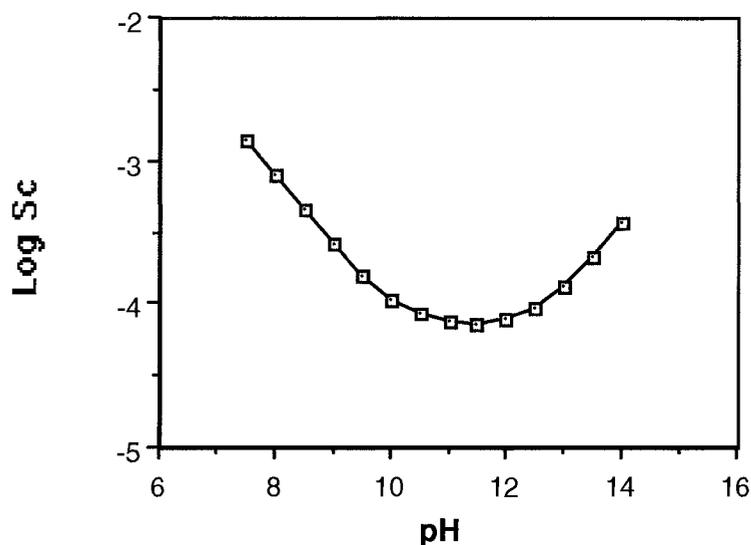


Figure 1 : Solubilité de la calcite en fonction du pH [$\log s = f(\text{pH})$]

3. Paramètres expérimentaux

Les essais de solubilisation que nous avons effectués l'ont été sur deux matériaux d'origines différentes :

- ❖ un carbonate de calcium RP NORMAPUR de PROLABO à 99.5% de pureté minimum, répertorié CCRP

- ❖ un calcaire naturel, d'Ile de France, grossièrement broyé contenant environ 95% de CaCO_3 et 5% de quartz, désigné par CCIF.

Ils ont été réalisés avec une solution de nitrate de baryum et avec des solutions basiques de plus en plus concentrées en soude et potasse ; les effets conjugués de la précipitation d'un autre sel moins soluble que CaCO_3 et de OH^- ont été analysés avec des solutions de baryte, et aussi de carbonate de sodium.

Pour ces études qualitatives, nous avons surtout fait varier les paramètres temps (5 et 72 heures), température (ambiante T_a et 50°C), granulométrie du CCIF (0-200 μm et filler) ; l'évolution de la réaction est suivie par diffraction des rayons X sur le résidu solide.

4. Solubilité de CaCO_3 dans une solution aqueuse de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Les essais ont été réalisés dans une solution aqueuse de $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 10^{-1} M, soit à 26.1 grammes par litre. Le tableau 1 indique les résultats obtenus.

TABLEAU 1 :

Action du nitrate de baryum sur le calcaire Ile de France .

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n° 1 :</i> CCIF + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M *	5	T a	CaCO ₃
<i>essai n° 2 :</i> CCRP + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M	5	T a	CaCO ₃ + BaCO ₃
<i>essai n° 3 :</i> CCIF 0-200 µm + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M	5	T a	CaCO ₃ + BaCO ₃
<i>essai n° 4 :</i> CCIF + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M	72	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃
<i>essai n° 5 :</i> CCIF + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M	5	50	CaCO ₃ + BaCO ₃
<i>essai n° 6 :</i> CCIF + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M + 2 g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n° 7 :</i> CCIF + Ba(NO ₃) ₂ 10 ⁻¹ M + 6 g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂

En milieu neutre, nous constatons que la granulométrie du calcaire introduit dans la solution de nitrate de baryum est importante ; en effet, il se forme de la withérite (carbonate de baryum) avec la calcite Prolabo et le calcaire 0-200 µm mais pas avec le carbonate de calcium d'Ile de France grossièrement broyé.

Il faut noter que, comme pour un grand nombre de sels alcalino-terreux, la vitesse de précipitation augmente avec le temps de réaction et/ou avec la température. C'est pour cette raison que BaCO₃ précipite pour des temps de réaction de 3 jours ou avec une température de 50°C alors que ce carbonate n'est pas présent dans "l'essai témoin" (n°1).

En outre, nous pouvons constater que dans ce milieu, l'ajout de chaux vive n'a pas d'action sur la solubilisation du calcaire d'Ile de France puisque dans les essais où sont introduits 2g et 6g de CaO, il ne se forme pas de withérite. La chaux éteinte Ca(OH)₂ qui provient de l'hydratation de CaO, selon :



ne semble pas favoriser la dissociation de CaCO_3 . Il est possible aussi que BaCO_3 soit plus soluble en milieu basique qu'en milieu neutre.

5. Solubilité de la calcite dans des solutions aqueuses de NaOH

La solubilisation possible de CaCO_3 dans les milieux basiques se traduit par l'équation de réaction :



Elle implique donc de connaître la solubilité de la chaux éteinte dans un tel milieu ; celle-ci s'exprime par :

$$s = [\text{Ca}^{++}] + [\text{CaOH}^+]$$

Connaissant le produit de solubilité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 10^{-5} , et la constante d'acidité de Ca^{++} , $10^{-12,6}$, l'expression de s en fonction de $[\text{H}^+]$ devient :

$$s = \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-23}} \left(1 + \frac{10^{-12,6}}{[\text{H}^+]} \right)$$

La figure 2 permet de comparer les courbes $\log s = f(\text{pH})$ pour CaCO_3 (Sc) et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Sch) ; on peut constater ainsi que, théoriquement, à un pH supérieur à 13,3, la précipitation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devrait favoriser la solubilisation de la calcite.

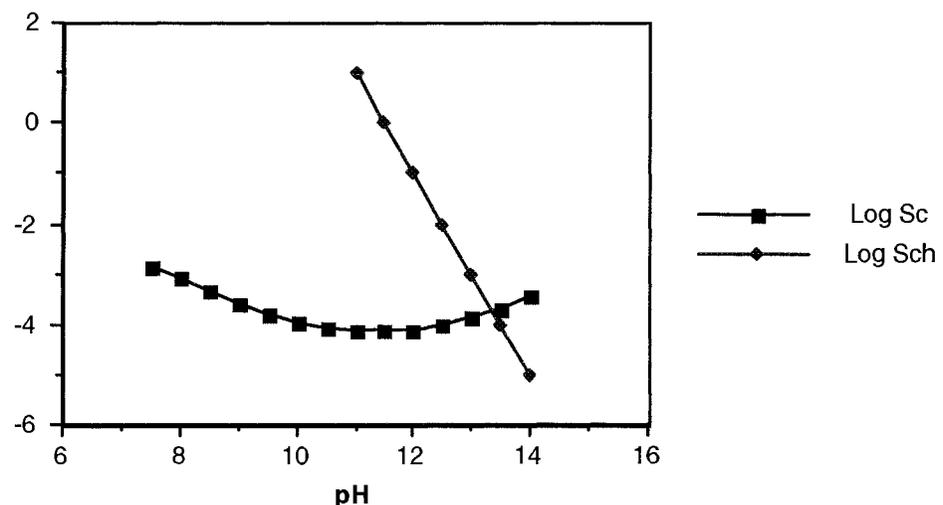


Figure 2 : Comparaison des courbes $\log s = f(\text{pH})$ pour CaCO_3 (Sc) et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Sch).

Nous avons donc effectué une série d'essais de dissolution de CaCO_3 dans des solutions de soude à différentes concentrations, d'abord 0,5 N (pH = 13,5), 1 N (pH = 14), puis 2 N. Aucune réaction significative n'a été observée dans les trois cas, comme le montrent les résultats de nos essais (tableau 2).

TABLEAU 2 :
Action de la soude 0,5 ; 1 et 2N sur le calcaire d'Ile de France

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°8 :</i> CCIF + NaOH x N*	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°9 :</i> CCRP + NaOH x N	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°10 :</i> CCIF (filler) + NaOH x N	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°11 :</i> CCIF + NaOH x N	72	Ta	CaCO_3
<i>essai n°12 :</i> CCIF + NaOH x N	5	50	CaCO_3
<i>essai n°13 :</i> CCIF + NaOH x N + 2g CaO	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$
<i>essai n°14 :</i> CCIF + NaOH x N + 6g CaO	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$

* x N = 0,5 N ou 1 N ou 2 N

Cette absence de réactivité peut être due à un phénomène cinétique ou, plus vraisemblablement, à l'introduction des ions Na^+ et OH^- qui modifient la force ionique du milieu et, de ce fait, il y a lieu de considérer les activités au lieu des concentrations.

L'activité et la concentration d'un ion quelconque M^+ sont liées par la relation :

$$a_{\text{M}^+} = [\text{M}^+] \times f_{\text{M}^+}$$

où a_{M^+} = activité de l'ion M^+

$[\text{M}^+]$ = concentration en ion M^+

f_{M^+} = coefficient d'activité de l'ion M^+ .

Ce coefficient d'activité dépend plus particulièrement de l'ion considéré, de la concentration et de la charge de tous les ions dans la solution et, en milieu concentré (notre cas), aussi de la nature des ions.

Il apparaît donc, expérimentalement, qu'en milieu concentré, le coefficient d'activité des ions considérés n'est pas égal à 1, ce qui rejoint la théorie dans la mesure où " f_{M^+} tend vers l'unité dans les solutions très diluées et par conséquent c'est seulement dans ce cas que l'on peut confondre activités et concentrations".

Pour conclure, on notera qu'en milieu concentré NaOH 1N, NaOH 2N, le calcul de la solubilité apparente doit se faire à partir des activités (et non à partir des concentrations) et que la taille des cations ainsi que leur charge sont des facteurs influençant le déplacement de l'équilibre de dissolution du carbonate de calcium.

Afin d'observer un déplacement de l'équilibre, nous avons effectué la même série d'essais en présence de NaOH 8N. C'est un milieu très concentré certes, mais il peut être considéré proche des conditions d'un ciment ou d'un calcaire dans lequel on ajouterait un peu de soude. N'oublions pas que les calcaires naturels subissent souvent un traitement basique avant utilisation.

Les résultats de nos essais de solubilisation sont répertoriés dans le tableau 3.

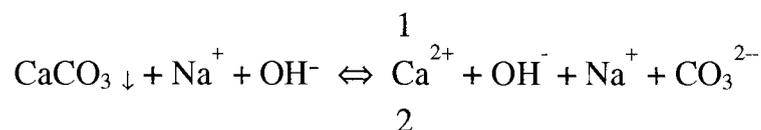
TABLEAU 3 :

Action de la soude très concentrée : NaOH 8N sur le calcaire d'Ile de France

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°15 :</i> CCIF + NaOH 8N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°16 :</i> CCRP + NaOH 8N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°17 :</i> CCIF (filler) + NaOH 8N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°18 :</i> CCIF + NaOH 8N	72	Ta	Ca(OH) ₂ + Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ .5H ₂ O
<i>essai n°19 :</i> CCIF + NaOH 8N	5	50	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂ + Na ₂ Ca(CO ₃) ₂ .2H ₂ O
<i>essai n°20 :</i> CCIF + NaOH 8N + 2g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°21 :</i> CCIF + NaOH 8N + 6g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂

Ils démontrent que la concentration en soude est fondamentale et joue un rôle prépondérant quant à une formation importante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Notons que dans l'essai n°18 où nous avons augmenté le temps de réaction à 3 jours, l'équilibre



n'existe plus, bien que l'on ait introduit un excès de calcaire (15g pour 100 ml de solution) ; il est totalement déplacé dans le sens 1 puisqu'il donne lieu à la précipitation d'hydroxyde de calcium et d'un carbonate mixte de calcium et sodium: $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ce composé, appelé gaylussite, qui se rencontre dans la nature, cristallise dans un système monoclinique ($a = 14,361 \text{ \AA}$, $b = 7,7811 \text{ \AA}$, $c = 11,209 \text{ \AA}$, $\beta = 127,84^\circ$) et a une masse volumique $\rho = 1,99 \text{ g/cm}^3$ (7).

BÜTSCHLI J.(17) et FRITZCHE J.(18) l'ont préparé en traitant le chlorure de calcium par le carbonate de sodium en excès en solutions concentrées, tandis que WEGESCHEIDER (19) l'obtient en faisant réagir le carbonate de calcium avec une solution concentrée de carbonate de sodium à la température ambiante.

Cette dernière réaction dépend de la température puisque BARRE (20) obtient la pirsonnite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 30°C . De fait, nous constatons avec l'essai n°19 où l'on fait réagir le calcaire d'Ile de France pendant 5h à 50°C qu'il y a formation de chaux éteinte et de la pirsonnite qui cristallise dans le système orthorhombique ($a = 11,340 \text{ \AA}$, $b = 20,096 \text{ \AA}$, $c = 6,034 \text{ \AA}$) et a une masse volumique de $\rho = 2,35 \text{ g/cm}^3$ (21).

BÜTSCHLI J.(17), FEDOTIEFF Z.(22) et WEGESCHEIDER (19) l'ont obtenue par action d'une solution concentrée de carbonate de sodium sur le carbonate de calcium au-dessous de $40-50^\circ\text{C}$ ou par action de la chaux sur le carbonate de sodium en solutions très concentrées et chaudes.

Par conséquent, ces résultats nous montrent que la réaction du carbonate de calcium sur la soude est non seulement gouvernée par le pH mais également par le temps et la température auxquels se déroule la réaction. L'addition de CaO dans ce milieu fait rétrograder la solubilité de CaCO_3 et il n'y a plus de précipitation de carbonate double.

Ces résultats nous ont incités à déterminer l'incidence des solutions de carbonate de sodium sur CaCO_3 , ceci d'autant plus que Na_2CO_3 est utilisé en tant que défloculant des craies en compagnie de Calgon[®].

Afin d'élargir notre vision sur l'influence de la nature des cations introduits en solution, nous avons étudié le comportement du calcaire d'Ile de France sur des solutions de potasse KOH à différentes concentrations.

6. Solubilité de CaCO_3 dans des solutions aqueuses de Na_2CO_3

Nous avons observé l'incidence de différentes concentrations en carbonate de sodium sur le calcaire d'Ile de France soit Na_2CO_3 0,68 M (0,68 M est la limite de solubilité à froid de Na_2CO_3 c'est-à-dire 7,1 g/100 cc d'eau) (tableau 4) Na_2CO_3 2 M (tableau 5) et Na_2CO_3 4 M (tableau 6)

TABLEAU 4 :

Action d'une solution de carbonate de soude : Na_2CO_3 0,68N sur le calcaire d'Ile de France

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°22 :</i> CCIF + Na_2CO_3 0,68N	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°23 :</i> CCRP + Na_2CO_3 0,68N	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°24 :</i> CCIF (0-80 μm) + Na_2CO_3 0,68N	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°25 :</i> CCIF + Na_2CO_3 0,68N	72	Ta	CaCO_3
<i>essai n°26 :</i> CCIF + Na_2CO_3 0,68N	5	50	CaCO_3
<i>essai n°27 :</i> CCIF + Na_2CO_3 0,68N + 2g CaO	5	Ta	CaCO_3
<i>essai n°28 :</i> CCIF + Na_2CO_3 0,68N + 6g CaO	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \varepsilon \text{Ca(OH)}_2$

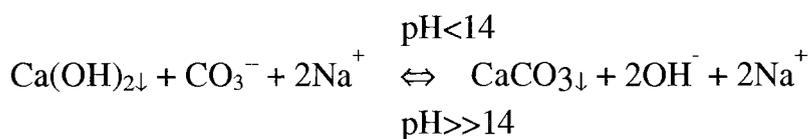
TABLEAU 5 :

Action d'une solution de carbonate de soude : Na₂CO₃ 2N sur le calcaire d'Ile de France

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°29 :</i> CCIF + Na ₂ CO ₃ 2N	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°30 :</i> CCRP + Na ₂ CO ₃ 2N	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°31 :</i> CCIF (0-80 μm) + Na ₂ CO ₃ 2N	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°32 :</i> CCIF + Na ₂ CO ₃ 2N	72	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°33 :</i> CCIF + Na ₂ CO ₃ 2N	5	50	CaCO ₃
<i>essai n°34 :</i> CCIF + Na ₂ CO ₃ 2N + 2g CaO	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°35 :</i> CCIF + Na ₂ CO ₃ 2N + 6g CaO	5	Ta	CaCO ₃

Les tableaux 4 et 5 montrent que le carbonate de soude en concentration diluée ou légèrement forte ne réagit pas avec CaCO₃ pour former un carbonate double de calcium et de sodium.

En revanche les essais 27, 28, 34 et 35 montrent que, plus la concentration en carbonate de soude augmente, plus la quantité de chaux vive introduite initialement se transforme. Ceci a une explication logique, puisque la chaux éteinte provenant de l'hydratation de CaO, qui fixe le pH à 12,5, se trouve en présence des ions CO₃⁻ et réagit avec ces ions pour reformer CaCO₃. Cette observation conforte le résultat obtenu dans l'action de la soude sur CaCO₃ et est cohérente avec le diagramme théorique.



Pour éventuellement observer les sels mixtes tels que la gaylussite ou la pirsonnite, nous avons effectué une série d'essais avec une solution très concentrée en carbonate de sodium ; Na_2CO_3 4 M ou 424 g/l (concentration qui correspond à la limite de solubilité à chaud de Na_2CO_3). Pour pouvoir atteindre une telle concentration, il nous a fallu chauffer la solution et maintenir cette solution à l'étuve pour éviter une recristallisation du carbonate de soude. Le tableau 6 fait état de nos observations.

TABLEAU 6 :

Action d'une solution de carbonate de soude: Na_2CO_3 4N sur le calcaire d'Ile de France

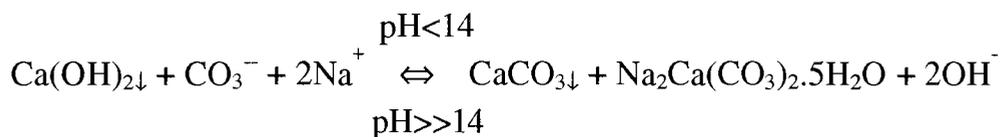
Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°36 :</i> CCIF + Na_2CO_3 4N	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>essai n°37 :</i> CCRP + Na_2CO_3 4N	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \varepsilon \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>essai n°38 :</i> CCIF (0-80 μm) + Na_2CO_3 4N	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \varepsilon \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>essai n°39 :</i> CCIF + Na_2CO_3 4N	72	Ta	$\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>essai n°40 :</i> CCIF + Na_2CO_3 4N	5	50	$\text{CaCO}_3 + \varepsilon \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
<i>essai n°41 :</i> CCIF + Na_2CO_3 4N + 2g CaO	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
<i>essai n°42 :</i> CCIF + Na_2CO_3 4N + 6g CaO	5	Ta	$\text{CaCO}_3 + \varepsilon \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nous constatons que, pour obtenir de la gaylussite $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à partir d'une solution de carbonate de soude, il faut que celle-ci soit très concentrée (4N) et des conditions particulières.

En effet, si nous obtenons ce carbonate mixte de sodium et calcium pentahydraté en faisant réagir CCIF avec la solution pendant 5h , nous ne sommes pas dans les conditions optimales, car les essais produisant le plus de gaylussite sont les essais 39, 41 et 42. Donc, il faut un temps de réaction long (3 jours) et,

d'autre part, on peut penser que l'action combinée de la chaux et de la solution concentrée de Na_2CO_3 conduit à la gaylussite à 20° et à la pirsonnite à 50°C .

Nous pouvons écrire dans ce cas :



ce qui est conforme une nouvelle fois aux résultats obtenus avec la soude 8 N.

Les constatations effectuées sur l'influence de la température lors des essais réalisés avec la soude 8N sont toujours en accord avec la littérature pour cette série d'essais. En effet pour une température de 50°C (essai n°40), nous n'obtenons pas la gaylussite mais de la pirsonnite, $\text{Na}_2\text{Ca(CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Les essais 36, 37 et 38, quant à eux, montrent la difficulté d'obtenir un sel mixte en ne faisant réagir que pendant 5h le calcaire initialement introduit dans la solution.

7. Etude de la solubilité de CaCO_3 dans des solutions aqueuses de KOH

Pour que la comparaison puisse correctement s'établir avec NaOH, nous avons réalisé notre série d'essais avec une solution de KOH à une concentration de 0.85 N soit un $\text{pH}=13,92$.

Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 7.

Comme pour les essais réalisés avec la soude 1N, il ressort que le carbonate de calcium apparaît stable à un tel pH ce qui prouve une nouvelle fois que le calcul des solubilités apparentes doit être considéré comme approché.

Etant donné que les résultats sont identiques à ceux obtenus avec la soude, nous n'avons pas étudié l'action d'une solution 2 N mais directement celle d'une solution 6,8 N.

Les résultats de ces essais sont répertoriés dans le tableau 8.

TABLEAU 7 :**Action de la potasse KOH 0,85 N (pH = 13,92) sur le calcaire d'Ile de France**

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°43 :</i> CCIF + KOH 0,85N	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°44 :</i> CCRP + KOH 0,85N	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°45 :</i> CCIF 0-200 µm + KOH 0,85N	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°46 :</i> CCIF + KOH 0,85N	72	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°47 :</i> CCIF + KOH 0,85N	5	50	CaCO ₃
<i>essai n°48 :</i> CCIF + KOH 0,85N + 2g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°49 :</i> CCIF + KOH 0,85N + 6g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂

TABLEAU 8 :**Action de la potasse très concentrée : KOH 6,8N sur le calcaire d'Ile de France**

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°50 :</i> CCIF + KOH 6,8N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°51 :</i> CCRP + KOH 6,8N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°52 :</i> CCIF (0-80 µm) + KOH 6,8N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°53 :</i> CCIF + KOH 6,8N	72	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°54 :</i> CCIF + KOH 6,8N	5	50	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°55 :</i> CCIF + KOH 6,8N + 2g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°56 :</i> CCIF + KOH 6,8N + 6g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂

Cette fois, les résultats ne sont pas similaires à ceux obtenus avec la solution de soude 8 N dans la mesure où aucun des sept essais ne donne lieu à un déplacement total de l'équilibre, même l'essai effectué pendant 3 jours et celui réalisé à 50°C ; cependant l'équilibre est tout de même déplacé puisque nous obtenons toujours de la chaux avec l'excès de calcaire restant.

Deux hypothèses peuvent être émises afin d'expliquer la différence de réaction entre la soude 8N et la potasse 8N :

- ❖ la première est une différence de taille de cations , qui confère au milieu une variation de force ionique.

- ❖ la seconde concerne la non précipitation d'un sel, en l'occurrence un carbonate mixte qui aurait pour conséquence de déplacer l'équilibre du fait de sa stabilité.

Avec la soude, nous l'avons vu, nous pouvons précipiter selon la température soit de la gaylussite, soit de la pirsonnite. En ce qui concerne la potasse, il existe bien un carbonate double $\text{CaCO}_3 \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$, mais celui-ci, obtenu par BÜTSCHLI J.(17) et BARRE C.R.(20) par action de solutions concentrées de carbonate de potassium sur le carbonate de calcium, est décomposé par les solutions de carbonate de potassium qui titrent moins de 59,25g K_2CO_3 pour 100 g d'eau à 19°C, 61g K_2CO_3 à 75° et 61,78 g K_2CO_3 à 98°C, donc pour des solutions très concentrées en carbonate de potassium. BÜTSCHLI J.(17) a signalé en outre un carbonate double $2 \text{CaCO}_3 \cdot 2 \text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Il existe des données cristallographiques sur $\text{K}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ qui est soit de la Fairchildite hexagonale (23), soit de la Buetschiite rhomboédrique (24) ; en revanche il n'en existe pas sur le carbonate double hydraté d'où l'interrogation sur son existence réelle.

Il apparaît donc que la précipitation de ces sels est moins évidente que dans le cas de la soude, ce qui expliquerait la différence de réaction qui existe entre la soude et la potasse.

Les essais complémentaires de solubilisation de la calcite répertoriés dans le tableau 9 ont été effectués avec une solution de potasse KOH 8,5 N.

Ils montrent que les résultats sont quasiment identiques à ceux obtenus avec la solution 6.8N, si ce n'est que les essais effectués pendant 3 jours ou à 50°C conduisent à $\text{Ca}(\text{OH})_2$ quasiment pure ; en effet, la calcite n'est présente que par sa raie d'intensité $I/I_0 = 100$ qui se situe à $d = 3,03 \text{ \AA}$ et qui est de faible amplitude.

TABLEAU 9 :
Action de la potasse très concentrée : KOH 8,5 N sur le calcaire d'Ile de France

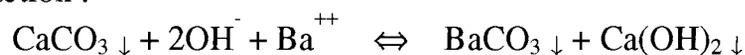
Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°57 :</i> CCIF + KOH 8,5 N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°58 :</i> CCRP + KOH 8,5 N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°59 :</i> CCIF (0-80 µm) + KOH 8,5 N	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°60 :</i> CCIF + KOH 8,5 N	72	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°61 :</i> CCIF + KOH 8,5 N	5	50	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°62 :</i> CCIF + KOH 8,5N + 2g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°63 :</i> CCIF + KOH 8,5 N + 6g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂

Il semble donc que l'activité en ions hydroxydes est un facteur important du déplacement d'équilibre.

8. Solubilité de CaCO₃ dans des solutions aqueuses de baryte

En se référant aux résultats précédents, les ions Ba⁺⁺ favorisent la solubilisation de CaCO₃, tandis que les ions OH⁻ apparaissent moins efficaces en concentration raisonnable.

Qu'en est-il en faisant agir les deux ions simultanément? Nous pouvons attendre la réaction :



De fait, cette réaction est bien observée, et d'autant mieux que la solution de baryte est plus concentrée, comme le montrent les tableaux 10 et 11.

TABLEAU 10 :**Action de la baryte hydratée à pH = 13,0 et 13,3 sur le calcaire Ile de France**

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°64 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 5. 10 ⁻² M *	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°65 :</i> CCRP + Ba(OH) ₂ 5. 10 ⁻² M	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃
<i>essai n°66 :</i> CCIF 0-200 µm + Ba(OH) ₂ 10 ⁻¹ M **	5	Ta	CaCO ₃
<i>essai n°67 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 10 ⁻¹ M	72	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°68 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 10 ⁻¹ M	5	50	CaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°69 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 5.10 ⁻² M + 2 g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃
<i>essai n°70 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 5.10 ⁻² M + 6 g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂

* Ba(OH)₂ à 5.10⁻² M équivaut à une concentration de 1,6 g/100 ml** Ba(OH)₂ à 10⁻¹ M = Ba(OH)₂ à 3,15 g/100 ml**TABLEAU 11 :****Action de la baryte hydratée (pH = 13,8) sur le calcaire Ile de France**

Réactifs	Temps (h)	Température (°C)	Produits
<i>essai n°71 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M *	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°72 :</i> CCRP + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°73 :</i> CCIF 0-200 µm + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°74 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M	72	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°75 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M	5	50	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°76 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M + 2 g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂
<i>essai n°77 :</i> CCIF + Ba(OH) ₂ 3,2 10 ⁻¹ M + 6 g CaO	5	Ta	CaCO ₃ + BaCO ₃ + Ca(OH) ₂

* 3,2.10⁻¹ M = 10 g/100 ml pour Ba(OH)₂.8H₂O

II - CONCLUSION

La principale conclusion qui découle de ces manipulations est fondamentale pour la suite de nos travaux ; en effet, il en ressort que la seule présence de OH^- en solution, jusqu'à $\text{pH} = 14$, est insuffisante pour solubiliser le carbonate de calcium en quantité appréciable ; il en résulte également qu'il est nécessaire d'engager les ions CO_3^{2-} ou Ca^{++} dans un sel peu soluble dans ce milieu pour exacerber sa réactivité.

Si l'on compare les solubilités du quartz et de la calcite (figure 3) il est remarquable de constater que SiO_2 est nettement plus soluble que CaCO_3 en milieu basique, dix fois plus à $\text{pH} = 12$ par exemple ; or, on le sait, si le quartz est considéré comme un matériau pratiquement inerte chimiquement dans les bétons, il n'en est pas de même pour les calcaires comme nous l'avons vu dans l'introduction bibliographique.

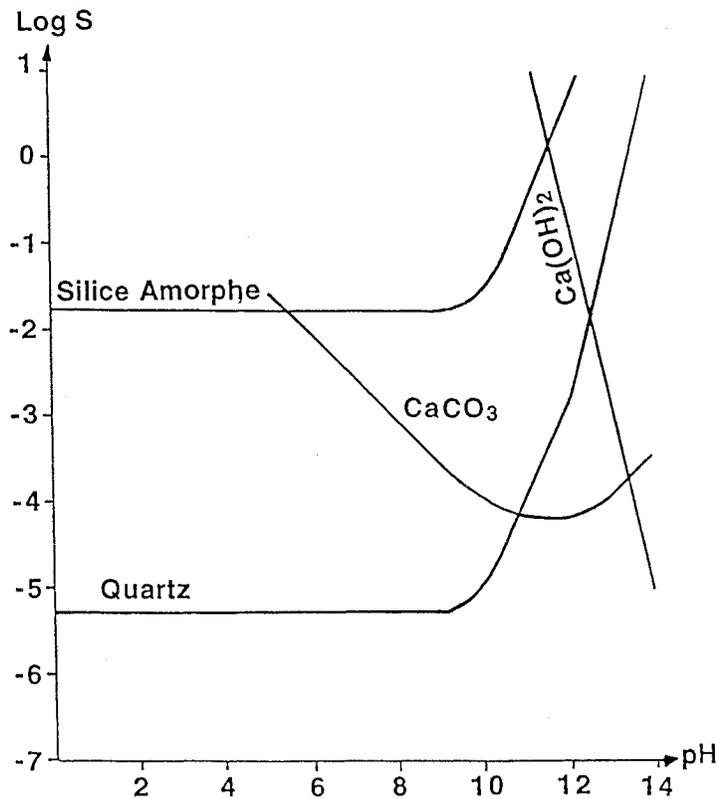


Figure 3 : Solubilités du quartz, de la silice amorphe, de la calcite et de la chaux éteinte en fonction du pH

Ce constat nécessite donc une étude du comportement de CaCO_3 en présence des silicates et aluminates tricalciques qui constituent les composés les plus réactifs des ciments Portland, étude qui fera l'objet des prochains chapitres.

CHAPITRE 2

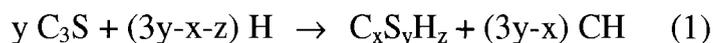
**REACTIVITE DU SILICATE
TRICALCIQUE
EN PRESENCE DE CALCAIRE**

I - ETUDE COMPARATIVE EN MILIEU CONFINE DE L'HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE C₃S EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE CALCAIRE

1. Introduction

Il est généralement admis que les fillers calcaires accélèrent la vitesse d'hydratation des ciments Portland, en modifiant la morphologie des cristaux de "CSH" formés et en entrant en concurrence avec le gypse ou l'anhydrite (10) ; la réaction chimique envisagée concerne la formation de monocarboaluminate calcique hydraté C₄A \bar{C} H₁₁* à partir de l'aluminate tricalcique C₃A* du clinker (25) ; en outre, l'observation par microscopie électronique des zones d'hydratation entourant l'alite, a permis à GEGOUT P. et al (26) de montrer l'intervention de la calcite dans la réactivité de C₃S*

RAMACHANDRAN V.S et al (1-3) ont effectué des études de l'hydratation de C₃S à 1, 3, 7 et 28 jours en présence de 0, 5, 10, 15, 25, 50 et 75% de carbonate de calcium avec des rapports eau/solide égaux à 0.4 et 0.7. Ils notent les mêmes effets que les autres auteurs et indiquent que ce sont aux premiers âges que ceux-ci sont plus significatifs, en relation avec la finesse de C \bar{C} ; ils précisent également que le rapport C/S du silicate tricalcique hydraté "CSH" formé croît lentement avec l'addition de calcite dans le mélange. De ce fait, nous pouvons penser que la réaction d'hydrolyse de C₃S, écrite de la façon la plus générale possible, suivant :



sera déplacée vers la droite si C_xS_yH_z entre dans un composé mixte.

Nous avons donc suivi l'incidence des effets d'un filler calcaire naturel sur la réaction (1), caractérisé au mieux les hydrates obtenus, en particulier le silicate calcique hydraté dopé à la calcite.

2. Préparation des échantillons

Le silicate tricalcique utilisé a été préparé par nos soins au laboratoire par recuits et broyages alternés de mélange calcaire-silice amorphe ultrafine jusqu'à obtention de la phase pure aux rayons X telle qu'elle y apparaît sur la figure 4 (rayonnement K α du Cu), en comparaison du diffractogramme théorique que l'on doit obtenir d'après la fiche ASTM 31-301.

* Notation cimentière : C = CaO A = Al₂O₃ C \bar{C} = CO₂ S \bar{S} = SO₃ H = H₂O

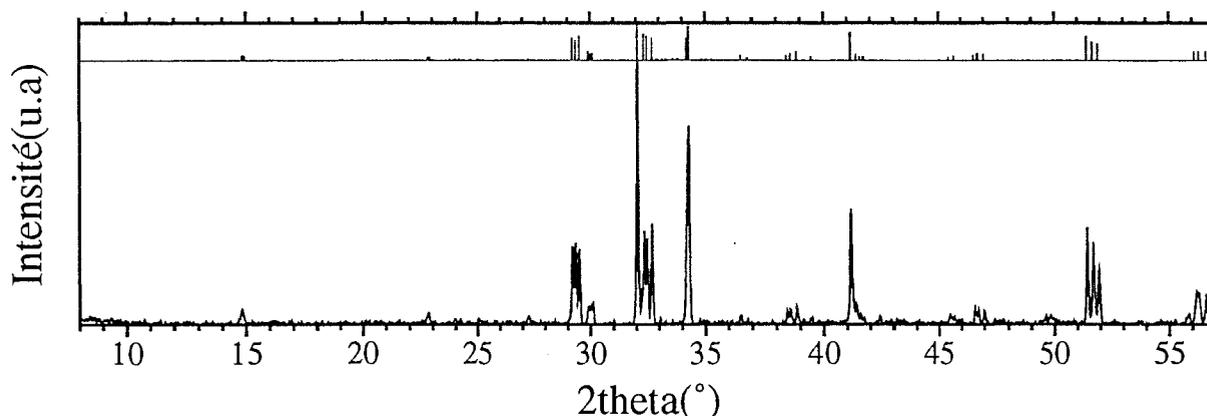


Figure 4 : Diagramme de diffraction des rayons X de C_3S anhydre

En accord avec les premiers travaux de RANKIN (16), qui donna l'allure générale du diagramme $CaO-SiO_2$ pour la première fois en 1915, la difficulté de préparation du silicate tricalcique est liée au fait qu'il se forme d'abord du silicate dicalcique et que celui-ci ne fixe que peu à peu la troisième molécule de chaux CaO à $1500^\circ C$.

C_3S possède une pseudo-maille hexagonale dont les paramètres sont $a = 7.0 \text{ \AA}$ et $c = 25.0 \text{ \AA}$ (17) ; sa véritable maille cristalline est triclinique (18) et les paramètres sont :

$$\begin{array}{lll} a = 14.083 \text{ \AA} & b = 14.210 \text{ \AA} & c = 25.100 \text{ \AA} \\ \alpha = 90.10^\circ & \beta = 90.22^\circ & \gamma = 120.00^\circ \end{array}$$

La littérature (18,19) fait toujours état des données cristallographiques qui reposent sur cette maille.

Le filler calcaire utilisé est une calcite hexagonale naturelle contenant 4.54% de SiO_2 en impureté (il s'agit d' α quartz).

L'étude de l'hydratation de C_3S a été conduite avec :

C_3S pur et C_3S contenant respectivement 5,15 et 50% de filler ; le dernier mélange (50% de carbonate de calcium - 50% de silicate tricalcique) a été réalisé afin d'exacerber les réactions éventuelles entre le gel "CSH" et les ions CO_3^{2-} .

Pour chaque échantillon qui est soumis à l'hydratation, le rapport eau/solide (E/S) est pris égal à 0.75 ; toutes les éprouvettes sont conservées dans une boîte de

Pétri à l'abri de l'air et plus spécifiquement du gaz carbonique de l'atmosphère ; elles sont ainsi maintenues dans leur propre vapeur saturante en eau.

Les pâtes durcies ont été analysées à 1, 3, 7, 28, 90, 180 et 365 jours en utilisant les méthodes d'analyse suivantes :

- ❖ Diffraction des Rayons X (DRX)
- ❖ Microscopie Electronique à Balayage (MEB)
- ❖ Analyse Enthalpique Différentielle (DSC)
- ❖ Thermogravimétrie (ATG)
- ❖ Spectroscopie infrarouge (IR)
- ❖ Résonance Magnétique Nucléaire (RMN du ^{29}Si)

3. Techniques d'analyse

Le microscope électronique à balayage (MEB) est associé à un spectromètre X en dispersion d'énergie ; l'observation et la caractérisation des produits d'hydratation sont effectuées avec un MEB HITACHI 2500 couplé avec un détecteur EDS KEVEX.

L'analyse enthalpique différentielle (DSC) est menée avec un système de mesures et d'évaluation thermoanalytique TA 4000 avec un module DSC 30 (appareil METTLER-TOLEDO) balayant la plage de -200°C à $+600^{\circ}\text{C}$; dans cette étude nous avons travaillé de 0 à $+600^{\circ}\text{C}$ et la montée en température est de $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

La thermogravimétrie (ATG) est effectuée à l'aide d'une thermobalance SETARAM B70 ; l'échantillon de 150 mg est introduit dans une nacelle en or pour éviter toute réaction chimique entre celle-ci et nos produits. La nacelle est le siège d'un courant gazeux d'azote et la montée en température est de $24^{\circ}\text{C}/\text{h}$ soit $0.4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

La spectroscopie infrarouge en transmission (IR) permet de suivre l'évolution de l'ajout d'un filler calcaire sur l'hydratation de C_3S ; cette technique d'analyse nécessite la confection de pastilles avec KBr ; ces pastilles sont fines pour permettre la transmission de l'onde et elles contiennent 1% de l'échantillon à analyser ; les spectrogrammes sont enregistrés à l'aide d'un spectromètre à deux fenêtres PERKIN-ELMER 782 balayant la plage de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} ; nous étalonnons l'appareil avec un film de polystyrène de 0-0.5 mm (étalon délivré par PERKIN-ELMER).

La résonance magnétique nucléaire du ^{29}Si a été conduite avec une RMN du ^{29}Si MAS (Magic Angle Spinning) avec la technique des protons découplés ; la vitesse de rotation de l'échantillon est de 3.5 kHz et le temps de relaxation de 30 secondes ; les spectres sont réalisés avec un appareil BRUCKER MSL 300 à une fréquence de 59.6 MHz.

4. Etude de l'hydratation des échantillons par diffraction des rayons X

Dans tous les échantillons, les diagrammes de diffraction des rayons X après hydratation font apparaître dès le premier jour la présence de portlandite CH et C_3S anhydre. Contrairement aux travaux de HUSSON S. et al (31), nous ne détectons pas la présence de "CSH" (noté C-S-H par TAYLOR) par diffraction des rayons X ; il est vrai que ces auteurs précisent que l'identification des "CSH" par DRX est extrêmement délicate du fait que les raies sont à la limite de détection ($2\theta = 14.9^\circ$ $\text{K}\alpha$ Cu).

A 1 et 3 jours d'hydratation, le diagramme de diffraction des rayons X du mélange C_3S -5% $\text{C}\bar{\text{C}}$ fait apparaître que la totalité du filler calcaire a réagi (puisque absent sur le cliché de diffraction) tandis que ceux des autres mélanges hydratés indiquent un reliquat de filler calcaire, faible pour C_3S -15% $\text{C}\bar{\text{C}}$ et bien sûr très marqué pour C_3S -50% $\text{C}\bar{\text{C}}$.

Le petit excès de CaCO_3 est difficile à évaluer du fait que sa raie la plus forte à 3.03 Å se superpose à une raie de C_3S (3.02 Å) ; raisonnablement, on peut penser que 10 à 12% de $\text{C}\bar{\text{C}}$ réagit rapidement dans ce contexte.

A 28 jours comme jusqu'à 365 jours, la calcite est présente sur les diffractogrammes des mélanges contenant $\text{C}\bar{\text{C}}$, même ceux de C_3S -5% $\text{C}\bar{\text{C}}$; ceci ne peut être attribué dans ce dernier cas à la calcite de néoformation.

Notons qu'à 365 jours nous décelons faiblement la présence de CaCO_3 dans le silicate tricalcique hydraté seul ; cette carbonatation est sans doute due aux prélèvements successifs pour effectuer les différentes analyses, prélèvements effectués en atmosphère normale, c'est-à-dire à l'air. Les diffractogrammes des différents mélanges montrent la présence de CH et de C_3S anhydre.

Cependant, cette méthode d'analyse aux rayons X ne nous permet pas la quantification de portlandite libérée. Il faudra mettre en oeuvre d'autres méthodes d'analyse pour cela.

5. Etude par microscopie électronique à balayage

a) C₃S seul

L'ensemble du matériau à un jour est hétérogène ; nous observons des zones très gélifiées et des zones filamenteuses.

Réalisée en différents points de cette plage, l'analyse élémentaire indique un rapport molaire CaO/SiO₂ égal à 3,5 pour le gel et 3,1 pour les parties plus allongées.

Il est difficile de parler d'évolution du rapport molaire dans la mesure où l'analyse, effectuée grâce à la sonde du microscope électronique à balayage, est fonction du contraste de topographie, autrement dit du relief de l'échantillon.

Cette analyse élémentaire nous permettra plutôt de distinguer si il y a ou non implication du filler calcaire dans le gel quand le rapport molaire CaO/SiO₂ n'est pas compris entre 2,7 et 3,4 (fourchette de rapport observée dans les différents échantillons pour C_xS_yH_z).

A 3 jours, l'ensemble du matériau a toujours un aspect hétérogène avec évolution de la partie gélifiée vers la formation de C_xS_yH_z classiquement répertorié; nous y observons également quelques régions rarissimes contenant des feuillettes de portlandite. Cet hydroxyde de calcium provient de la réaction d'hydratation de C₃S selon :



Dans leur étude de l'hydratation de C₃S aux premiers âges (voire premières heures) dans des pâtes de silicate tricalcique ou dans du C₃S compacté placé dans l'eau, plusieurs auteurs (32-37) ont décrit les premiers produits de réaction comme des feuilles, des paillettes ou des nids d'abeille, qui croissent à partir de la surface de C₃S probablement mêlée à la portlandite ; en séchant, ces différentes "cristallisations" se recroquevillent, se ratatinent ou s'enroulent pour former des fibres (32), ce que nous observons.

A 7 jours, nous constatons toujours une évolution du silicate calcique hydraté C_xS_yH_z.

A 28 jours, la présence de C_xS_yH_z est importante et uniformément répandue; à ce temps de réaction, nous observons la formation de plaquettes de chaux hydratée imbriquées dans le silicate calcique hydraté en oursins comme nous le présente la photo n°1. Cet hydroxyde de calcium est toujours observé en présence de C_xS_yH_z comme s'il existait une "solution solide" C_xS_yH_z-CH.

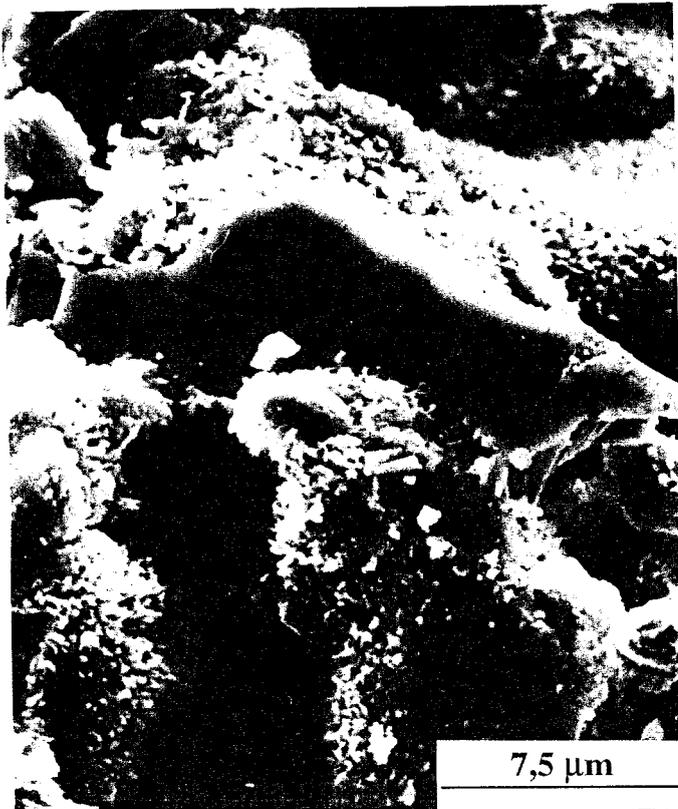


PHOTO N°1 : Portlandite mêlés à $C_xS_yH_z$
(C_3S 28 j MC)

(x 4000)

PHOTO N°2 : Feuilletts de CH mêlés à $C_xS_yH_z$
(C_3S 365 j MC)

(x 1500)



Ceci corrobore les résultats de CIACH T.D.(38) et nous amène à la conclusion que les produits d'hydratation de C_3S ne peuvent être regardés comme des phases cristallines séparées où la composition stoechiométrique est fixée (d'où notre notation $C_xH_yH_z$) mais plutôt comme des solutions solides de silicate calcique hydraté et d'hydroxyde de calcium. Certaines de ces solutions seront riches, voire très riches en "CSH" (CH étant quasi inexistante), et d'autres seront intermédiaires entre ces deux extrêmes.

Ce phénomène s'accroît avec le temps puisqu'il est fréquent d'observer des feuillets de portlandite mêlés à $C_xS_yH_z$ à 90, 180 et 365 jours comme nous le présente la photo n°2.

Le silicate calcique hydraté continue d'évoluer avec le temps, mais pas aussi vigoureusement qu'aux premiers jours.

A 90 jours, les filaments de "CSH" sont assez épais et se recroquevillent. Par contre, à 180 jours, ces filaments qui sont sensiblement identiques à ceux observés à 365 jours, sont moins accolés qu'à 90 jours. Les photos n°3 et 4 détaillent ces deux aspects.

b) C_3S -5% $CaCO_3$

Le matériau hydraté à 1 jour présente un spectre tout à fait différent de l'échantillon sans filler calcaire ; en effet, le gel a un aspect plutôt granuleux (photo n°5) et d'ailleurs, l'analyse élémentaire, qui est reportée sur la figure n°5, montre l'implication du filler calcaire dans $C_xS_yH_z$ puisque le rapport molaire CaO/SiO_2 est de 4,79.

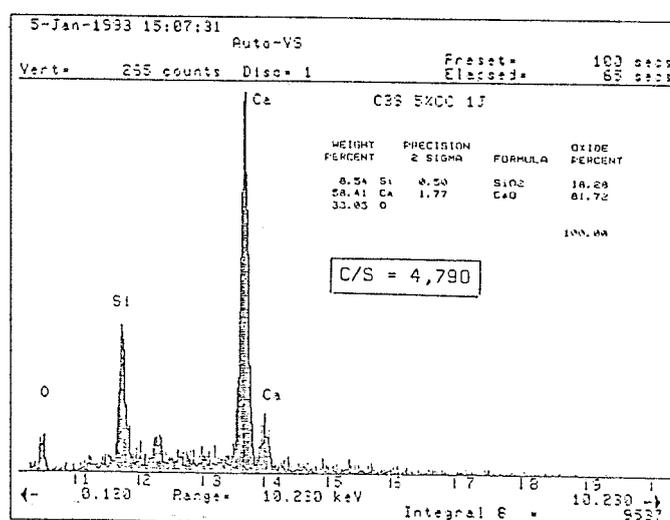


Figure n°5 : Analyse élémentaire effectuée sur la photo n°5



PHOTO N°3 : Filaments de $C_xS_yH_z$
(C_3S 90 j MC)

(x 30000)

PHOTO N°4 : Filaments de $C_xS_yH_z$
(C_3S 365 j MC)

(x 20000)



A 3 jours, le silicate calcique hydraté change d'aspect puisqu'il est maintenant constitué de filaments comme dans le cas de C_3S seul. Par contre, les affinités carbonate de calcium - $C_xS_yH_z$ sont manifestes puisque nous observons des cristaux de calcite "corrodés" par le "gel CSH" l'ensemble formant un tout intimement lié (photo n°6) ; cette réaction se poursuit toujours de 90 à 365 jours.

Le gel $C_xS_yH_z$, quant à lui, poursuit son évolution de 28 à 90 jours avec une différence morphologique ; il apparaît en nids d'abeille, forme qu'il garde par la suite de 180 à 365 jours.

Ce mélange hydraté conduit également à la formation de portlandite en feuillets liés à "CSH". Ce fait nous permet de présumer, une nouvelle fois, l'existence d'interactions $C_xS_yH_z$ -CH qui modifieraient le type structural du silicate calcique hydraté.

Cette technique d'analyse nous a permis de confirmer ce qui est dit dans la littérature (voir § 5a), c'est-à-dire que le silicate calcique hydraté croît à partir de la surface de C_3S anhydre.

c) C_3S -15% $CaCO_3$

L'observation de l'échantillon à 1 jour nous montre la réaction d'un bloc de calcite avec $C_xS_yH_z$. On ne peut pas parler cette fois de corrosion du carbonate de calcium mais de cohésion entre les deux composés.

A 3 jours pourtant, il est indéniable que la calcite est bien attaquée par le silicate hydraté (photo n°7) ; d'ailleurs, à chaque point de corrosion dont un détail a été effectué (photo n°8), l'image X (effectuée sur la photo n°7) nous montre bien la présence importante de silicium et beaucoup moins celle du calcium.

Le fait remarquable à signaler également concerne la formation de portlandite qui est intimement mêlée au silicate hydraté $C_xS_yH_z$ (ce que l'on a déjà remarqué) mais qui est aussi liée au bloc de calcite (photo n°9). Il y aurait donc une interaction $Ca(OH)_2$ - $CaCO_3$ possible voire même des interactions $C_xS_yH_z$ -CH- \overline{CC} . Le premier type d'interactions serait cohérent avec l'existence d'un carbonate de calcium basique du type $Ca_3(CO_3)_2(OH)_2 \cdot 1,5 H_2O$. (Fiche ASTM 23-107 et 23-106), en accord avec les travaux de plusieurs chercheurs (39-42).

L'existence probable d'un silicocarbonate de calcium hydraté serait peut-être à relier aux espèces naturelles telles que la fukalite $Ca_4Si_2O_6(OH)_2(CO_3)$ (43) et la scawtite $Ca(Si_6O_{18})(CO_3) \cdot H_2O$ (44-48).

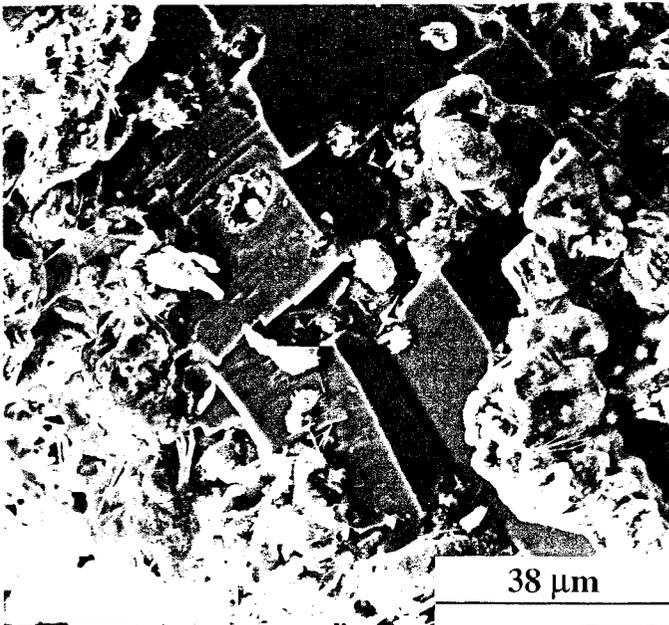


PHOTO N°7 : "Corrosion" de la calcite par
 $C_xS_yH_z$ ($C_3S-15\% \bar{C}\bar{C}$ 3 j MC)

(x 800)

PHOTO N°8 : Interactions $C_xS_yH_z-\bar{C}\bar{C}$
 zone rouge agrandie

(x 2500)

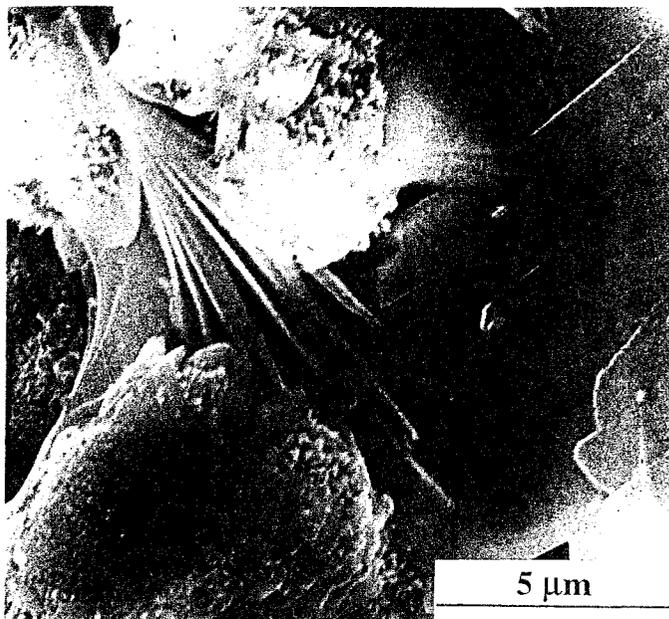
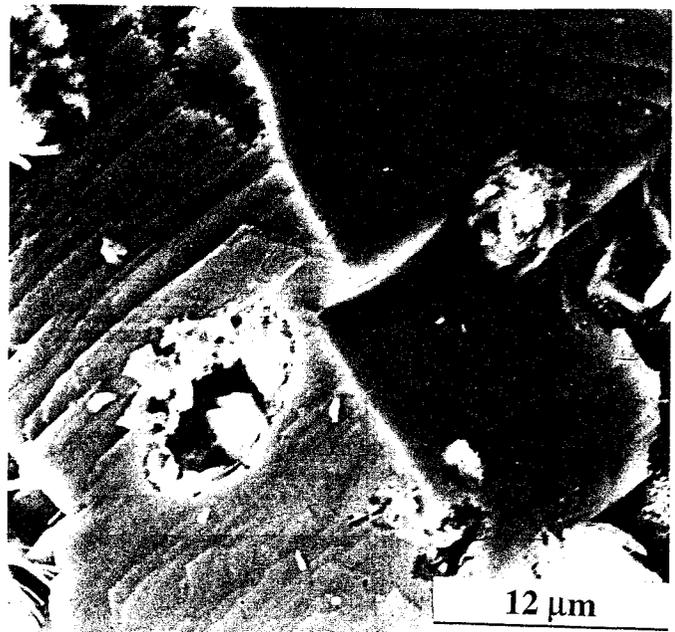


PHOTO N°9 : Interactions $C_xS_yH_z-\bar{C}\bar{C}-CH$
 zone verte agrandie

(x 6000)

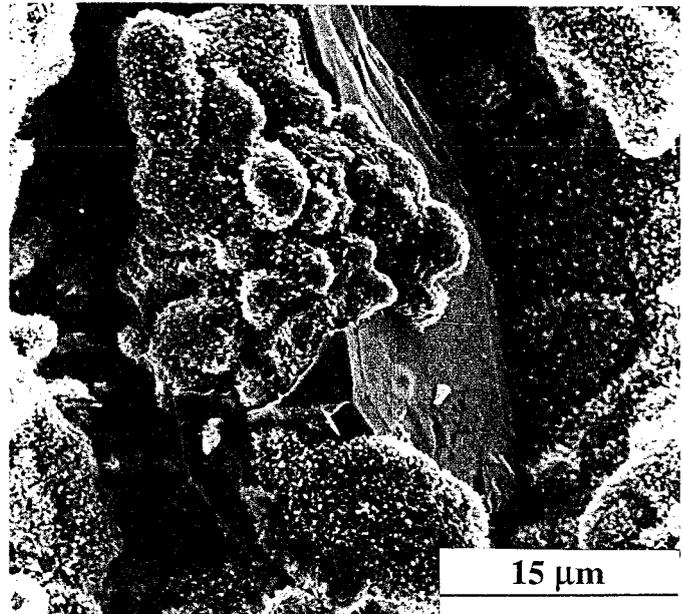


PHOTO N°5 : Incorporation de CO_3^{2-} dans
 $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ (C_3S -5% $\overline{\text{CC}}$ 1 j MC)

(x 6000)

PHOTO N°6 : Interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ - $\overline{\text{CC}}$
 (C_3S -5% $\overline{\text{CC}}$ 7 j MC)

(x 2000)



Il y a donc corrosion de la calcite par les oursins silicatés et hydratés. Le terme de corrosion n'est pas employé innocemment. Il faut bien distinguer les deux types d'interactions $C_xS_yH_z-CC$ et $C_xS_yH_z-CH$ car selon les observations effectuées au MEB, "CSH" a plus d'affinité pour le filler calcaire que pour la portlandite.

Dans son étude sur les composants de ciment hydratés en présence de carbonate de calcium, RAMACHANDRAN V.S. (5) a proposé une théorie pour l'accélération d'hydratation de C_3S en présence de $CaCl_2$. Un tel phénomène est supposé dans l'hydratation de C_3S en présence de $CaCO_3$; un complexe pourrait aussi se former entre CC et "CSH". Ceci renforce notre hypothèse sur l'existence d'interactions $C_xS_yH_z-CC$ non visible aux rayons X parce que le complexe formé est amorphe tout comme le silicate calcique hydraté mais accessible à d'autres techniques d'analyse (MEB, DSC).

Comme pour les deux échantillons précédents, on note une évolution très marquée de la morphologie de $C_xS_yH_z$ de 1 à 28 jours, évolution moins significative de 90 à 365 jours, mais l'aspect lui même est différent, en particulier les filaments sont plus trapus, sans doute en liaison avec la carbonatation du gel "CSH".

En outre, cet échantillon présente une particularité par rapport à C_3S seul et à C_3S mélangé à 5 % CC . Cette particularité figure sur la photo n°10; il s'agit de cristallites qui cristallisent sous forme de rosaces. Plusieurs faits expérimentaux, déjà mentionnés dans le paragraphe traitant des rayons X, laissent penser que ces cristallites doivent être du carbonate de calcium.

Ces cristallites n'apparaissent ici qu'à 180 jours et pourraient effectivement correspondre à une désaturation du gel en cours d'évolution; ce carbonate de calcium pourrait être de la vaterite qui habituellement se présente sous forme de lentilles ou de roses. Cependant, par diffraction des rayons X, sa présence est peu probable, car la raie d'intensité $I/I_0 = 100$ qui se situe à 3.30 Å est absente et la calcite rhomboédrique voit sa teneur augmenter dans tous les échantillons.

Nous pensons plutôt qu'il s'agit de scalènes de calcite car celle-ci est un minéral parmi les plus riches en faciès divers (scalénoèdres ou scalènes, prismes, tablettes, rhomboèdres divers ..); plus d'un millier de faciès différents ont été recensés dans les cristaux naturels selon les cosolutés présents (49, 50).

d) $C_3S-50\% CaCO_3$

Cet échantillon n'a pas été observé à 1 jour au microscope électronique à balayage tout comme aux rayons X, en raison de sa trop forte humidité.

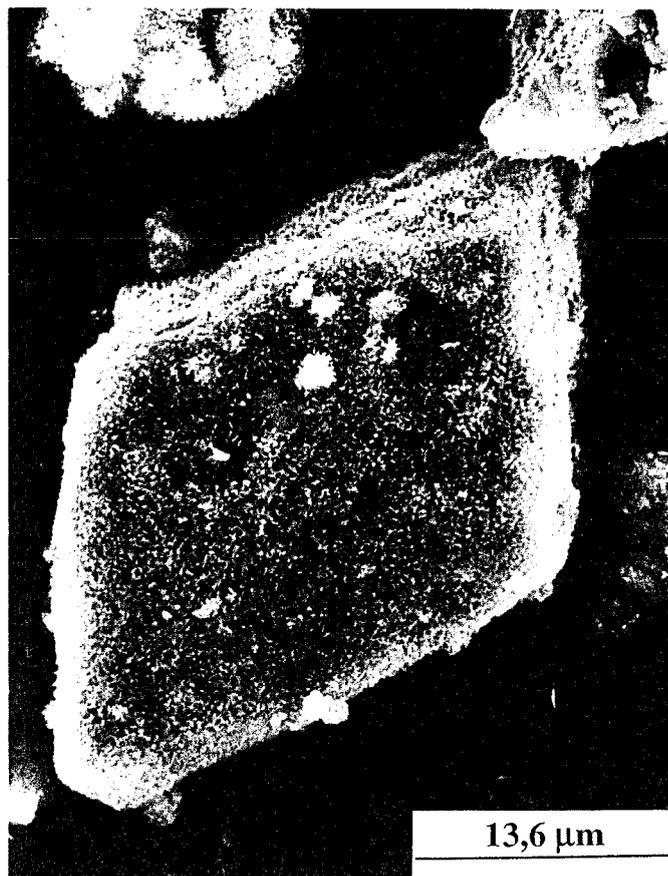


PHOTO N°10 : Carbonation de l'échantillon
(C_3S -15% \overline{CC} 180 j MC)

(x 3000)

PHOTO N°11 : Rhomboèdre de \overline{CC} recouvert
de $C_xS_yH_z$
(C_3S -50% \overline{CC} 90 j MC)

(x 2200)



De 3 à 365 jours, l'échantillon présente des fissures montrant probablement que le taux de carbonate de calcium introduit initialement est trop important.

D'autre part, nous observons la formation de filaments différents selon que l'on est sur du silicate calcique hydraté ou sur du calcaire.

La photo n°11 présente un rhomboèdre de calcite recouvert de $C_xS_yH_z$ montrant ainsi l'existence d'une affinité $CO_3^{2-}-C_xS_yH_z$, conformément à ce que nous avons observé dans les mélanges précédents contenant de la calcite. L'analyse élémentaire prouve la présence de calcite en dessous du gel puisque $CaO/SiO_2=12,49$.

L'analyse par microscopie électronique de ces quatre échantillons montre une très grande diversité dans l'aspect de $C_xS_yH_z$ du fait de l'évolution au cours du temps et d'une réaction différente des échantillons. Ces observations sont en accord avec l'existence de nombreuses formes, répertoriées dans la littérature, de "CSH" naturels ou synthétiques. Parmi les plus importantes, citons :

la tobermorite $C_5S_6H_9$

la turscottite $C_7S_{12}H_{13}$

la gyrolite $C_2S_3H_2$

la xonotlite C_6S_6H

la hillebrandite C_2SH

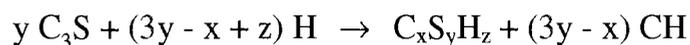
la fastragite C_4S_3H

la jennite $C_9S_5H_{11}$

Cette analyse nous permet de voir que ces silicates calciques hydratés sont plus ou moins cristallisés et de rapport C/S et teneur en eau variables.

En outre, du fait de l'incorporation de carbonates dans ces hydrates des composés du type $C_xS_y\bar{C}_uH_z$ doivent exister montrant ainsi que le filler calcaire est un ajout de type I. Ainsi, le filler calcaire participant aux réactions d'hydratation du ciment doit être considéré comme doté d'une certaine activité liante ou hydraulique.

Comme nous l'avons démontré dans le chapitre I l'équilibre :



est déplacé vers la droite sous l'effet des ions carbonates qui sont consommés car ils rentrent dans la composition du silicate calcique hydraté.

L'analyse de ces échantillons témoigne également de l'existence d'un autre type d'interactions celles de $C_xS_yH_z$ et CH. Les produits d'hydratation de C_3S doivent être regardés comme des solutions solides de ces deux composés. BRUNAUER S. et al (51) supposent que les "CSH" renferment de la portlandite $Ca(OH)_2$, les composants étant liés chimiquement et formant une solution solide, ce que confirment nos résultats et ceux d'autres chercheurs (38). Il serait donc logique que l'hydroxyde de calcium soit toujours observé en présence de $C_xS_yH_z$.

Tous ces différents faits peuvent être corrélés par nos mesures en DSC.

6. Etude par analyse enthalpique différentielle (DSC)

Cette technique d'analyse a été utilisée pour étudier les 4 échantillons de 1 à 365 jours. Il est à noter qu'il s'agit de courbes comparatives et que les échelles thermiques fixées par l'appareillage peuvent être différentes suivant les produits de réaction.

a) Analyse des échantillons à 1 jour

Tous les mélanges présentent deux réactions endothermiques situées à 110-120°C pour le premier pic et à 460-475°C pour le second.

Le premier pic est de forte intensité et se présente comme un pic régulier et fin, tandis que le second, relativement faible, est assez large montrant ainsi qu'il est la résultante de deux phénomènes.

RAMACHANDRAN V.S. (5) attribue le pic situé à 110-120°C à la perte d'eau de $C_xS_yH_z$ et le pic situé à 460-475°C à la déshydratation de CH, la portlandite issue de la réaction.

Bien sûr, globalement, nous sommes en accord avec RAMACHANDRAN V.S. mais nos mesures nous permettent d'apporter quelques précisions.

En effet, ces deux pics sont pour nous en corrélation car ils évoluent de façon opposée dans le temps comme nous le verrons plus loin.

Le premier pic ne doit pas seulement être attribué, selon nous, à la perte d'eau de $C_xS_yH_z$ mais aussi à l'eau adsorbée qui est de "l'eau extra-gel" d'où ce pic de forte intensité ; ceci est d'autant plus vrai que nous observons le pic de gélification de l'eau à 0°C.

Le second pic est normalement attribué à CH, en accord avec une mesure que nous avons réalisée sur $Ca(OH)_2$ des établissements Prolabo. La courbe DSC présente alors un pic endothermique à 540°C. L'irrégularité que nous observons dans nos échantillons doit s'expliquer par les deux types d'interactions chimiques

vues au MEB. Il s'agit donc, soit des "solutions solides" du type $\text{CH-C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ en présence de calcaire, soit des interactions $\text{CH-}\overline{\text{CC}}$ (carbonate de calcium basique). Les interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-}\overline{\text{CC}}$ du gel silicaté et carbonaté $\text{C}_x\text{S}_y\overline{\text{C}}_u\text{H}_z$ devraient se manifester autour du premier pic.

La courbe DSC de $\text{C}_3\text{S-50}\%\overline{\text{CC}}$ présente, à un jour, en plus des deux pics correspondant aux réactions endothermiques décrites ci-dessus, un pic de faible intensité à 275°C dont on ne connaît pas la signification et un pic très fin à 597°C qui préfigure la décomposition du filler.

En plus de ces deux réactions endothermiques, nous distinguons nettement deux inflexions auprès des deux pics principaux à 81°C et à 450°C . Ces deux inflexions renforcent l'idée des affinités chimiques $\text{CH - }\overline{\text{CC}}$, $\text{CH - C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ ou $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-}\overline{\text{CC}}$.

La figure 6 présente les différentes courbes DSC obtenues pour nos quatre échantillons.

b) Analyse des échantillons à 3 jours

Les quatre échantillons présentent toujours les deux pics principaux, le premier situé cette fois à $95\text{-}105^\circ\text{C}$ et le second à $460\text{-}490^\circ\text{C}$. En outre, le premier diminue en intensité tandis que le second augmente.

Cette évolution en température est à mettre en parallèle avec l'évolution de l'aspect de $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ vue au microscope électronique à balayage (MEB).

La variation d'intensité de ces pics montre également que l'hydratation du silicate tricalcique évolue dans le sens de la formation de portlandite même si celle-ci est peu distinguable de $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ au MEB.

$\text{C}_3\text{S-50}\%\text{CaCO}_3$ hydraté montre toujours la décomposition du calcaire mais, cette fois-ci, le pic n'est pas entier du fait de la limitation en température de l'appareil (le module DSC 30 permet de balayer la plage -200°C à 600°C).

La réaction de déshydratation de la portlandite des mélanges est accompagnée d'une seconde réaction entre 425° et 450°C témoignant de la présence des différents "complexes" chimiques entre les différentes phases.

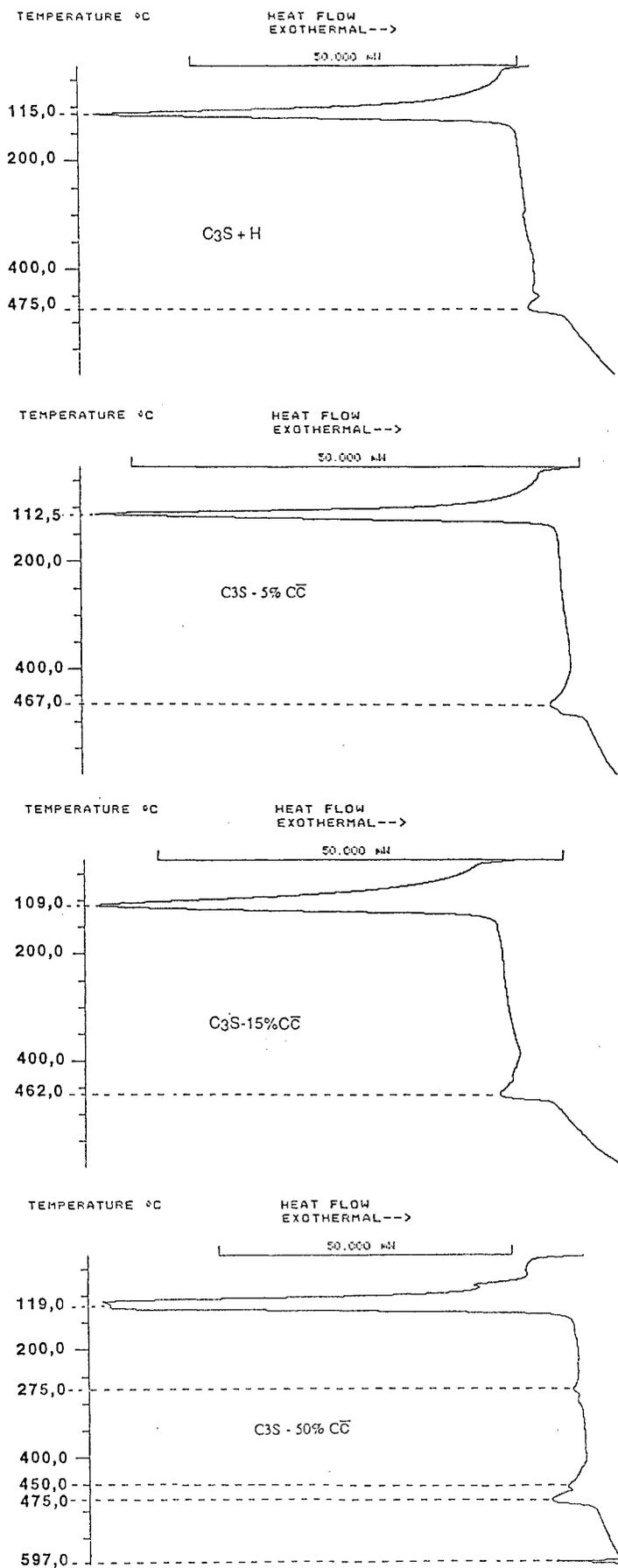


Figure 6 : Analyse enthalpique différentielle des échantillons à 1 jour

c) Analyse des échantillons à 7 jours

A 7 jours, nous observons toujours les 2 pics avec le même type d'évolution qu'à 3 jours ; le premier pic se situe à 85-105°C et le second à 455-500°C. Nous constatons de plus en plus l'élargissement du premier pic sur sa base, comme si $C_xS_yH_z$ était capable de libérer petit à petit son eau de composition, autrement dit ses z molécules d' H_2O .

Nous constatons aussi que le second pic augmente toujours en intensité et nous établissons une quantification exacte de perte de masse grâce à la thermogravimétrie. La présence des différents complexes chimiques entre les différentes phases est moins marquée : le pic correspondant se confond avec celui de CH.

d) Analyse des échantillons à 28 et 90 jours

Les courbes DSC réalisées à 28 jours nous montrent un premier pic qui doit être assimilé à une bande large qui se situe entre 80 et 105°C ; l'augmentation du second pic, entre 470 et 570°C, est assez notable.

Ces évolutions peuvent être corrélées avec les observations effectuées au microscope électronique, soit un $C_xS_yH_z$ dont la morphologie change et des feuillettes de CH cristallisant de plus en plus.

Il y a peu de différence entre l'analyse effectuée à 28 et à 90 jours : cette faible progression est en accord avec les observations faites au MEB.

e) Analyse des échantillons à 180 et à 365 jours

Les courbes DSC effectuées à 180 jours nous apportent quelques détails supplémentaires quant à l'évolution de l'hydratation de C_3S ; en effet, en ce qui concerne le premier pic, nous observons deux changements :

- d'une part, l'évaporation de l'eau de constitution se fait entre 113 et 122°C, donc à une température supérieure à 100°C

- d'autre part, la courbe présente parfois une inflexion se situant à 175°C ; ce phénomène est nouveau et pourrait traduire les modifications du "CSH" en relation avec ses interactions avec la portlandite et le filler.

Ces présomptions sont en rapport avec les modifications observées sur la seconde transformation endothermique ; il est alors très fréquent d'avoir à partir de 180 jours un nouveau pic très proche de celui alloué à la perte d'eau de CH ; cette

réaction se déroule entre 510 et 520°C alors que la transformation de la chaux éteinte en chaux vive a lieu entre 540 et 560°C.

Si l'on regarde de plus près la deuxième série de pics à l'aide de la figure 7, nous mettons en évidence deux réactions secondaires traduisant les affinités CH-CC , $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH}$, voire $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH-CC}$.

La réaction qui se situe à 490°C est de faible amplitude puisque nous la mettons en évidence seulement sur l'agrandissement du pic (figure 7) : serait-ce la traduction des affinités $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH}$?

Cette hypothèse peut être émise du fait de la faible réaction mise en évidence par microscopie électronique entre les feuillettes de portlandite et les oursins de $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$.

Notons que ce n'est qu'à partir de 180 jours que ces deux réactions secondaires se manifestent. Auparavant, nous n'observions qu'une seule inflexion et encore pas toujours ; ce fait est à corrélérer avec l'apparition de carbonate de néoformation qui, selon l'analyse aux rayons X, débute à 365 jours pour C_3S hydraté seul et à 28 jours pour le mélange à 5 % de carbonate.

Nous aboutissons aux mêmes conclusions pour les courbes obtenues à 365 et 730 jours quant aux températures des différentes transformations et les interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH-CC}$ (- et/ou).

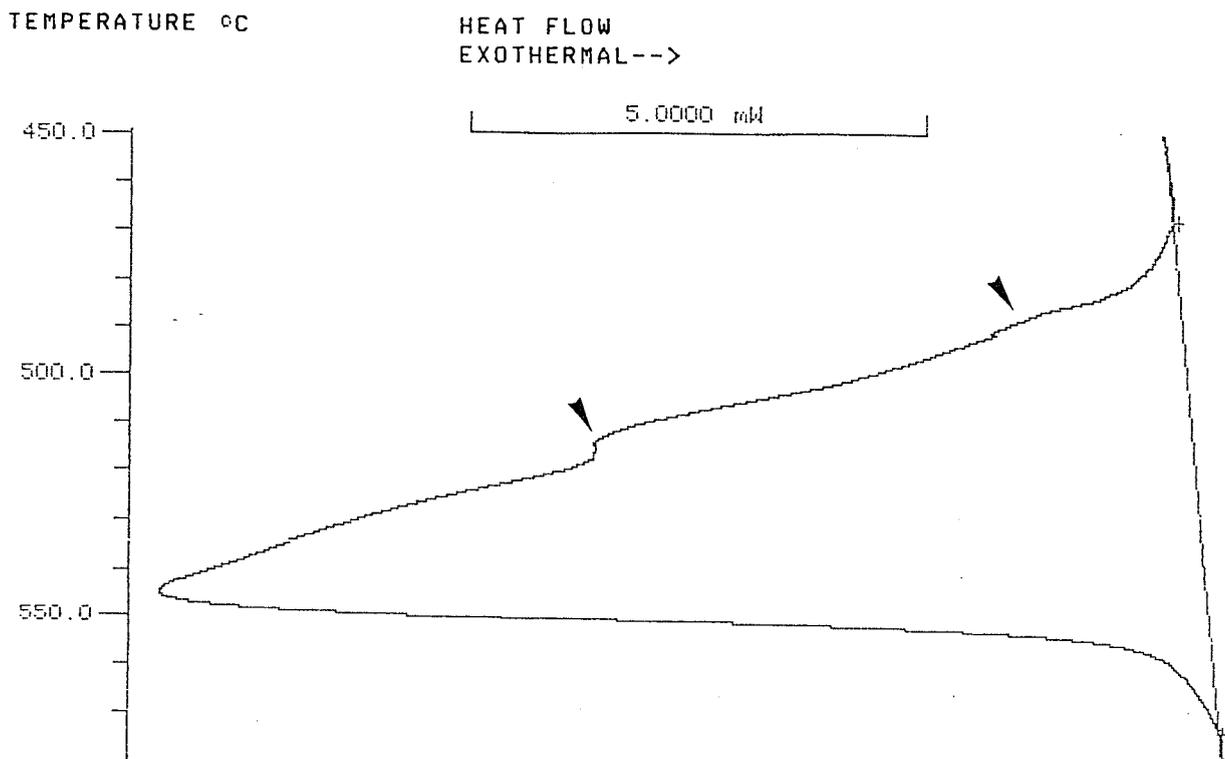


Figure 7 : Mise en évidence des interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH-CC}$ par DSC

Une étude parallèle a été menée afin de confirmer l'existence des interactions chimiques $C_xS_yH_z-CH$; nous avons hydraté 2,5 g de chaux vive (DUGNY) dans une solution (100 cc) de silicate d'éthyle 0,1 M. Le produit obtenu est un gel, car le cliché de diffraction des rayons X montre un large pic dont le maximum se trouve à $d = 3,068 \text{ \AA}$. Ce produit peut être exprimé par un type "CSH". La solution solide $CH-C_xS_yH_z$ est donc possible.

En outre, le même essai a été mené avec une solution de silicate d'éthyle 1 M. Le produit obtenu a été laissé au contact de l'air pendant 4 heures environ, et nous arrivons à la conclusion suivante :

❖ le gel de type "CSH" ainsi synthétisé se carbonate très facilement. Le complexe $CH-C_xS_yH_z$ a donc beaucoup d'affinités avec les ions carbonate.

Pour poursuivre cette investigation, une autre étude devrait être réalisée. Afin de reproduire les conditions obtenues dans nos ciments simplifiés, il faudrait faire réagir en milieu basique (OH^-) du carbonate de calcium en présence d'un gel de silice.

Afin de bien visualiser l'évolution des courbes DSC au cours du temps, nous présentons par le biais des figures 8 et 9 les différentes analyses enthalpiques obtenues de 1 à 180 jours pour le silicate tricalcique hydraté en l'absence et en présence de 15 % de filler calcaire.

L'analyse enthalpique différentielle des échantillons de 1 à 730 jours indique :

❖ la présence d'un pic à $80^\circ-120^\circ C$ attribué à la perte d'eau de $C_xS_yH_z$ et à l'évaporation, aux premiers jours, de l'eau adsorbée

❖ l'évolution de ce pic en température avec le temps ; il diminue en intensité pour s'élargir et devenir une bande, évolution corrélée avec celle de l'aspect de $C_xS_yH_z$ vue au MEB ; à partir de 180 jours, il se trouve à une température supérieure à $100^\circ C$ et s'accompagne parfois d'inflexion à $175^\circ C$

❖ la présence d'un second pic plus large qui se trouve entre 455 et $510^\circ C$ de 1 à 90 jours et entre 540° et $560^\circ C$ entre 180 jours et 365 jours et qui est attribué à la déshydratation de la portlandite : CH

❖ l'évolution en température au cours du temps de cette seconde réaction endothermique qui croît au fur et à mesure que le temps d'hydratation augmente. Ce fait corrobore les observations au MEB ; la portlandite apparaît cristallisée plus fréquemment.

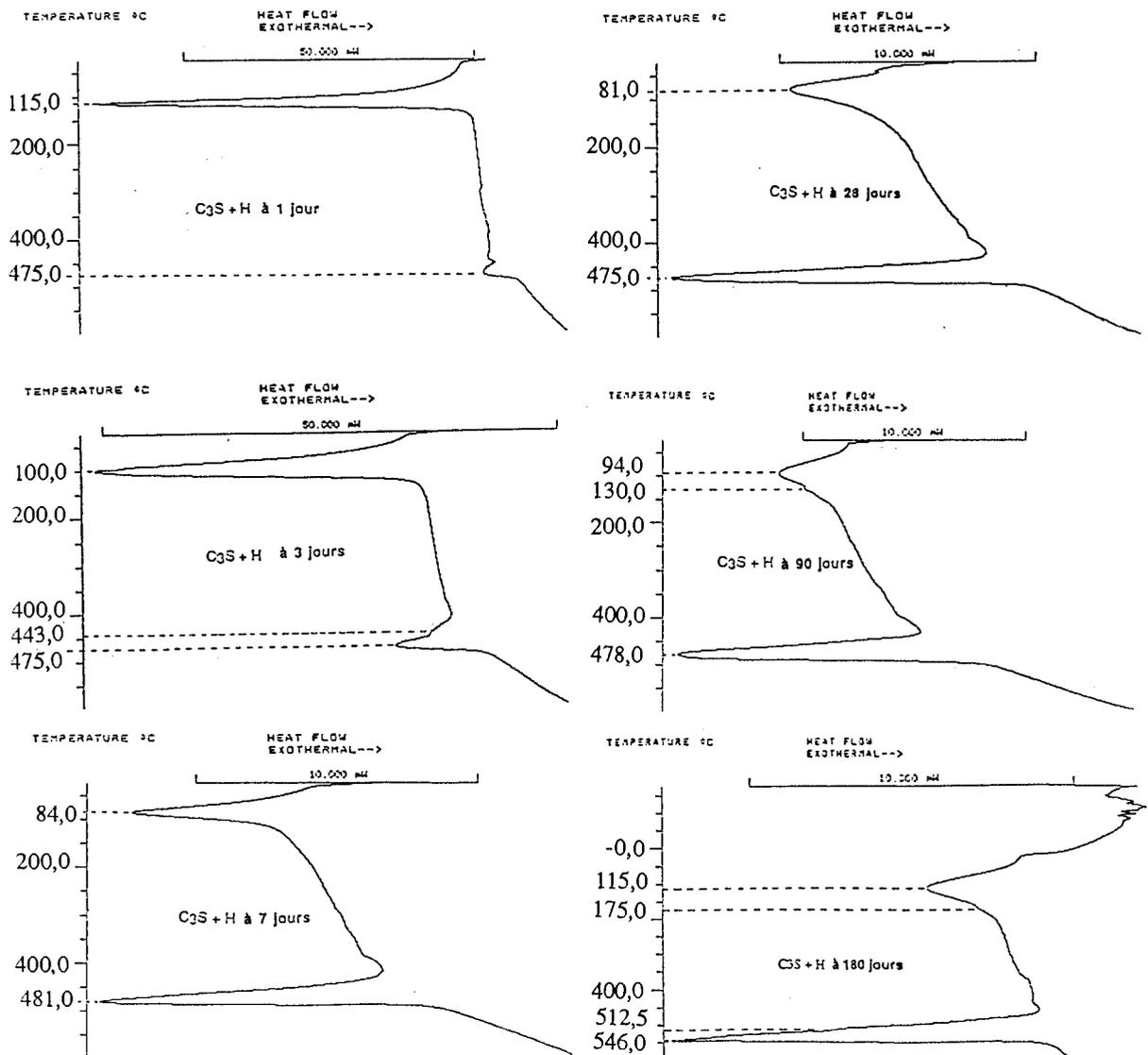


Figure 8 : Analyse enthalpique différentielle de C_3S hydraté de 1 à 180 jours

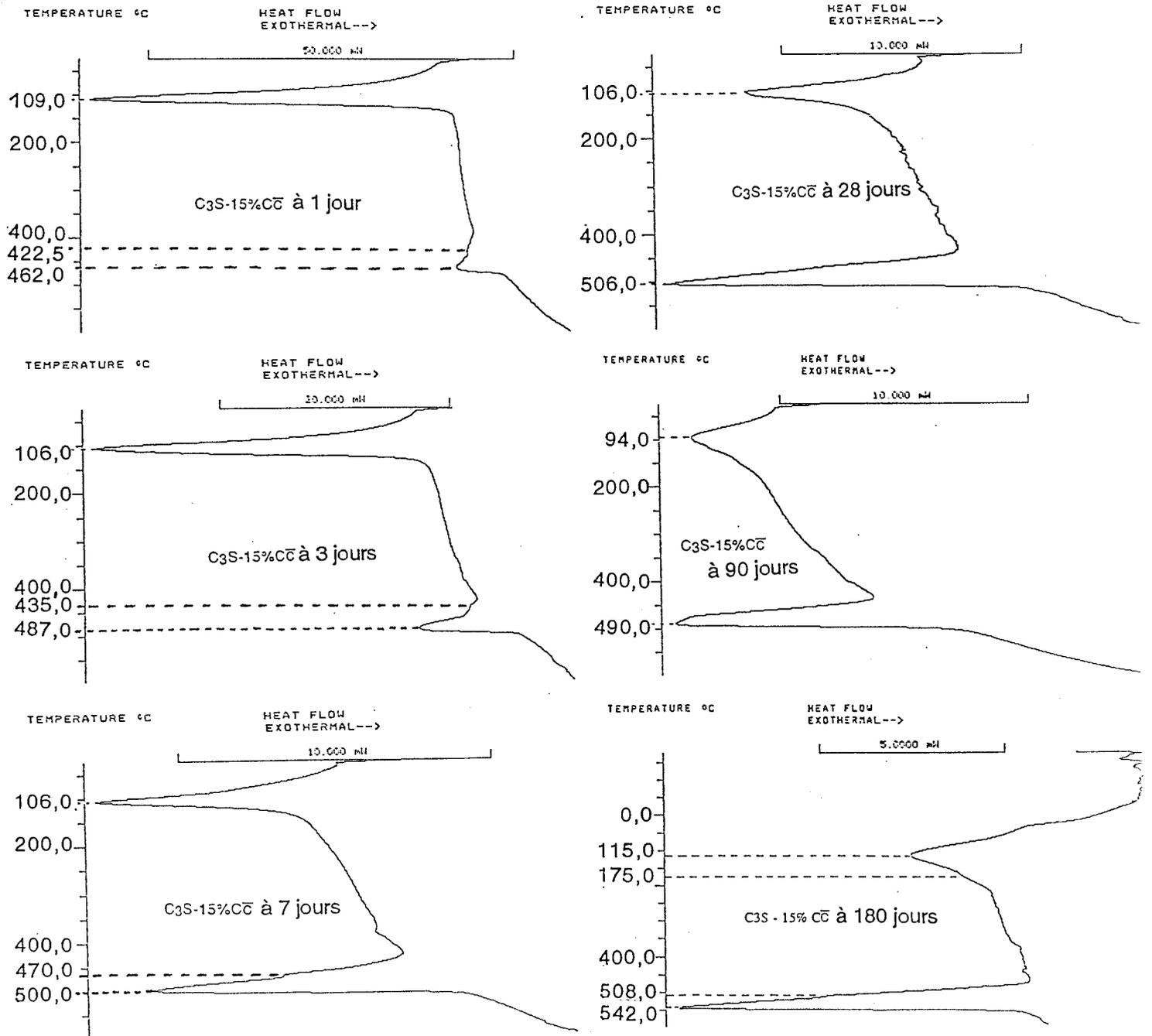


Figure 9 : Analyse enthalpique différentielle de $C_3S-15\% CC$ hydraté de 1 à 180 jours

❖ l'observation d'une première inflexion est observée à 175°C et d'autres manifestations de réactions proches ou non de ce second pic (figure 7) qui nous laissent penser à des affinités $C_xS_yH_z-CH-CC$ (le trait d'union signifiant et/ou) et à une carbonatation des échantillons.

Afin de vérifier et de compléter ces différents faits, nous avons observé nos échantillons par thermogravimétrie.

7. Etude par thermogravimétrie (ATG)

Cette méthode permet la détermination du gain ou de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température et en atmosphères variables.

Pour notre étude, nous avons effectué une montée en température à raison de 24°C/h et sous gaz inerte N₂. La masse de l'échantillon à analyser est introduite dans une nacelle en or pour éviter toute interaction chimique possible avec nos produits.

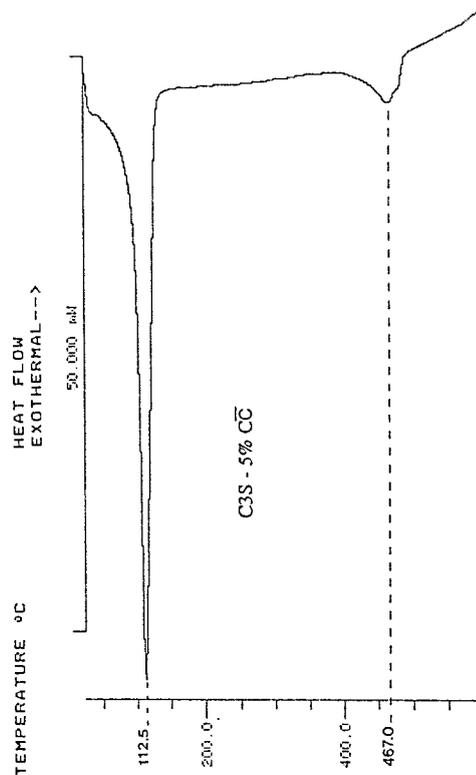
L'analyse à la thermobalance des 4 échantillons à 1, 3; 7; 28, 90, 180 et 365 jours nous fournit des renseignements complémentaires à ceux obtenus à la DSC en ce qui concerne la perte d'H₂O de C_xS_yH_z.

La déshydratation de Ca(OH)₂, qui correspond au deuxième pic principal observé en DSC à 455-510°C, se situe ici entre 360 et 420°C donc plus bas en température. Cette différence s'explique par la différence de vitesse de chauffe de l'échantillon (en ATG 0,4°/mn et en DSC de 10°/mn).

Des mesures en DSC ont été réalisées pour un même échantillon en faisant varier la montée en température (à 2°C/mn, 10°C/mn et 30°C/mn) ; nous constatons que la température croît parallèlement à l'augmentation de la vitesse de chauffage ; ceci explique bien le fait que nous obtenons une plage de température plus faible en ATG par rapport à celle de la DSC pour le même phénomène, ici la perte d'eau de la portlandite.

Ces légères différences mises à part, l'analyse thermique différentielle et la thermogravimétrie nous amènent aux mêmes conclusions, comme nous allons le montrer en analysant les figures 10 et 11.

La figure 10 montre les résultats des deux techniques pour C₃S-5% CaCO₃ à 1 jour. Il apparaît nettement que le premier pic de grande intensité est très largement corrélé à l'importante perte de masse observée jusqu'à 150°C. De même, le pic attribué à la déshydratation de la chaux éteinte doit être relié à la faible perte de masse observée entre 350 et 400°C.



Courbe ATG de C3S - 5% CaCO3 à 1 jour

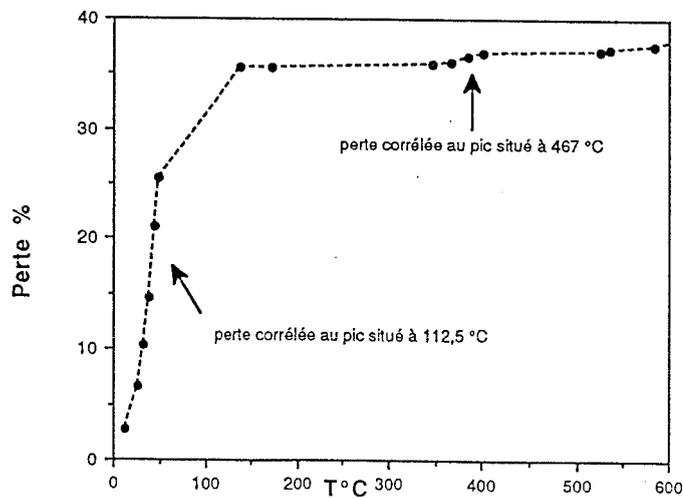
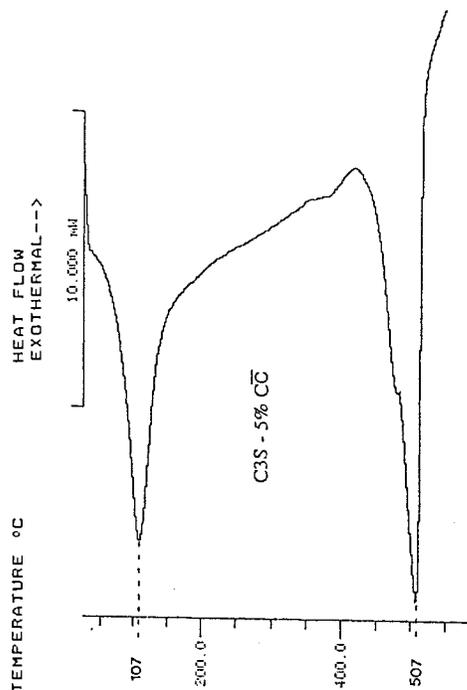


Figure 10 : Comparaison de la courbe DSC et du thermogramme obtenus pour $C_3S-5\% \overline{CC}$ à 1 jour

A 28 jours, la figure 11 montre une gradation de pente dans la courbe représentative de la perte de masse de l'eau adsorbée et comprise dans $C_xS_yH_z$; ce changement est à relier à la baisse en intensité et à l'élargissement du pic situé à 107°C en DSC ; de même, la perte de masse plus importante de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est en accord avec l'augmentation du pic observé à 507°C en DSC.



Courbe ATG de C3S - 5% CaCO₃ à 28 jours

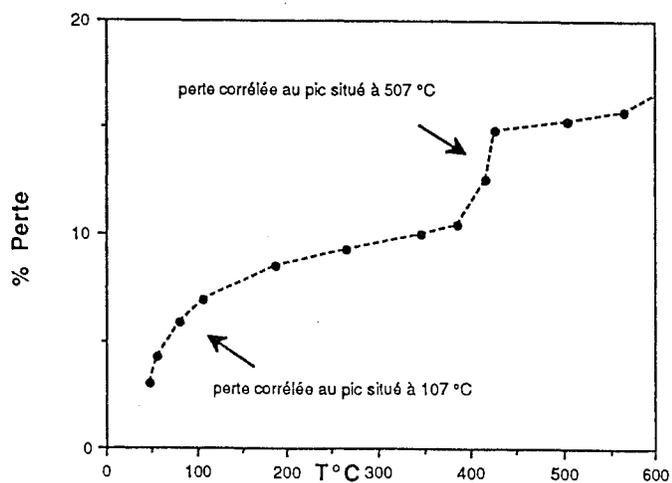


Figure 11 : Comparaison de la courbe DSC et du thermogramme obtenus pour C₃S-5% CC à 28 jours

Cette corrélation peut être établie de 1 à 365 jours pour les quatre échantillons. Par ailleurs, comme notre équipement avec la thermobalance peut fonctionner à des températures plus élevées (900 - 950°C), cette méthode nous permet de mesurer la perte de masse due à la décarbonatation du filler calcaire ou à CaCO₃ résultant d'une carbonatation des échantillons. La courbe ATG de l'échantillon contenant uniquement le silicate tricalcique hydraté et conservé

pendant 1 an montre qu'il y a bien une perte de masse après la déshydratation de la portlandite, ce qui corrobore le résultat obtenu par rayons X, à 365 jours, à savoir que l'échantillon s'est légèrement carbonaté malgré nos précautions.

Par ailleurs, si nous comparons cette courbe thermogravimétrique contenant un mélange $C_3S-C\bar{C}$ hydraté et celle du filler calcaire seul (figure 12), nous observons que, dans le cas du filler, la décarbonatation débute légèrement à $570^\circ C$ et franchement à $600^\circ C$, tandis que dans le cas du silicate calcique hydraté et carbonaté, après la perte de poids celle des molécules d'eau de $Ca(OH)_2$ de 350 à $400^\circ C$, nous constatons que l'échantillon perd du poids et ce, dès $450^\circ C$. Il s'agit d'une réaction lente mais non négligeable qui conforte l'idée de composé intermédiaire entre CH et $C\bar{C}$ et soutient l'existence d'affinités $C_xS_yH_z-CH-C\bar{C}$ (- : et/ou) ; ensuite vers $600^\circ C$, on retrouve l'allure de la courbe correspondant à la dissociation de $CaCO_3$.

En plus de la DSC, l'analyse thermogravimétrique permet de quantifier la portlandite produite lors de l'hydratation du silicate tricalcique ; de ce fait, nous pouvons conclure que l'ajout de filler calcaire C_3S accélère l'hydratation du silicate, car la proportion de $Ca(OH)_2$ augmente avec le taux de $CaCO_3$ introduit dans les échantillons. Aux premiers jours, le silicate tricalcique libère de l'ordre de 1.5% de CH tandis que le mélange $C_3S-15\%C\bar{C}$ en donne 2,7 % alors que ce second mélange contient moins de silicate tricalcique pouvant libérer de la portlandite lors de son hydrolyse. Ce résultat confirme le rôle accélérateur de la calcite sur l'hydratation de C_3S , comme le mentionnent un certain nombre d'auteurs.

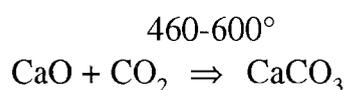
Cette technique par thermogravimétrie permet également d'étudier le comportement de tout matériau sous un autre gaz que l'azote sec et inerte.

Nous avons alors effectué des analyses sous CO_2 de C_3S et du mélange $C_3S-5\%C\bar{C}$ tous deux après 90 jours d'hydratation afin d'étudier leur carbonatation. La figure 13 présente les résultats obtenus. Les deux courbes ont la même allure et permettent de déceler 6 étapes :

(1) une première perte de masse a lieu dès la température ambiante et jusqu'à $400^\circ C$. Cette perte est due à la déshydratation de $C_xS_yH_z$

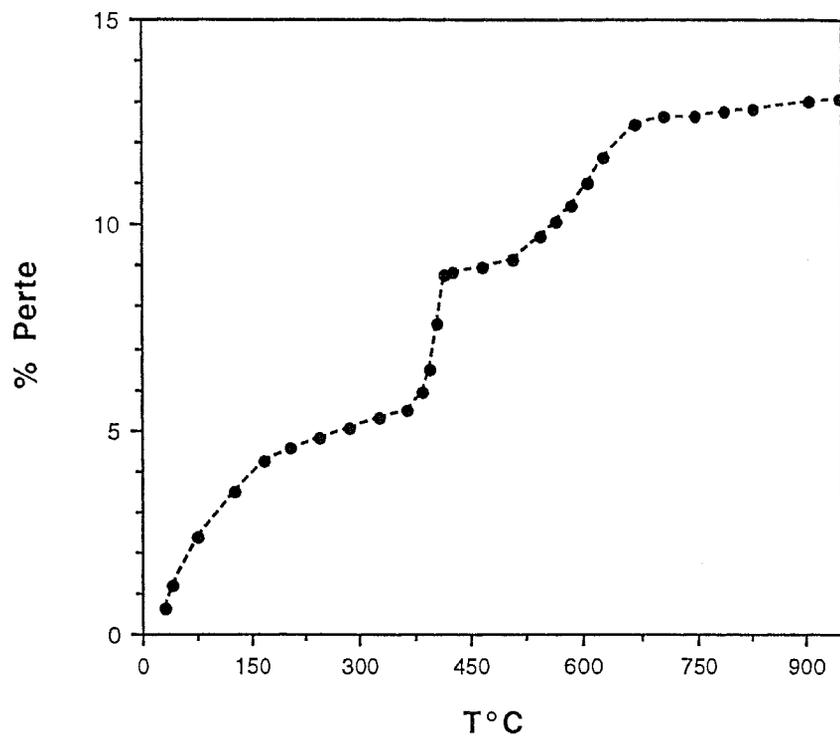
(2) entre 400° et $460^\circ C$ on note un palier où il n'y a ni perte ni gain de poids

(3) entre 460° et $600^\circ C$, l'échantillon reprend du poids avec une prise de masse plus importante entre 580 et $600^\circ C$. Ce phénomène correspond à la carbonatation de la chaux suivant :

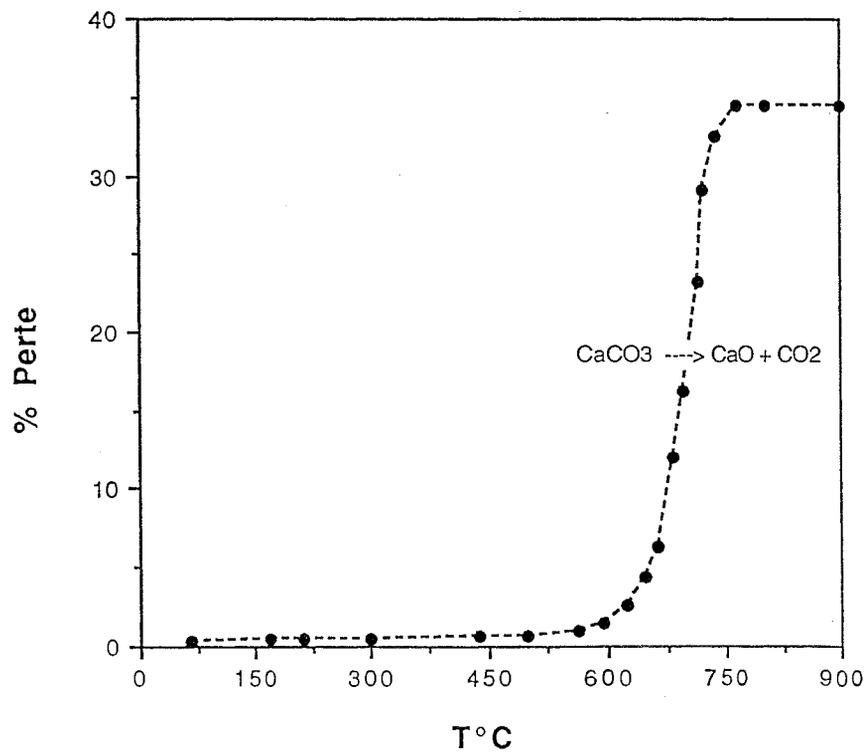


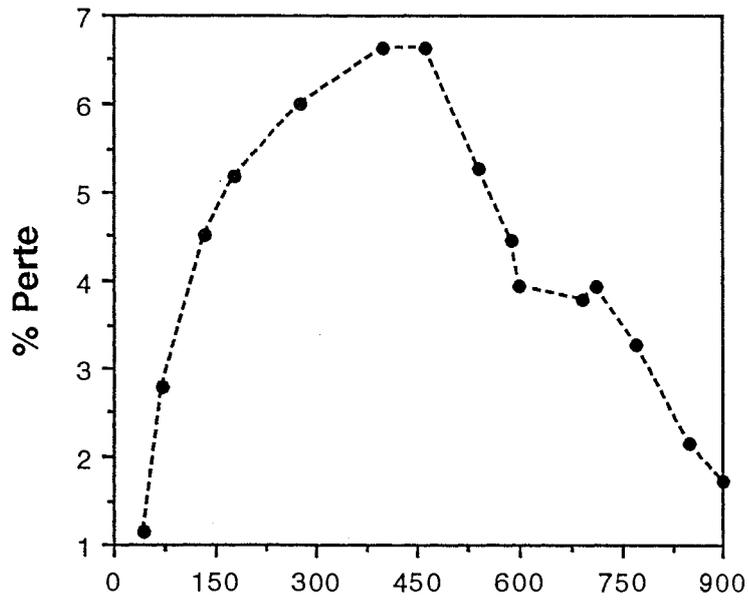
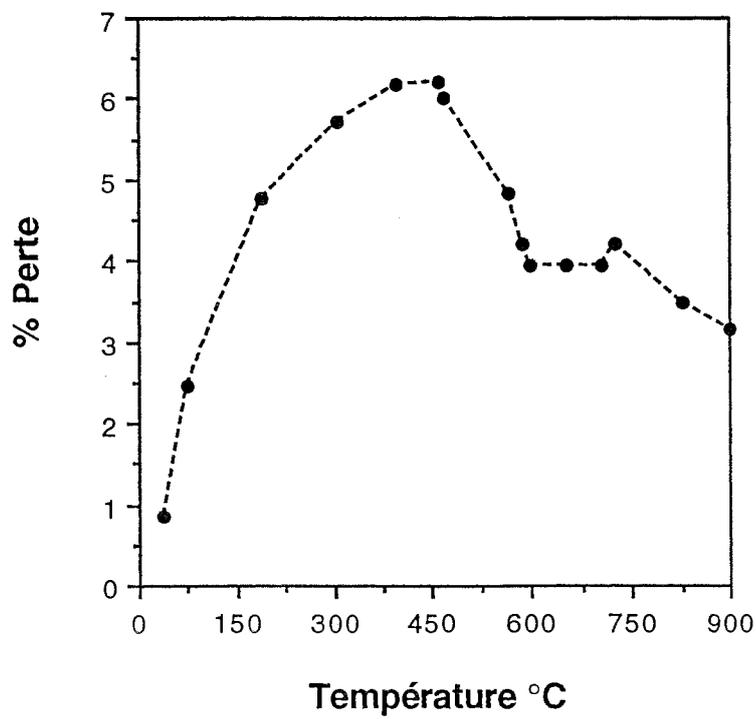
(4) nous avons à nouveau un palier entre 600 et $690^\circ C$ correspondant à la stabilité de la calcite et du silicate

Courbe ATG de C3S + H à 365 jours



Courbe ATG du filler calcaire

**Figure 12 : Thermogrammes de C₃S hydraté et du filler calcaire seul**

C3S + H à 90 jours sous CO₂**C3S-15%CaCO₃ à 90 jours sous CO₂****Figure 13 : Thermogravimétrie sous CO₂**

(5) Dans un intervalle de 20°C on note une perte de poids légère que nous n'expliquons pas

(6) Enfin aux environs de 720°C et jusqu'à la fin de notre analyse (900°C), celle-ci indique une prise de masse assez surprenante ; d'après le diagramme binaire de phases CaO-SiO₂ ci-dessous (figure 14), nous constatons que le silicate tricalcique C₃S se décompose en dessous de 1250°C pour donner de la chaux CaO accompagnée d' α' -C₂S.

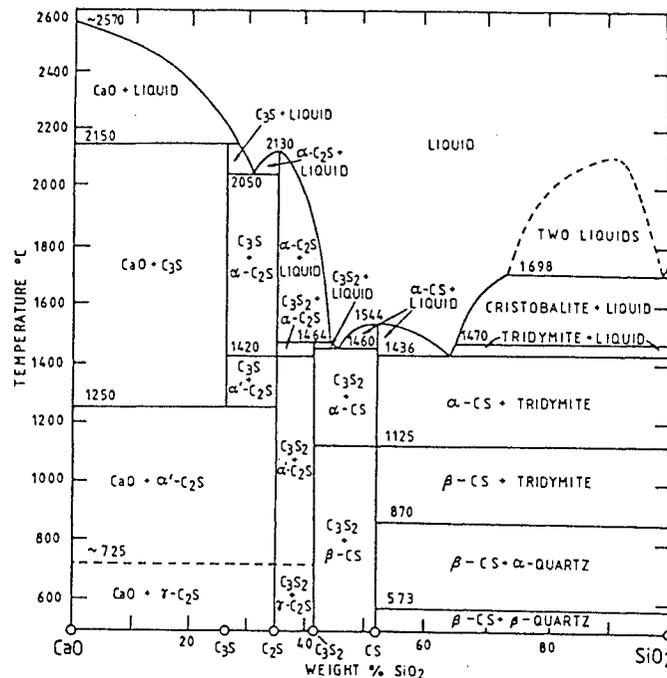


Figure 14 : Le système CaO-SiO₂ selon DAY et al après quelques modifications

Un phénomène semblable a été observé par plusieurs auteurs (40,41). Par analogie, si l'on refroidit un clinker très lentement à partir de 1250°C, l'alite se décompose en un mélange de bélite et de chaux. D'ailleurs, ces chercheurs précisent que cette décomposition ressemble à un recuit de clinker dans des conditions réductrices (40).

Cette prise de masse pourrait donc très bien correspondre à la carbonatation de la chaux libérée par cette réaction de décomposition; toutefois, après l'ATG, l'analyse aux rayons X montre la présence de C₃S anhydre résiduaire, de calcite, mais pas de C₂S. L'explication la plus vraisemblable ici est donc la carbonatation de la chaux contenue dans "CSH" déshydraté donnant alors une silice amorphe et CaCO₃.

Donc l'analyse par thermogravimétrie confirme les interactions $C_xS_yH_z$ -CH- \overline{CC} (- et/ou) et apporte des renseignements :

- ❖ le mélange $C_3S + H$ se carbonate légèrement à 365 jours
- ❖ la vitesse d'hydratation de C_3S est plus grande en présence de calcite.

Pour obtenir des renseignements sur la nature chimique du gel, le déroulement de l'hydratation du silicate tricalcique et l'effet du filler calcaire, nous avons poursuivi notre étude en utilisant la Résonance Magnétique Nucléaire du noyau Si (RMN ^{29}Si).

8. Analyse des échantillons par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN haute résolution du ^{29}Si est une méthode d'analyse intéressante dans la mesure où elle est purement physique et qu'il n'y a aucune possibilité d'altération du produit par l'intermédiaire d'une réaction.

Les échantillons seront analysés dans leur état ; aucun séchage préliminaire n'est nécessaire.

Cette technique est bien adaptée pour déterminer l'évolution structurale du silicate tricalcique anhydre en silicate calcique hydraté : $C_xS_yH_z$; en effet, le silicate tricalcique anhydre est constitué de tétraèdres isolés SiO_4^{4-} (53). Quand il s'hydrate, il forme un "gel" (c'est à dire une agrégation de particules colloïdales formant un matériau amorphe et cohérent) de silicate calcique hydraté ; il y a donc un changement de structure dû à l'hydratation.

Les gels de silice sont par définition une polycondensation des anions SiO_4^{4-} . Or, les déplacements chimiques observés en RMN dépendent principalement du degré de polymérisation des tétraèdres SiO_4^{4-} , ce qui nous renseigne sur l'environnement atomique de l'atome de Si ; autrement dit, ils varient avec les connections des silicates. De cette façon, il est possible de vérifier l'arrangement des anions de $C_xS_yH_z$ amorphe.

Nous pouvons trouver en référence la plage de déplacements chimiques des différentes espèces Q_n (4) où Q représente un atome de Si lié à 4 oxygènes formant ainsi un tétraèdre et n indique le nombre d'autres entités Q attachées à ce tétraèdre.

Ainsi Q_0 montre la présence des tétraèdres isolés, Q_1 des tétraèdres en fin de chaîne et par la même occasion inclut le Si présent comme $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$, Q_2 du Si en milieu de chaîne, etc....La figure 15 explique ces différents enchaînements des silicates.

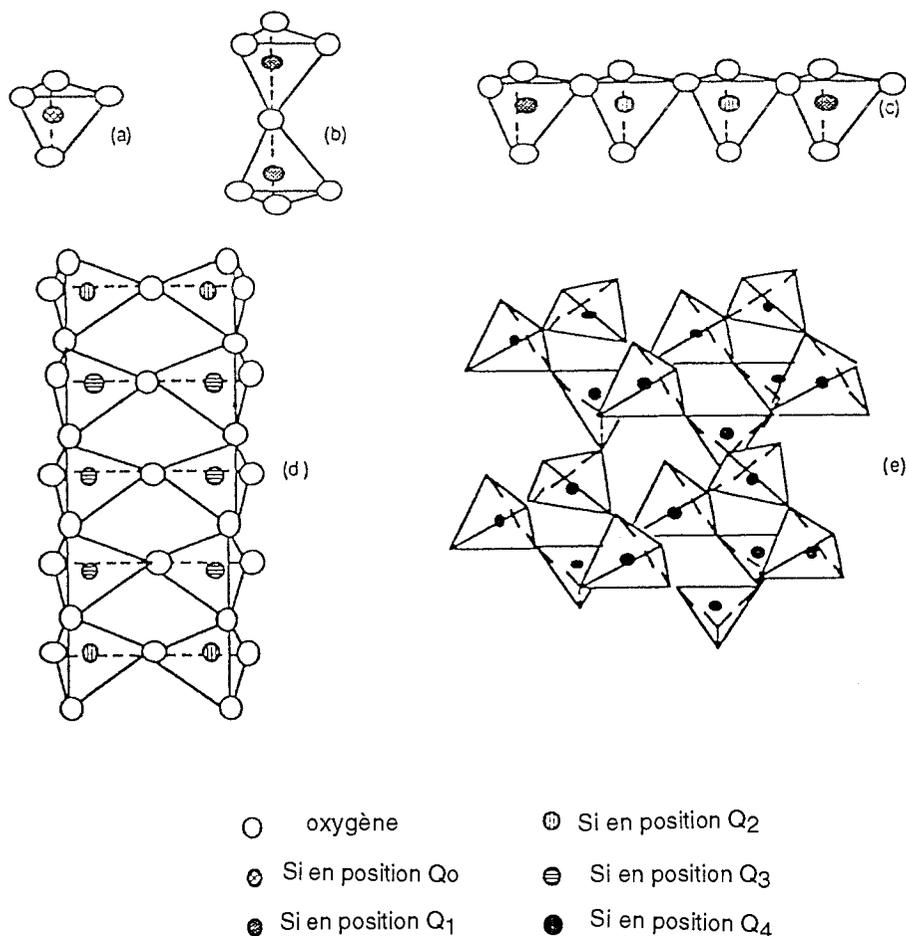


Figure 15 : Schéma des différentes connections des tétraèdres SiO_4^{4-}
(a) monomère (b) dimère (c) exemple de chaîne de silicate (d) exemple de double chaîne (e) représentation du quartz selon BERRY L.G. et MASON B (92).

a) Résultats expérimentaux

RODGER S.A. et al (45) indiquent qu'après 4 heures d'hydratation de C_3S , le spectre RMN est inchangé par rapport à celui de C_3S anhydre. Selon ces auteurs, celui-ci présente 5 pics d'intensité variable mais tous compris dans la gamme des silicates calciques contenant des ions silicates monomériques (46). D'autres auteurs, (47-51) montrent que le spectre RMN de C_3S comporte 9 résonances dont 6 (48) ou 7 signaux bien définis entre -69 et -75 ppm (2 d'entre eux ont une double intensité).

Les figures 16 et 17 présentent les spectres RMN obtenus à 180 jours pour les mélanges C_3S seul et C_3S -15% $\overline{\text{CC}}$; à 160 jours pour les mélanges contenant 5% $\overline{\text{CC}}$ et 50% $\overline{\text{CC}}$, avec seulement 120 accumulations.

Nous constatons, comme RODGER S.A. et al., la présence des silicates monomériques SiO_4^{4-} qui se traduit par un ensemble de 5 pics balayant la plage de -60,1 à -75 ppm, correspondant à Q_0 , dont 3 se distinguent parfaitement. Comme RASSEM R. et al. (48) ont obtenu 7 pics pour les monomères de C_3S mais après 4000 accumulations afin d'obtenir un bon rapport signal/bruit, il semble donc que le temps de comptage est important.

Nous avons donc réalisé une analyse du silicate tricalcique anhydre avec 1700 accumulations et nous obtenons (Figure.18 ci-dessous) les mêmes résultats que MAGI M. et al (47), soit 7 résonances bien définies.

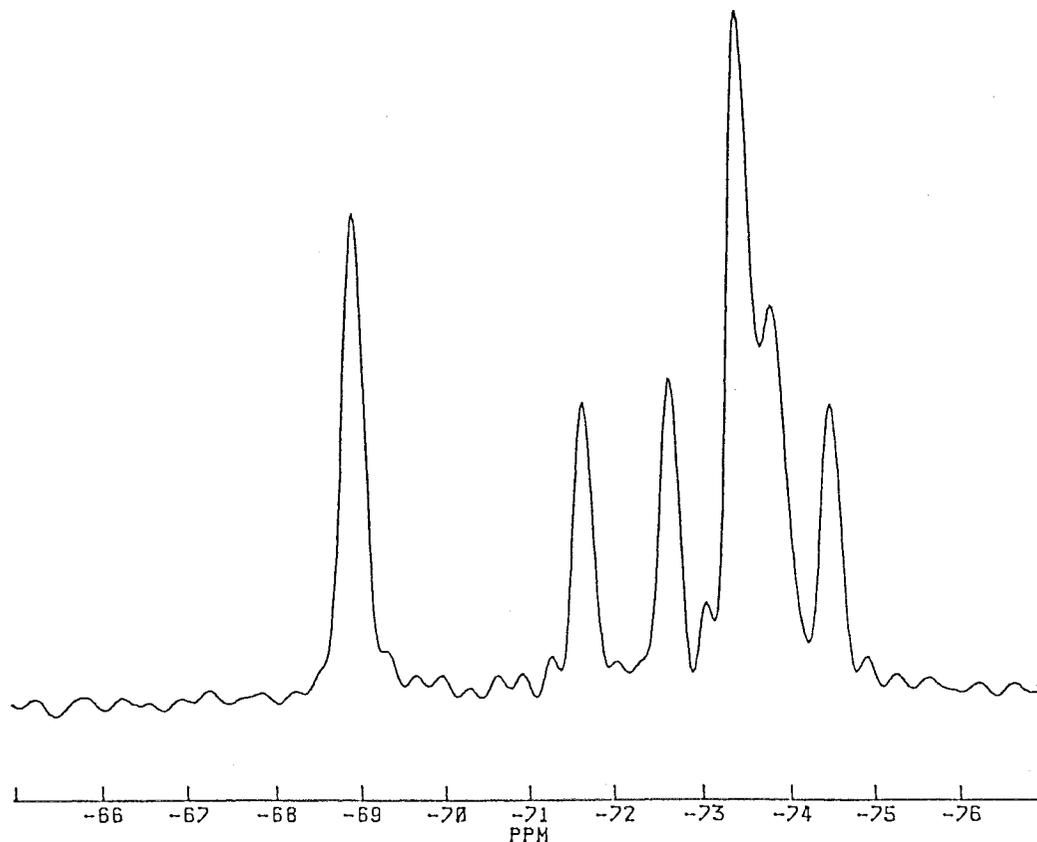


Figure 18 : Spectre RMN du ^{29}Si à l'angle magique du silicate tricalcique anhydre.

Outre la présence de tétraèdres isolés montrant la présence de C_3S anhydre, nous décelons 2 autres résonances dans les régions de -79 et -85 ppm attribuables respectivement au dimère $\text{Si}_2\text{O}_7^{2-}$ ou au silicium en fin de chaîne (Q_1) et au deuxième silicium en milieu de chaîne (Q_2). L'apparition de ce deuxième pic traduit le début de polymérisation des silicates. Ces résultats montrent que la réaction d'hydratation des silicates tricalciques aboutit à la formation d'un gel (et le terme gel est adéquat) $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ où les espèces silicatées sont au minimum dimériques ou contiennent des chaînes plus grandes de silicates (voir figure 16).

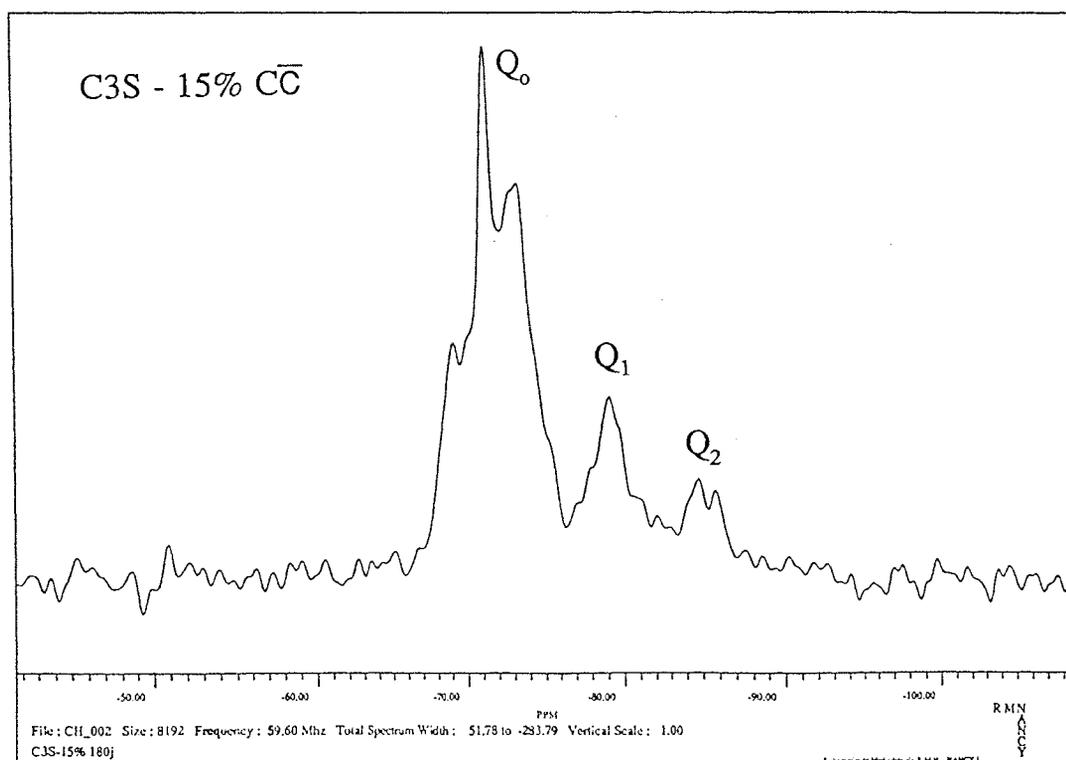
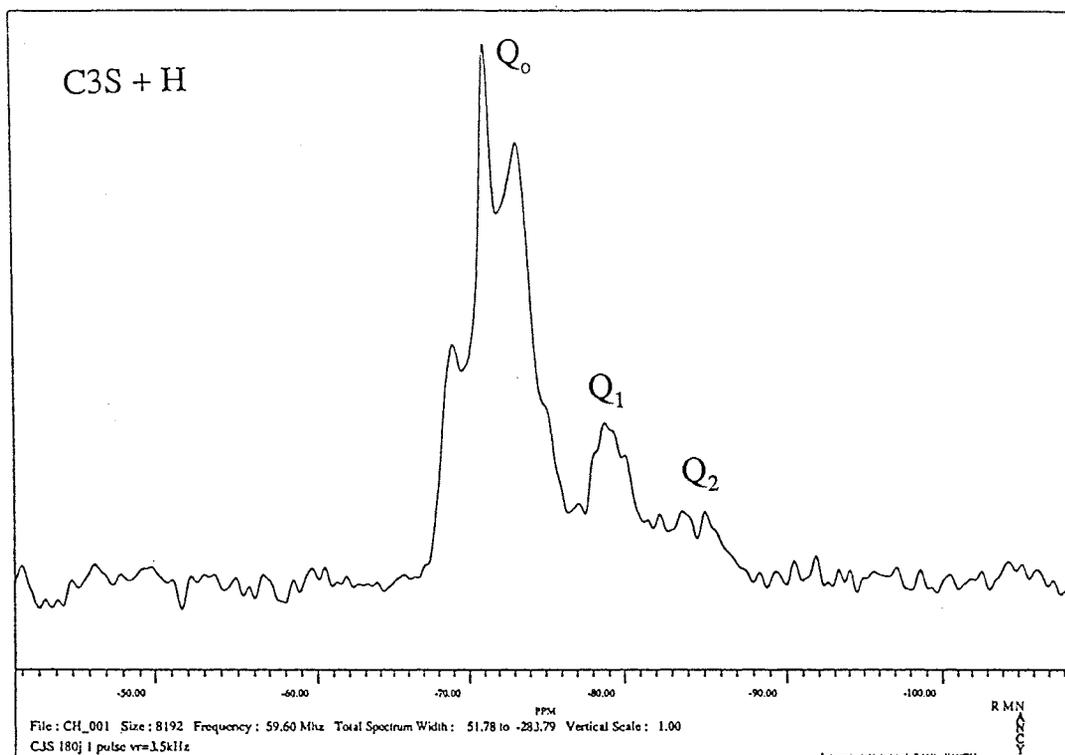


Figure 16 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique des échantillons à 180 jours

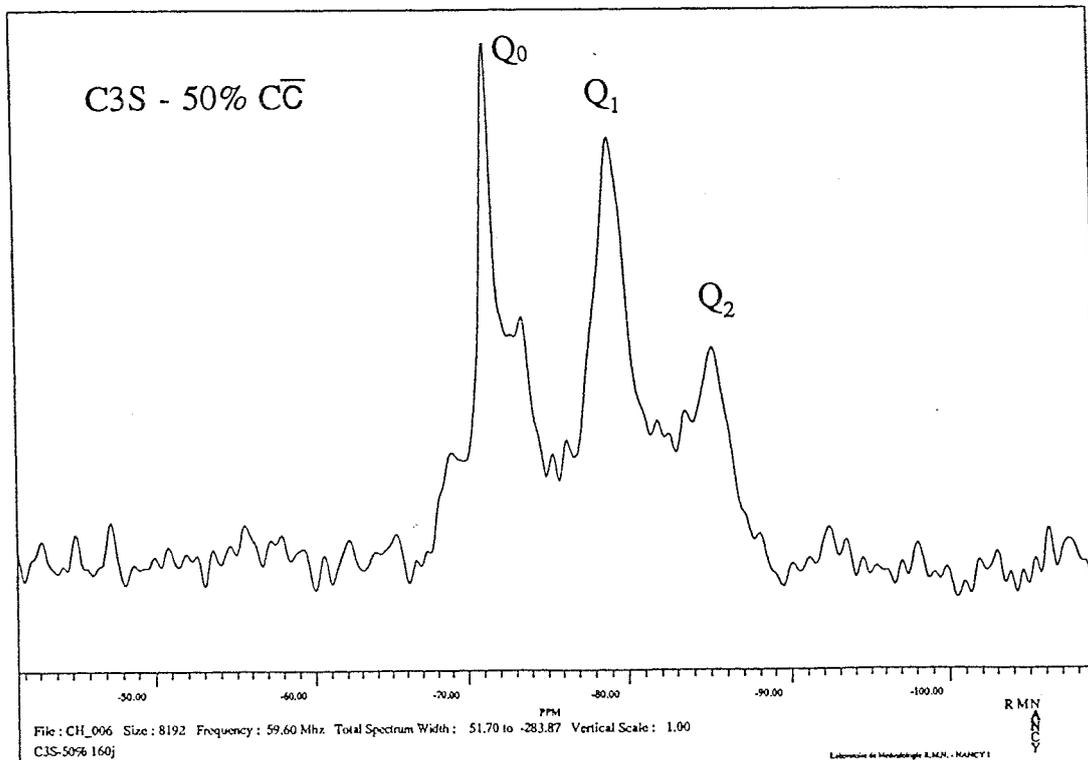
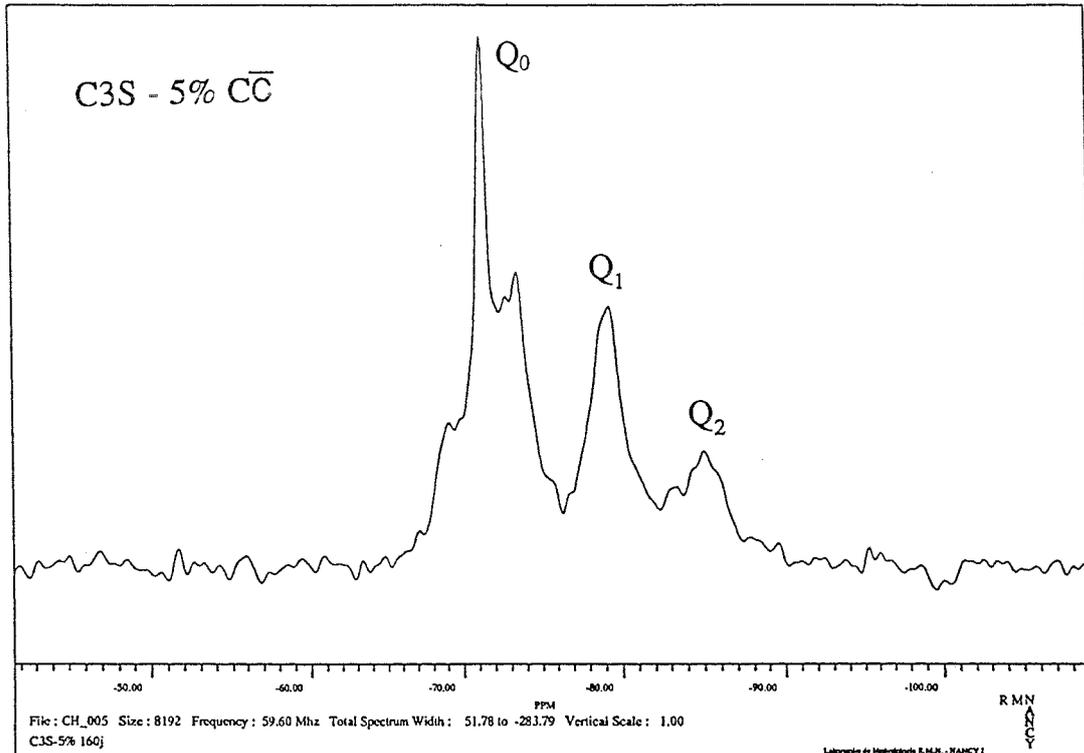


Figure 17 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique des échantillons à 160 jours

Nous avons également observé par cette technique l'influence du filler calcaire sur l'hydratation de C_3S et par conséquent sur l'évolution structurale des silicates.

Les figures 16 et 17 montrent des résultats qualitatifs intéressants ; nous constatons qu'avec le filler calcaire la quantité de Q_1 et Q_2 augmente. Ce qui veut dire que le gel polymérise plus rapidement comme nous l'avons vu en ATG en accord avec RAMACHANDRAN V.S. (2,3) la présence de $CaCO_3$ favorise l'hydratation du silicate tricalcique et celle-ci entraîne la formation plus importante d'entités Q_1 et Q_2 .

En conclusion, la RMN du solide du ^{29}Si est une méthode intéressante d'analyse pour étudier la réaction d'hydratation en donnant des informations sur les entités " SiO_4 " présentes ou non dans les produits de la réaction ; la polymérisation des silicates a été caractérisée par les deux résonances dans les régions de -79 (Q_1) et -85 ppm (Q_2).

Il existe de légères différences dans la position et l'environnement des monomères SiO_4^{4-} de C_3S pur, d'où plusieurs résonances caractérisant l'entité Q_0 .

L'addition de carbonate de calcium à C_3S se traduit par des entités Q_1 et Q_2 en plus grande quantité.

9. Analyse par Spectroscopie infrarouge (IR)

Nous présentons en figure 19 les spectrogrammes du filler calcaire que nous utilisons dans nos mélanges et celui de la calcite PROLABO.

Nous y observons la présence des principales bandes des carbonates à 1420, 870 et 710 cm^{-1} et dans le cas du filler la présence de bandes caractéristiques des groupements " SiO_4 " 1090, 1030, 840 et 465 cm^{-1} du fait de la présence des 4,54 % de SiO_2 α -quartz.

La figure 20 montre l'évolution des spectres du mélange C_3S -5% CC au cours de son hydratation de 90 à 365 jours. Les caractéristiques des bandes sont rassemblées dans le tableau 14.

D'une manière générale, sur l'ensemble des échantillons avec comme exemple la figure 20, nous observons deux évolutions :

- ❖ l'intensité de la bande du groupe hydroxyde de la chaux vibrant à 3620 cm^{-1} diminue avec la durée d'hydratation.

- ❖ l'intensité des bandes [SiO_4] diminue également. Il y a disparition de la bande à 1040 cm^{-1} et apparition de celle à 650 cm^{-1} . Donc, l'ensemble des bandes de vibrations des liaisons Si-O (OH) et Si-O-Si se réorganise au cours du temps.

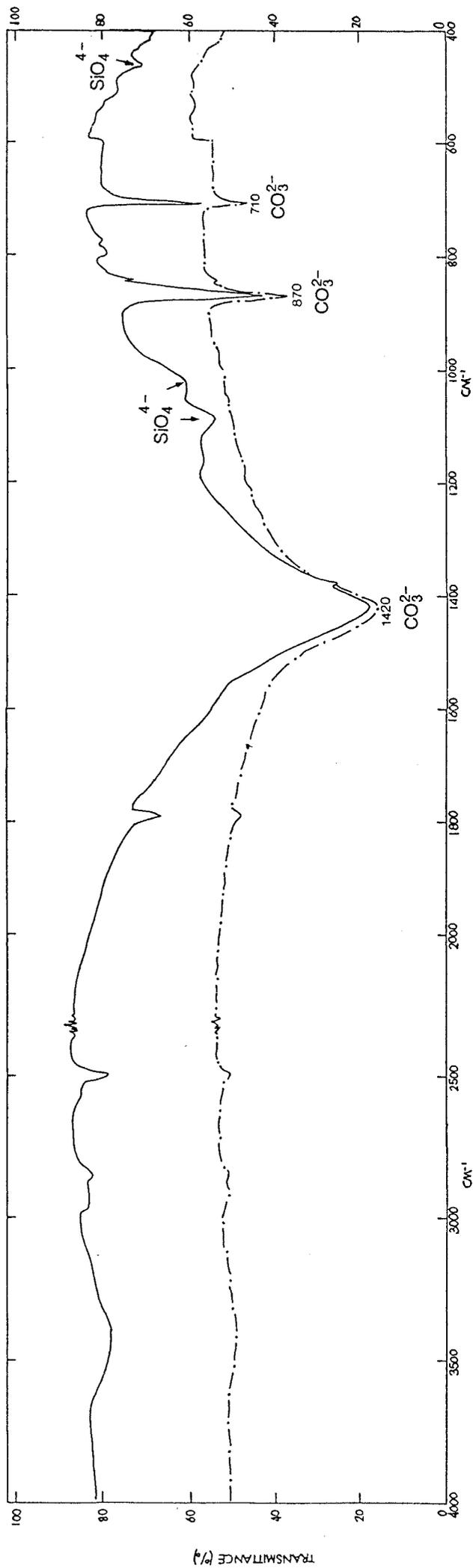


Figure 19 : Spectrogrammes IR de CaCO₃

- filler calcaire PIKETTY
- . - CaCO₃ RP PROLABO

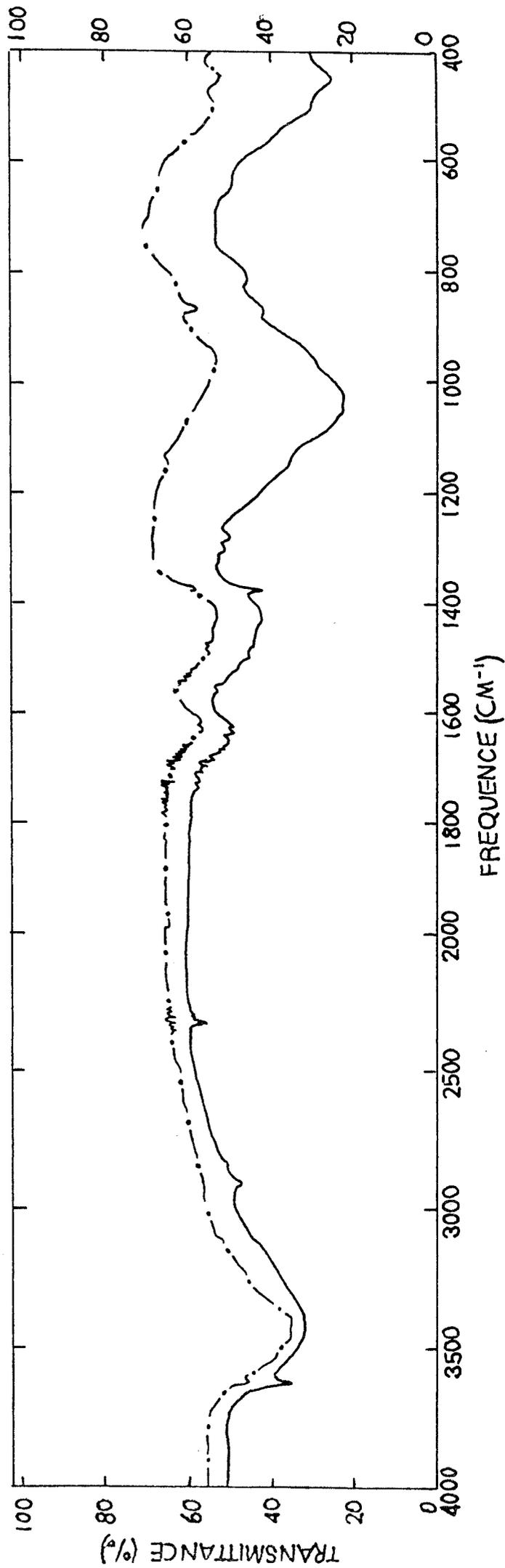


Figure 20 : Spectrogrammes IR de C₃S-5% CaCO₃

- mélange C₃S-5% CaCO₃ à 90 jours
- mélange C₃S-5% CaCO₃ à 365 jours

Tableau 14
Caractéristiques des bandes obtenues pour C₃S-5 % C \bar{C} à 90 et 365 jours

détail des bandes cm ⁻¹		Vibrations (déformation et élancement)
90 jours	365 jours	
3620	3625	O-H dans Ca(OH) ₂
3450	3440	O-H et H ₂ O
1635	1630	O-H et H ₂ O
1420	1430	CO ₃ ²⁻
1040		
950	960	SiO ₄ ⁴⁻
870	870	CO ₃ ²⁻
800	800	SiO ₄ ⁴⁻
	650	SiO ₄ ⁴⁻
505	500	SiO ₄ ⁴⁻
450	450	SiO ₄ ⁴⁻

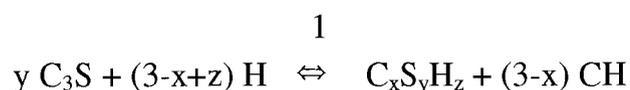
❖ pour les échantillons contenant 15 et 50 % de carbonate de calcium, nous observons une vibration supplémentaire à 710 cm⁻¹ caractéristique de CO₃²⁻.

Ce fait corrobore les résultats de HUSSON S. (31). Ces auteurs précisent même que les vibrations observées à 1630,960, 870 et 650 cm⁻¹ sont caractéristiques de la tobermorite dont la composition la plus appropriée serait Ca₅Si_{5,5}O₁₇H₂.8H₂O (61, 62).

En outre, cette technique confirme, dans le cas du mélange silicate tricalcique-eau, la présence de carbonates à 365 jours.

10. Conclusion

Les différentes techniques d'analyse utilisées pour étudier l'évolution au cours du temps du silicate tricalcique hydraté en présence ou en absence de filler calcaire et conservé à l'abri de l'action de l'air, nous permettent d'affirmer pour la réaction (1) les résultats suivants :



❖ Une évolution du gel $C_xS_yH_z$ de 1 à 365 jours. Cette modification est très rapide de 1 à 90 jours et plus lente de 90 à 365 jours. Le silicate tricalcique anhydre composé de monomères SiO_4^{4-} s'hydrate et forme des chaînes simples de silicates.

❖ La présence de calcaire accélère l'hydratation de C_3S ; il existe plus de Silicium en fin de chaîne (Q_1) et en milieu de chaîne (Q_2) en présence de filler calcaire. Autrement dit, les silicates polymérisent plus rapidement en sa présence.

❖ Le filler calcaire modifie l'aspect du "CSH" par la présence d'interactions $C_xS_yH_z-CH-C\bar{C}$ (- et/ou) confirment l'existence probable d'un silicocarbonate de calcium hydraté de formule $C_xS_y\bar{C}_uH_z$.

❖ L'hydratation de C_3S conduit à la formation de plus en plus fréquente avec le temps de feuillet de portlandite toujours mêlés au silicate calcique hydraté, comme s'il existait une solution solide $C_xS_yH_z-CH$ d'où $C\bar{C}$ ne serait pas exclu.

II - ETUDE COMPARATIVE EN MILIEU HUMIDE DE L'HYDRATATION DU SILICATE TRICALCIQUE EN L'ABSENCE ET EN PRESENCE DE CALCAIRE

1. Introduction

Afin de poursuivre nos investigations, nous avons étudié l'effet du milieu de conservation de nos échantillons sur leur évolution dans le temps ; nous avons cette fois maintenu nos produits dans une enceinte saturante d'eau naturelle.

L'étude de l'hydratation de C_3S en milieu humide a été conduite avec :

❖ C_3S pur et C_3S contenant 15 % de filler calcaire, la composition la plus proche de la limite décelée précédemment.

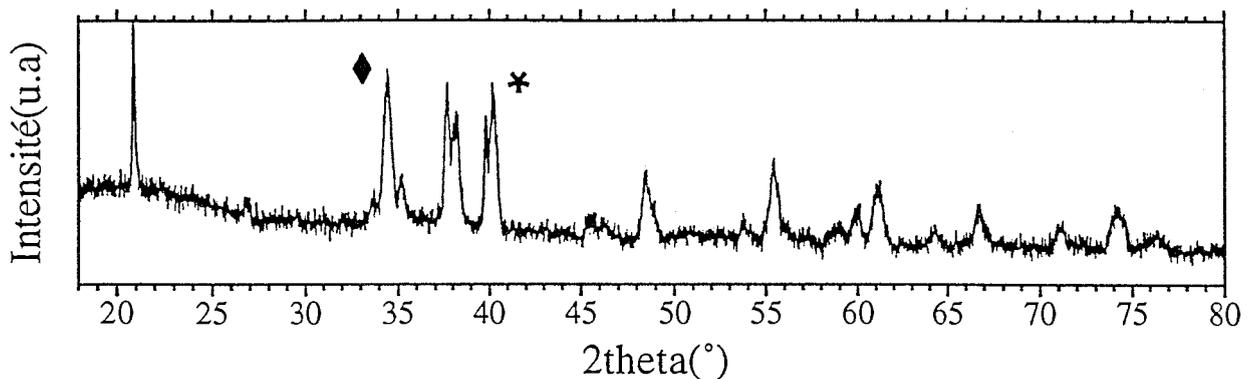
Les échantillons sont conservés dans une enceinte où l'humidité relative est de 100 % et la température de l'ordre de 20-25°C.

La pâte durcie a été analysée à 1, 3, 7, 28, 90, 180 et 365 jours en utilisant les mêmes méthodes d'analyse que précédemment.

2. Diffraction des rayons X

Les clichés de diffraction des deux mélanges montrent la présence de portlandite dès les premiers jours (1 et 3 jours), de C_3S anhydre qui n'a pas réagi et de $CaCO_3$ dans l'échantillon qui en contient initialement.

A partir de 7 jours, les deux échantillons commencent à se carbonater sous l'influence du dioxyde de carbone atmosphérique, ce que montre le diffractogramme de C_3S hydraté (rayonnement $K\alpha$ du Cu). de la figure 21.



* raie d'intensité $I/I_0 = 100$ pour C_3S

◆ raie d'intensité $I/I_0 = 100$ pour CC

Figure 21 : Cliché de diffraction de C_3S hydraté pendant 7 jours en milieu humide.

Plus les échantillons vieillissent, plus ils se carbonatent ; par exemple, à 180 jours, l'échantillon qui ne contient pas de filler calcaire est composé de calcite et de portlandite avec toujours un epsilon de C_3S tandis que C_3S -15% CC hydraté est composé uniquement de calcite avec un epsilon de silicate tricalcique, il n'y a plus de chaux éteinte.

Pour mémoire, à 180 jours et en milieu confiné (1), ces deux mélanges contenaient de la chaux CH , du silicate tricalcique C_3S en quantité bien plus importante que dans le cas présent et bien évidemment du carbonate de calcium pour C_3S -15% CC . Il apparaît donc que la présence de $CaCO_3$ d'une part et celle de CO_2 d'autre part favorisent l'hydratation de C_3S .

Ces résultats nous incitent à présumer que les ions carbonates et CO_2 accélèrent la réaction suivante vers la droite.



ce qui implique que le conditionnement de nos échantillons joue un rôle important.

3. Microscope électronique à balayage

a) Analyse des échantillons à 1 jour

A un jour d'hydratation, l'échantillon ne contenant pas de filler calcaire présente un aspect homogène au microscope électronique ; il est essentiellement composé de silicate calcique hydraté filamenteux. L'analyse élémentaire effectuée grâce au détecteur EDS KEVEX fournit un rapport molaire C/S entre 2,2 et 2,4, quotient relativement faible qui indique une ségrégation assez importante du calcium entre le gel et la portlandite, en liaison avec une réactivité plus grande de C_3S .

Cette technique d'analyse met aussi en évidence la présence de "rubans" à l'aspect granuleux, probablement composés de portlandite dont la morphologie est donc modifiée par l'activité de CO_2 ; il est important de rappeler que les produits de la réaction d'hydratation de C_3S : $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ et CH ne peuvent être regardés comme des phases cristallines séparées où la composition stoechiométrique est fixée mais plutôt comme des solutions solides de silicate calcique hydraté et d'hydroxyde de calcium.

Pour le mélange C_3S -15% $\text{C}\bar{\text{C}}$, nous observons également à 1 jour de réaction un silicate hydraté filamenteux et des interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ - $\text{C}\bar{\text{C}}$ comme le montre la photo n°12.

b) Analyse des échantillons à 3 et 7 jours

A 3 jours, nous observons la présence de feuillets de portlandite mêlés parfois à des "rubans", ce qui conforte l'idée que cette "cristallisation" particulière correspond à $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Nous constatons également un changement d'aspect de $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$.

Dans l'échantillon contenant 15 % de filler calcaire, les interactions entre le silicate calcique hydraté et la calcite existent toujours. En outre, nous observons un nouveau faciès que nous attribuons à de la chaux éteinte qui se carbonate, autrement dit à du carbonate de calcium de néoformation ; il se présente sous

forme de rosaces, voire de fleurs. En outre, nous observons toujours des interactions entre le filler calcaire et les "oursins" de silicate calcique hydraté.

Il faudra attendre 7 jours d'hydratation pour que cette néoformation soit visible dans l'échantillon sans calcite.

Le silicate calcique hydraté ressemble au type II relaté dans la littérature par DIAMOND, soit en forme de nids d'abeille ou en réseau réticulaire (62).

c) Analyse des échantillons à 28 et 90 jours

A 28 jours, les deux échantillons présentent la même évolution. Le silicate calcique hydraté, plus dispersé, est de même morphologie qu'à 7 jours et l'analyse élémentaire fournit un rapport molaire $\text{CaO/SiO}_2 = 1,73$. Ce quotient corrobore les résultats précédents ; la libération d'hydroxyde de calcium, provenant de la réaction d'hydratation de C_3S , est en effet plus importante en atmosphère saturée d'humidité. La photo n°14 permet de voir $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ dont la cohésion est assurée par de la chaux parfois devenue calcite.

C'est d'ailleurs essentiellement ce dernier phénomène qui se déroule dans les deux mélanges.

La carbonatation des échantillons a progressé fortement ; il y a des plages entières recouvertes par des nodules résultant de cette transformation chaux éteinte-calcite de néoformation. Ces nodules ont une forme géométrique quelconque ou triangulaire en conformité avec la structure rhomboédrique de la calcite.

C'est sans doute ce phénomène qui explique la dureté des échantillons placés dans cette enceinte. Ils ne sont même pas rayables à l'ongle.

L'analyse par microscopie électronique réalisée à 90 jours explique ce phénomène par le biais de la photo n°15. En effet, nous constatons que les nodules sont en réalité composés de carbonate de calcium en surface et de chaux éteinte au coeur.

Les interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CC}$ existent toujours et nous observons plus rarement, comme aux temps d'analyse précédents, du silicate calcique hydraté filamenteux.



PHOTO N°12 : Interactions $C_xS_yH_z$ - $\overline{C-C}$
(C_3S -15% $\overline{C-C}$ 1 j MH)

(x 4000)

PHOTO N°13 : Rosaces de $\overline{C-C}$ de néoformation
(C_3S -15% $\overline{C-C}$ 7 j MH)

(x 2000)

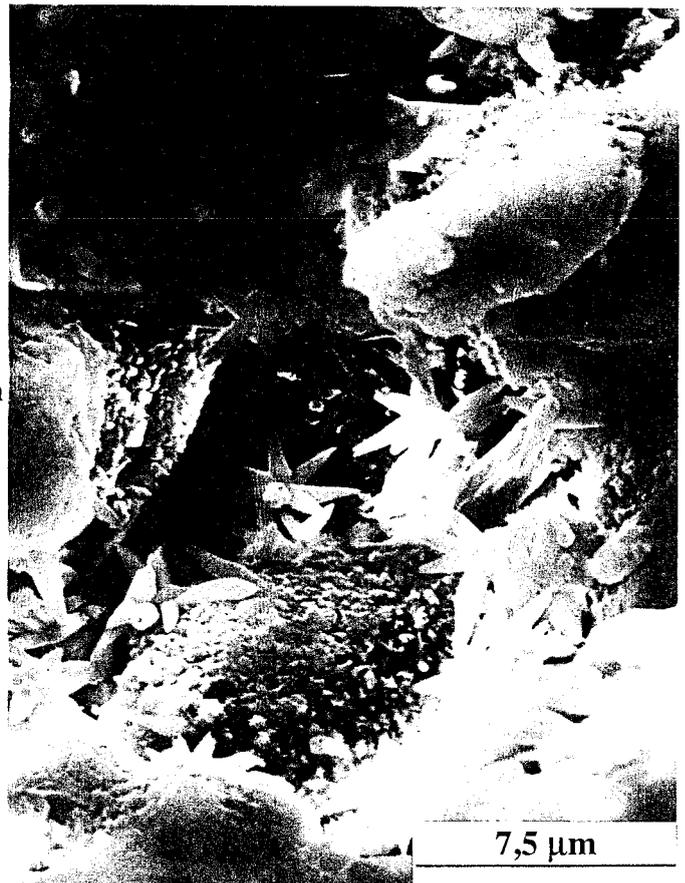




PHOTO N°14 : Carbonation de l'échantillon
($C_3S-15\% \overline{CC}$ 28 j MH)

(x 4000)

PHOTO N°15 : Carbonation de CH
($C_3S-15\% \overline{CC}$ 90 j MH)

(x 4000)



d) Analyse des échantillons à 180 et 365 jours

A 180 et 365 jours d'hydratation, nous constatons une différence entre les deux échantillons mais peu d'évolution par rapport aux temps antérieurs. $C_xS_yH_z$ est plus souvent sous forme filamenteuse pour C_3S seul hydraté alors qu'il est plus sous forme de nids d'abeille dans le cas de $C_3S-15\% \overline{CC}$.

L'étude menée par microscopie électronique montre que, de 1 à 365 jours, le mode de conservation des différents mélanges est capital quant à la composition et la morphologie du mélange. Fondamentalement, l'atmosphère humide du milieu "sec" se différencie par :

- ❖ la carbonatation rapide des échantillons qui fait évoluer les feuillettes de portlandite vers des rubans, pour aller jusqu'à des rosaces de $CaCO_3$.

- ❖ l'aspect de "CSH" qui passe de la forme filamenteuse ou d'oursins à une structure en nids d'abeille dans le temps.

4. Analyse par enthalpie différentielle DSC

a) Analyse des échantillons à 1 jour

La figure 22 montre que C_3S et $C_3S-15\% \overline{CC}$ présentent la même courbe DSC à 1 jour d'hydratation.

Celle-ci montre l'existence de 4 processus endothermiques correspondant successivement à :

- ❖ un changement d'état physique de l'eau aux alentours de $10^\circ C$ montrant ainsi que celle-ci doit contenir des impuretés étant donnée la température de fusion de la glace nettement supérieure à $0^\circ C$;

- ❖ une deuxième réaction, la plus importante, qui concerne à la fois la perte de z molécules d'eau de $C_xS_yH_z$ et la transformation de l'excès d'eau d'hydratation en vapeur.

- ❖ une variation de faible énergie vers $485-495^\circ C$ qui peut correspondre à la perte d'eau du complexe $C_xS_yH_z-CH$ ou $C_xS_yH_z-CH- \overline{CC}$;

- ❖ enfin, aux environs de $530^\circ C \pm 10^\circ C$, une quatrième transformation qui traduit la déshydratation de la portlandite.

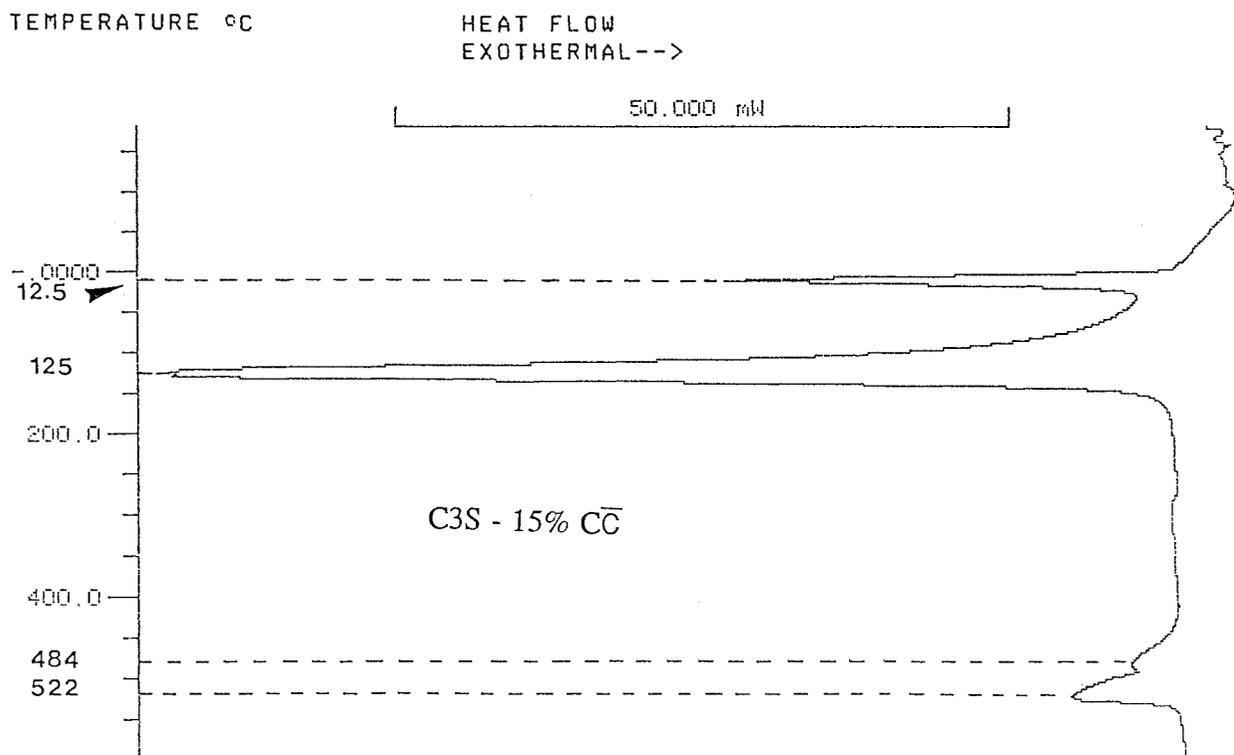
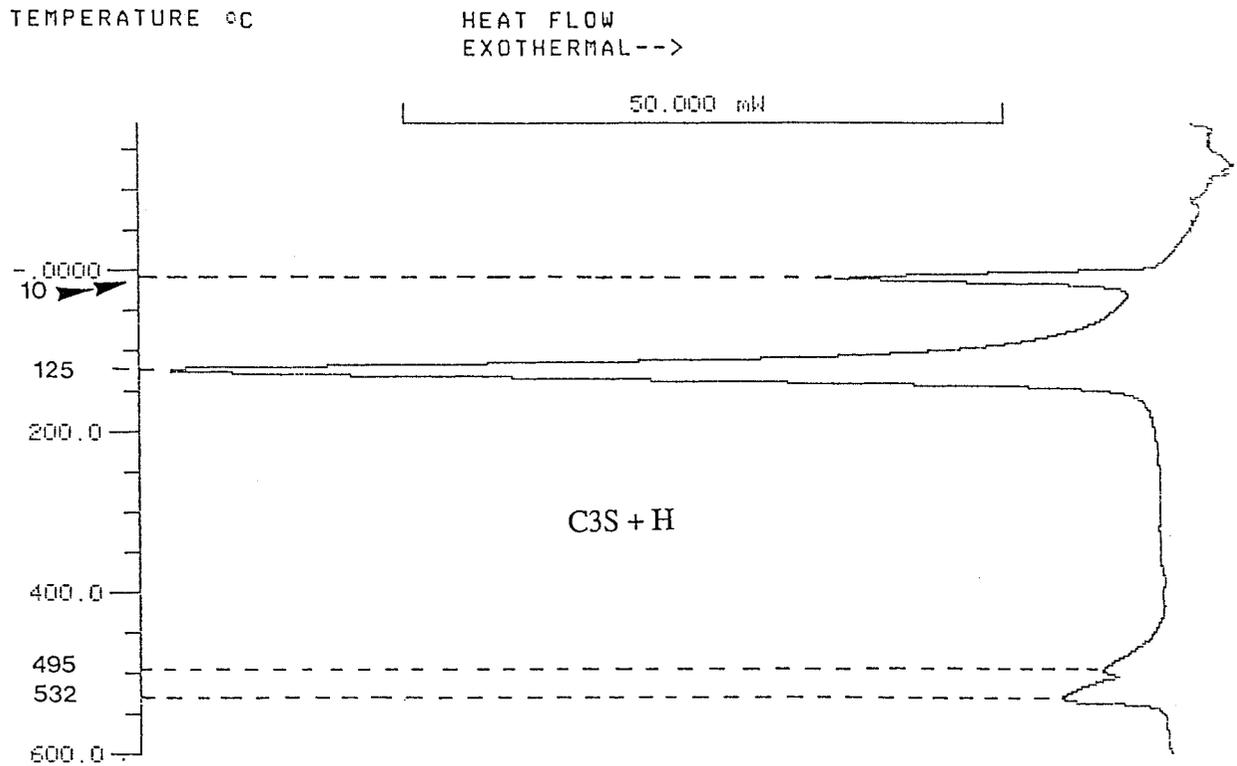


Figure 22 : Etude par enthalpie différentielle (DSC) des échantillons placés en milieu humide à 1 jour

Dès le premier jour d'hydratation, nous constatons par analyse enthalpique différentielle que le milieu de conservation des échantillons a une influence sur la composition des deux mélanges. En effet, deux différences apparaissent :

- ❖ la première concerne les affinités $C_xS_yH_z-CH-C\bar{C}$: elles n'étaient pas aussi marquées sur les courbes DSC réalisées à 1 jour en milieu confiné (à l'abri de l'humidité et du CO_2 environnant) ;

- ❖ la seconde concerne le pic endothermique traduisant la transformation de la chaux éteinte en chaux vive ; il est ici plus important en intensité.

b) Analyse des échantillons à 3 et 7 jours

Après 3 et 7 jours d'hydratation, nous n'observons toujours pas de différence entre les deux échantillons et on retrouve les mêmes phénomènes qu'au premier jour de réaction qui se manifestent, à un détail près ; le troisième pic endothermique évolue dans le temps ce qui laisse supposer que la solution solide entre $C_xS_yH_z$ et CH tend vers l'équilibre, avec peut-être participation des carbonates formés par action du CO_2 de l'air.

Nous notons en effet par cette méthode d'analyse que le troisième pic qui ne se distinguait plus franchement de la déshydratation de CH pur à 3 jours se démarque à nouveau. On constate même (figure 23) que, lorsque cette troisième transformation débute, la courbe présente une inflexion qui pourrait être liée aux interactions $C_xS_yH_z-CH-C\bar{C}$.

c) Analyse des échantillons de 28 à 365 jours

A partir de 28 jours, la courbe DSC du mélange contenant 15 % de filler calcaire ne présente plus que 3 pics endothermiques, le troisième se situant à $525^\circ C$, tandis que pour C_3S hydraté pur, une inflexion à $500^\circ C$ précède le pic se situant à $542^\circ C$.

Après 90 jours de réaction, les courbes sont du même type et ce n'est qu'à partir de 180 jours que nous constatons la disparition progressive de la portlandite, certainement au profit de la calcite ; en effet, le pic endothermique attribué à la déshydratation de CH diminue d'intensité dans l'échantillon $C_3S-15\% C\bar{C}$.

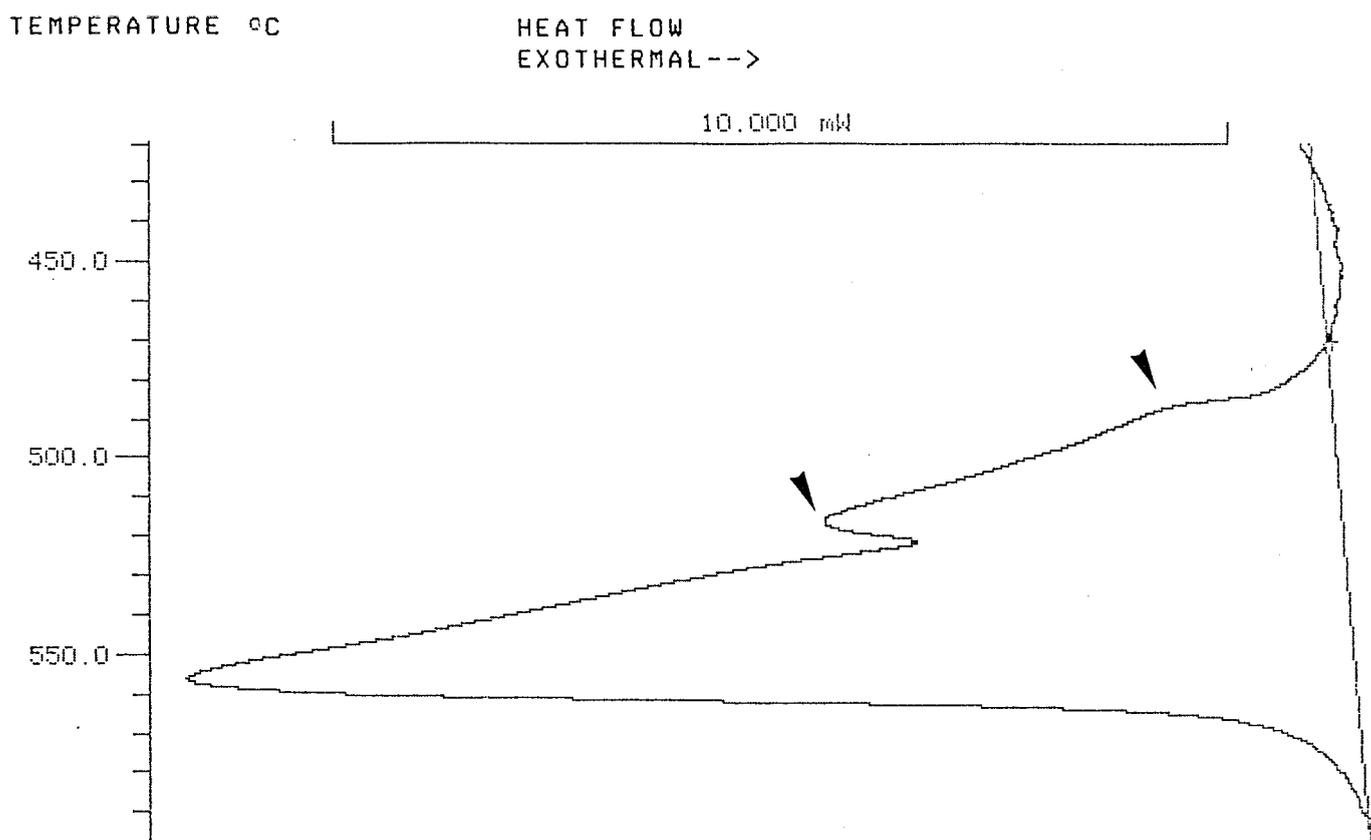
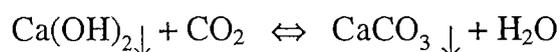


Figure 23 : Analyse enthalpique différentielle de C₃S à 7 jours : interactions C_xS_yH_z-CH-CC̄

C₃S hydraté seul, quant à lui, montre quasiment peu d'évolution entre 90 et 180 jours, alors que l'on attend une augmentation de la quantité de portlandite. Il y a donc également un phénomène de carbonatation de CH dans cet échantillon, mais à une moindre échelle.

Par conséquent, il semble que la présence de CaCO₃ dans C₃S catalyse la réaction :



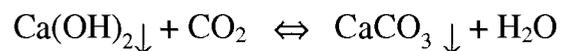
Ce processus est pratiquement terminé à 365 jours puisque le troisième pic traduisant la transformation de la chaux éteinte en chaux vive disparaît pour C₃S hydraté seul et pour C₃S-15% CC̄. La figure 24 retrace les différentes courbes pour les deux échantillons entre 28 et 365 jours.

Cette étude par DSC permet donc de mettre en évidence les conséquences de l'humidité et CO_2 sur l'hydratation du silicate tricalcique :

- ❖ celle-ci est accélérée puisque la quantité de CH libérée est plus importante;

- ❖ les affinités $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH-}\overline{\text{CC}}$ sont mieux décelables sur nos courbes et plus rapidement ;

- ❖ la vitesse de carbonatation des deux mélanges se fait avec une certaine nuance puisque la présence initiale de CaCO_3 accélère la transformation :



5. Analyse thermogravimétrique

Nous avons réalisé ces analyses thermogravimétriques exactement dans les mêmes conditions que celles que nous avons effectuées en milieu confiné.

En premier lieu, nous constatons que la quantité de chaux libérée aux premiers jours de réaction est plus importante en milieu humide. En effet, C_3S hydraté seul libère 2,105 % de CH tandis qu'en milieu confiné il en libérait 1,48 % ; le mélange $\text{C}_3\text{S-15}\overline{\text{CC}}$ quant à lui, ne montre pas d'évolution entre les deux milieux puisque la quantité de chaux libérée est la même : 2,70 %.

A 7 jours d'hydratation, l'évolution est négligeable ; par contre , à 28 jours, les échantillons montrent une nette carbonatation ; nous observons une perte de poids dans le silicate calcique hydraté entre 570 et 660°C, perte correspondant à cette décarbonatation ; l'évolution est encore plus significative pour le mélange $\text{C}_3\text{S-15}\overline{\text{CC}}$ entre 28 et 90 jours.

En effet, le pourcentage de CH diminue avec le temps au profit de $\overline{\text{CC}}$ et ceci jusqu'au point où à 180 jours la perte de masse due à la déshydratation de Ca(OH)_2 est devenue négligeable (0,5 %) par rapport à celle attribuée à la perte de CO_2 de CaCO_3 (15,53 % au lieu de 6,6 % sans carbonatation de l'échantillon) ; pour C_3S hydraté, les pourcentages libérés sont respectivement 2,71 et 9,00 %.

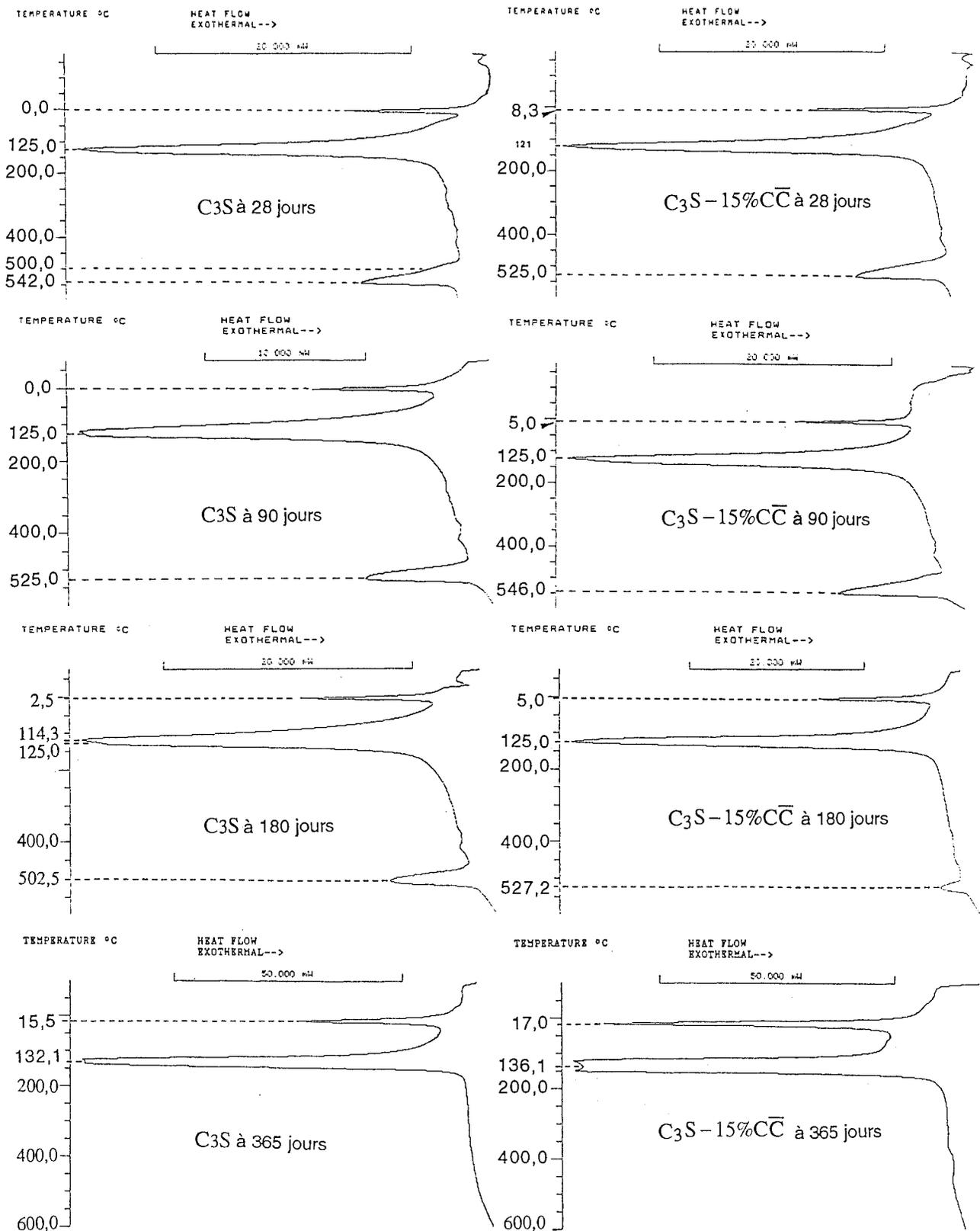


Figure 24 : Analyse enthalpique différentielle des deux échantillons et de 28 à 365 jours

A 365 jours, l'allure de la courbe est exactement la même pour les deux mélanges, la perte de masse due à la transformation chaux éteinte -chaux vive est négligeable devant la perte de masse due à la décarbonatation.

La figure 25 présente l'évolution des thermogrammes de $C_3S-15\% \overline{CC}$ de 28 à 365 jours.

Comme nous venons de le détailler, l'analyse thermogravimétrique nous permet d'affirmer que la présence initiale de filler calcaire dans le mélange accélère la carbonatation de la portlandite

Cette technique démontre également que la conservation des échantillons en atmosphère humide engendre une forte carbonatation de ceux-ci, ce phénomène apparaissant après 7 jours d'hydratation.

6. Résonance Magnétique Nucléaire

Par cette méthode, il est donc possible de caractériser des anions de $C_xS_yH_z$ amorphe.

La figure 26 montre les spectres RMN des deux échantillons placés en milieu saturé d'humidité pendant 120 jours ; y apparaissent les signaux Q_0 , Q_1 et Q_2 . Q_0 (présent de -68,8 à -74,4 ppm) ce qui démontre que le silicate tricalcique n'a pas entièrement réagi. Q_1 (-78,7 ppm) et Q_2 (-85,0 ppm) sont deux bandes prouvant qu'il y a bien un gel qui se forme, d'autant plus que ces deux signaux sont très larges montrant ainsi le caractère amorphe de cette phase ; les espèces silicatées sont donc dimériques ou en petites chaînes de polymères.

SMITH K.A. et al (63), tout comme LIPPMAA E. et al (55), ont montré qu'il existait des variations importantes quant à la valeur des déplacements chimiques de Q_n pour divers polymères silicatés naturels ou synthétiques ; ils sont résumés dans le tableau 15 suivant.

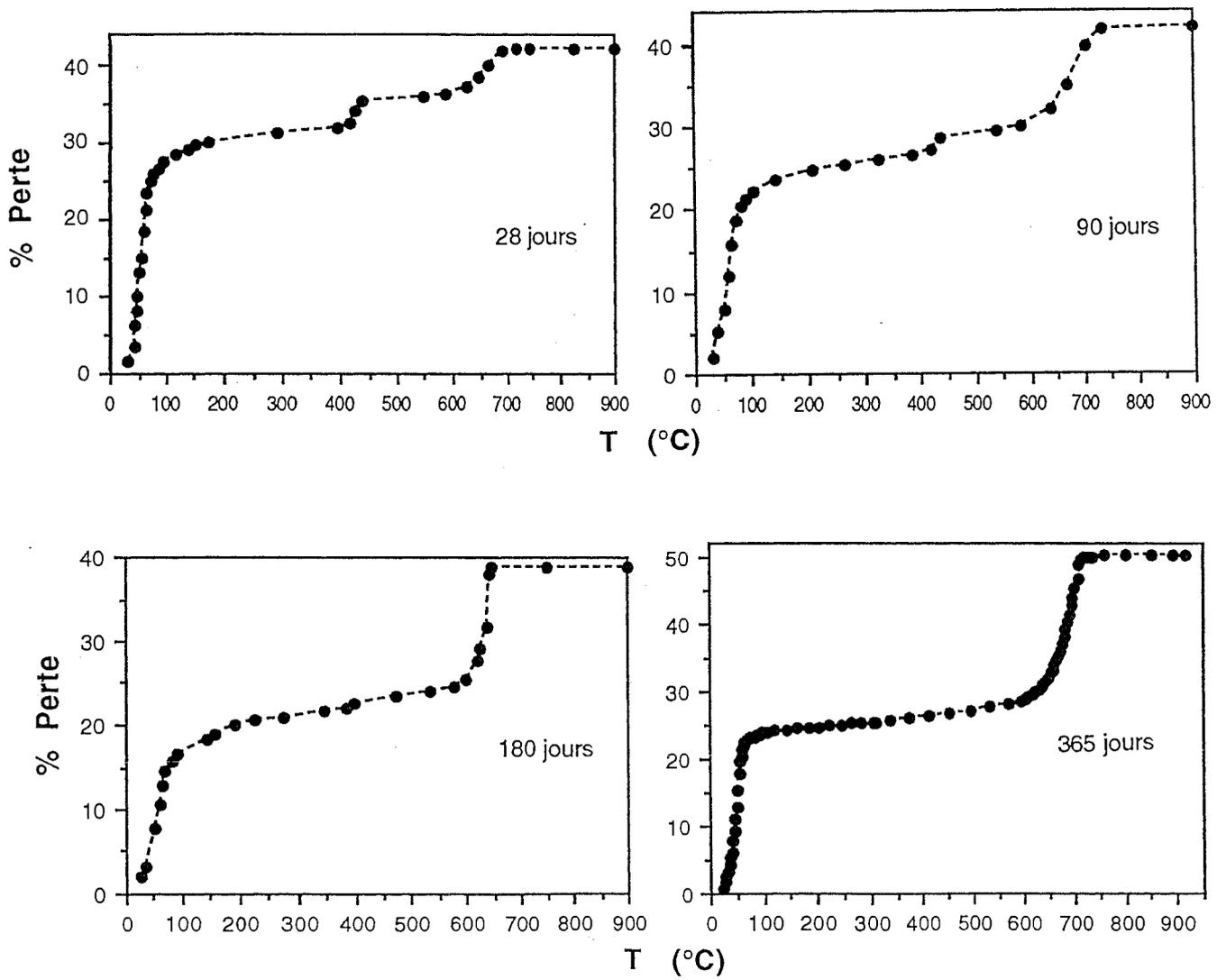


Figure 25 : Thermogrammes de $C_3S-15\% \overline{CC}$ de 28 à 365 jours

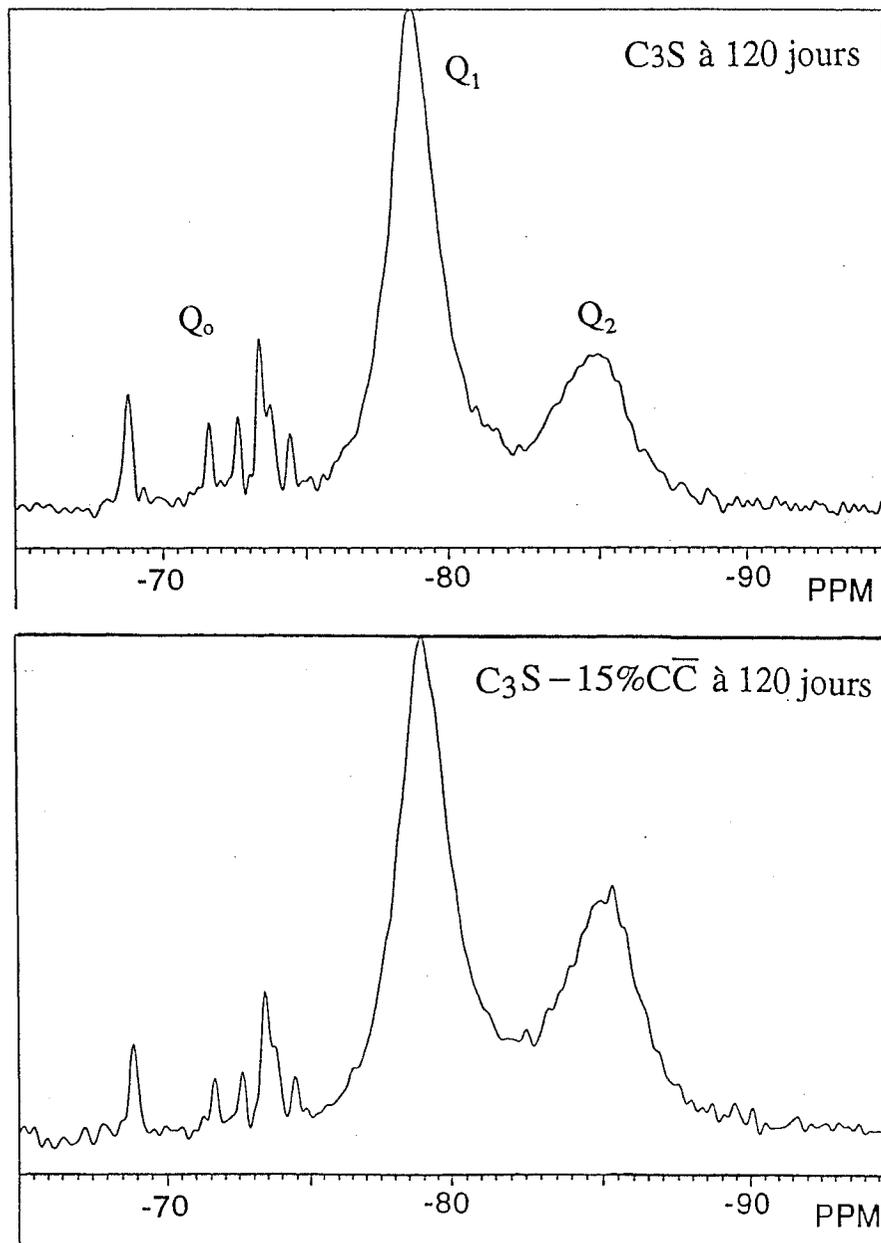


Figure 26 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique des échantillons à 120 jours placés en milieu humide

TABLEAU 15

Caractéristiques des déplacements chimiques observées dans les ciments

Silicium	Symbole	déplacements chimiques (ppm)
Monomères	Q_0	-66 à -74
Dimères et Si en fin de chaîne	Q_1	-75 à -82
Si en milieu de chaîne	Q_2	-85 à -89
Ponts Si ou embranchements	Q_3	-95 à -100
Squelettes tridimensionnels	Q_4	-103 à -115

Nous observons une légère variation dans les déplacements chimiques de Si, à des temps d'hydratation différents, ce qui corrobore les précédentes analyses suggérant que $C_xS_yH_z$ est une phase dont la stoechiométrie évolue dans le temps.

La figure 27 permet de comparer l'évolution de l'hydratation de C_3S en présence ou non de filler calcaire à 180 jours.

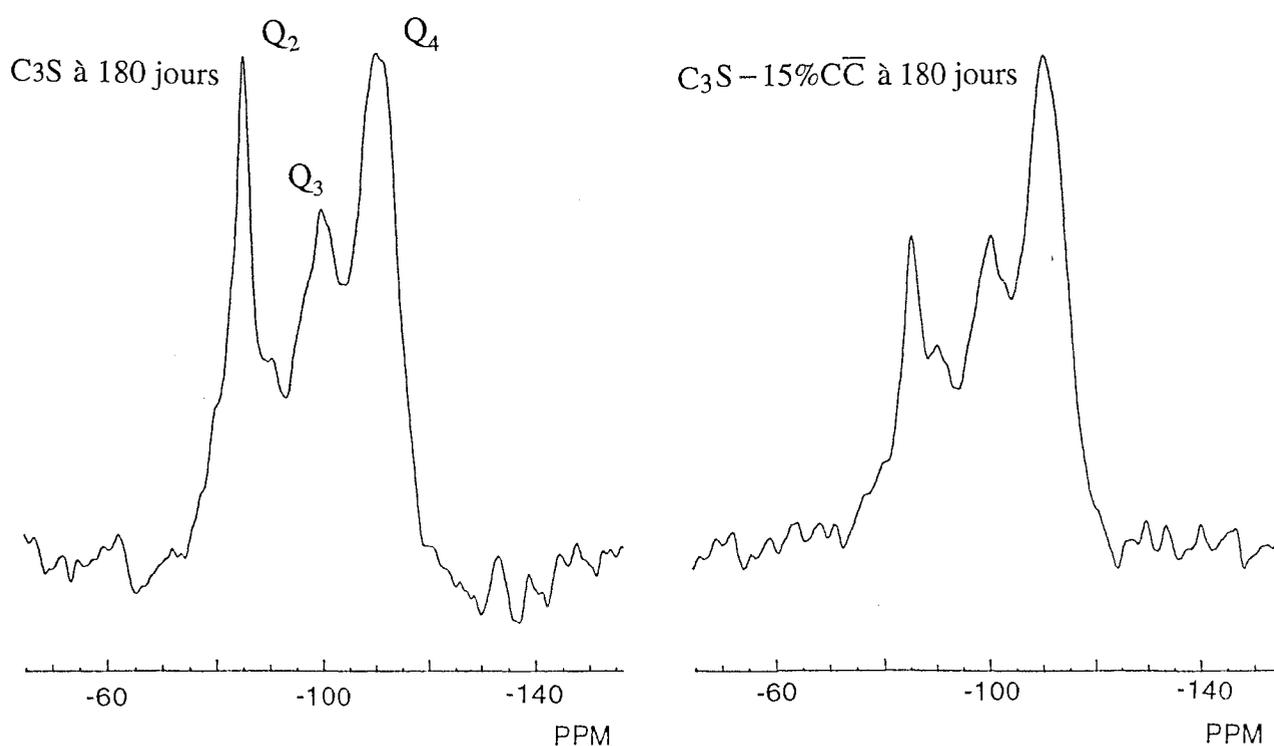


Figure 27 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique de à C_3S et $C_3S-15\%CC$ à 180 jours en milieu humide

Sur cette figure, nous remarquons l'absence du signal Q_0 prouvant ainsi que la totalité du silicate tricalcique initialement introduit dans les échantillons a réagi confirmant ainsi les résultats obtenus par DRX.

Le signal Q_1 n'est que soupçonné alors que les signaux Q_2 , Q_3 et Q_4 sont nettement marqués sur ces spectres. La présence de chaînes Q_3 montre clairement que des ponts Si-O-Si sont présents dans la structure du gel $C_xS_yH_z$ formé en milieu saturé d'eau et de gaz carbonique. Il existe de tels ponts dans la structure de la tobermorite déterminé par HAMID S.A. (64) ; par ailleurs, BELL G.M.M. et al (58), qui ont étudié divers silicates calciques hydratés tels que la tobermorite 11 Å, la xonotlite (C_6S_6H), l'hillebrandite (C_2SH), la gyrolite ($C_2S_3H_2$)....., n'ont jamais observé la présence du signal Q_4 , ce qui tendrait à montrer que le gel $C_xS_yH_z$ que nous obtenons n'est pas proche de la tobermorite.

Rappelons qu'en milieu confiné, les échantillons présentaient uniquement les signaux Q_0 , Q_1 et Q_2 à 180 jours. Il y a donc une différence fondamentale entre les deux modes de conservation des mélanges.

Ce signal Q_4 traduirait la présence d'atomes Si dans des particules colloïdales.

Nos travaux rejoignent ceux de SUZUKI K. et al (65). Ces chercheurs ont étudié la formation et la carbonatation des "CSH" dans l'eau et montré que le processus de carbonatation des $C_xS_yH_z$ à température ambiante s'effectue en quatre étapes :

- ❖ formation de $C_xS_yH_z$ et Ca(II)-gel silicaté modifié
- ❖ formation de calcite à partir des ions calcium résiduels
- ❖ décomposition de $C_xS_yH_z$ et libération des ions silicates
- ❖ transformation du gel silicaté modifié en gel silicaté pur.

Cette dernière étape explique l'apparition en milieu humide des signaux Q_3 et Q_4 .

Une autre lecture (66) sur le temps de gélification et de la stabilité des sols de "silice" en fonction du pH montre que ces sols sont stables à $6 < \text{pH} < 10,5$; pour un pH très basique il y a dissolution de ces sols.

GENEVRIER F. (67) qui a étudié le comportement de la silice en solution en fonction du pH et de la salinité du milieu, montre qu'à $\text{pH} = 7-10$ avec présence d'ions en solution, les monomères se transforment en particules colloïdales.

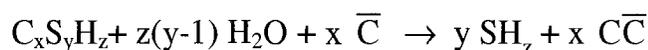
Ces particules sont susceptibles de s'agréger entre elles provoquant ainsi la gélification.

Ces deux dernières études (66, 67) donnent les limites des conditions idéales pour obtenir des particules colloïdales soit :

❖ un pH compris entre 7 et 10 en présence d'anions et de cations sans dépasser un pH de 11.

Les spectres différents obtenus en milieu confiné et en milieu saturé en humidité peuvent être expliqués à partir de ces conclusions.

En effet, si en milieu "sec" le gel $C_xS_yH_z$ ne s'est pas transformé en particules colloïdales car les conditions de pH n'étaient pas requises, en milieu "humide" la carbonatation de l'échantillon entraîne une baisse du pH du fait de l'acidité de CO_2 ; de ce fait, nous formons des particules colloïdales car le silicate calcique hydraté se transforme en gel de silice et en calcite selon :



7. Spectroscopie Infrarouge

Le tableau 16 ci-dessous rassemble les caractéristiques des bandes observées par cette technique d'analyse pour le silicate calcique hydraté en atmosphère naturelle à 180 et 365 jours.

TABLEAU 16
Caractéristiques des bandes observées par spectroscopie infrarouge en milieu tricalcique hydraté à 180 et 365 jours en atmosphère humide

détail des bandes cm^{-1}		Vibrations (déformation et élongation)
90 jours	365 jours	
3640		O-H dans $Ca(OH)_2$
3450	3440	O-H et H_2O
1630	1630	O-H et H_2O
1430	1425	CO_3^{2-}
	1090	SiO_4^{4-}
970	965	SiO_4^{4-}
875	870	CO_3^{2-}
715	710	CO_3^{2-}
500		SiO_4^{4-}
455	450	SiO_4^{4-}

Cette étude confirme donc la disparition de la chaux CH à 365 jours, l'évolution du gel $C_xS_yH_z$ avec l'apparition d'une vibration à 1090 cm^{-1} et la disparition de celle à 500 cm^{-1} et la carbonatation du silicate tricalcique seul. La même évolution est observée avec le mélange $C_3S-15\% \overline{CC}$.

III. CONCLUSION GENERALE SUR L'HYDRATATION DE C_3S EN PRESENCE DE \overline{CC}

En milieu confiné, le silicate tricalcique, mis en présence d'environ 10 à 12 % de $CaCO_3$, s'hydrate très rapidement en formant une portlandite saturée en SiO_3^{2-} et un gel de silicate calcique hydraté qui renferme des ions CO_3^{2-} ; ce gel comprend au moins des dimères $Si_2O_7^{2-}$.

Avec le temps, ce système évolue vers sa stabilité de telle sorte que $Ca(OH)_2$ soit de mieux en mieux cristallisé en rejetant les silicates et que le gel soit de plus en plus organisé en intégrant l'eau initiale dans sa structure.

La calcite est donc réactive chimiquement dans l'hydratation de C_3S , ce qui implique que $CaCO_3$ est nettement plus soluble dans une solution basique de silicate que dans une solution de soude.

En milieu humide naturel, l'action du gaz carbonique se manifeste dès les premiers jours d'hydratation du mélange $C_3S-15\% \overline{CC}$, par une néoformation de carbonate. Le caractère acide de CO_2 a comme conséquence une évolution rapide du système précédent du fait de la neutralisation de la portlandite et, à plus long terme, de celle du silicate calcique hydraté donnant en final un gel de silice associé à $CaCO_3$.

CHAPITRE 3

**REACTIVITE DE L'ALUMINATE
TRICALCIQUE EN PRESENCE DE
CALCAIRE**

I - ETUDE DE L'HYDRATATION DE C_3A EN PRESENCE OU EN L'ABSENCE DE $CaCO_3$ EN MILIEU CONFINE

1. L'aluminate tricalcique ou C_3A

Dans les ciments Portland, les cristaux de C_3A sont intimement liés aux autres phases cristallines riches en impuretés et il n'est donc pas envisageable de séparer C_3A du clinker; nous l'avons donc synthétisé au laboratoire.

a) La synthèse

L'aluminate tricalcique des essais a été préparé par cuissons au four électrique de mélanges stoechiométriques de carbonate de calcium ($CaCO_3$) et d'alumine αAl_2O_3 . Nous avons considéré qu'il était pur, quand, par diffraction X, on ne décelait plus la présence des produits de départ (CaO libre en particulier) ni celle d'autres aluminates pouvant se former de manière transitoire.

b) Caractérisation du produit obtenu

Le diffractogramme obtenu, reporté sur la figure 28, est celui d'un C_3A cristallisant dans le système cubique avec un paramètre de maille $a = 15,263 \text{ \AA}$.

Cette structure repose sur l'assemblage d'ions Ca^{2+} et d'anneaux de formule $Al_6O_{18}^{18-}$ constitués par 6 tétraèdres AlO_4 . La maille est constituée de 64 sous-mailles (68).

2. Hydratation de C_3A - Bibliographie

L'hydratation de C_3A dans l'eau pure conduit, à température ambiante, à la formation rapide d'hydrates hexagonaux C_2AH_8 et C_4AH_{19} qui évoluent dans le temps vers un hydrate cubique C_3AH_6 ou $Ca_3Al_2(OH)_{12}$, la katoite ; cette conversion est rapide si la réaction est effectuée à température élevée.

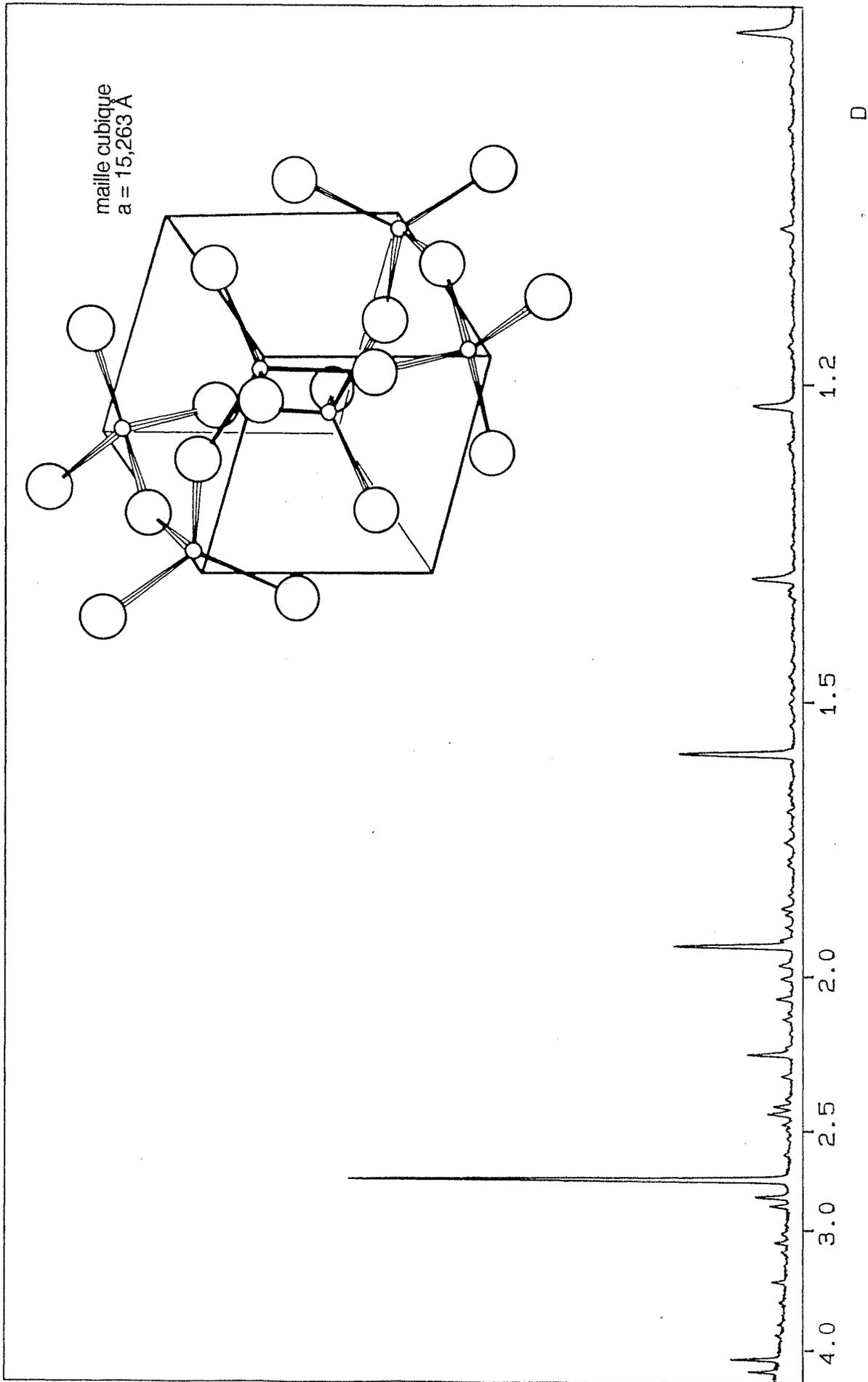
Cette hydratation a fait aussi l'objet de différentes études en ajoutant à l'eau différents additifs, le plus connu étant le sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) ; il se forme alors de l'ettringite, une phase AFt (Alumino-Ferrite trisubstituée) chimiquement appelée le trisulfoaluminate calcique hydraté $C_6A\bar{S}_3H_{32}$; cette réaction implique une dissolution rapide de $CaSO_4$ puisque les sulfates sont consommés avec l'hydratation de C_3A .

Figure 28 : Diffractogramme de C₃A

I N E L

SYNTHÈSE DE C₃A

D I F F R A C T I N E L



LAMBDA= 1.7889700

Par contre, l'introduction d'ions OH^- dans l'eau ne doit pas faciliter la réactivité de C_3A ; COLLEPARDI et al (69) montrent en effet que l'ajout de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ralentit la vitesse d'hydratation de C_3A , et conduit à la formation de cristaux d'hydrates hexagonaux plus petits.

Le carbonate de calcium, quant à lui, conduit à la formation de carboaluminate hydraté $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$, celui-ci étant facile à synthétiser à partir de pâtes ($\text{C}_3\text{A} + \text{CaCO}_3$) à des températures allant de 5 à 25°C alors qu'à 90° il se forme C_3AH_6 (4). Ces auteurs ont également montré qu'à 25°C, C_3AH_6 réagit sur CaCO_3 pour donner $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$.

L'aluminate cubique hydraté et le carboaluminate seraient donc les produits d'hydratation de C_3A en présence de CaCO_3 , ce que nous comptons vérifier par nos essais.

3. Hydratation de C_3A en présence et en l'absence de filler calcaire

L'aluminate tricalcique et le mélange homogène $\text{C}_3\text{A}-15\%\overline{\text{C}}\overline{\text{C}}$, une fois hydratés, sont placés dans une boîte de Pétri, donc à l'abri de CO_2 atmosphérique.

Les produits ainsi formés sont analysés de 1 à 180 jours par diffraction des rayons X (DRX), Microscopie électronique à Balayage (MEB), Analyse enthalpique différentielle (DSC) et thermogravimétrie (ATG).

a) Analyse des échantillons par DRX

La diffraction des rayons X montre dès le premier jour que l'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence ou en l'absence de calcaire est très rapide. Cette hydrolyse conduit à la formation d'aluminate hydraté hexagonal C_2AH_8 en faible quantité et d'aluminate cubique hydraté C_3AH_6 .

L'hydratation de C_3A n'est pas complète puisque nous observons C_3A anhydre en excès sur le cliché.

Par contre nous constatons la présence de l'hémicarboaluminate de calcium $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})11,5\text{H}_2\text{O}$ noté $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}_{0,5}\text{H}_{12}$ (70) dont la formule chimique serait $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/2 \text{CO}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ d'après ROBERTS M.H. (71).

Avec l'aluminate tricalcique hydraté seul, c'est cette dernière phase cristalline carbonatée qui prédomine ; dans le mélange $C_3A-15\%CC$ le carboaluminate présent en plus importante quantité est $C_4A\bar{C}H_{11}$, l'hémicarboaluminate n'étant qu'à l'état de trace ; la présence d'un excès de carbonate de calcium est aussi décelée.

Nous expliquons la présence de $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ dans C_3A hydraté par le fait que nos échantillons sont hydratés avec de l'eau susceptible de contenir CO_2 .

Ces différents phénomènes, se déroulant aux premiers jours de l'hydratation de l'aluminate tricalcique, ont été notés par J.P. OLLIVIER et al (9). Ces auteurs montrent que la formation du carboaluminate de calcium hydraté $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCO_3 \cdot 11H_2O$ ($C_4A\bar{C}H_{11}$) est le produit de la réaction entre l'aluminate tétracalcique hydraté, issu de la réaction d'hydratation de C_3A , et les ions CO_3^{2-} libérés par le granulats introduit initialement.

De plus, "au voisinage de ces granulats, l'hydratation de l'aluminate tricalcique des ciments Portland conduit à la formation d'un aluminate qui présente en diffractométrie des rayons X, une raie à $8,2 \text{ \AA}$: il s'agit de $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ ".

Ces mêmes chercheurs ont montré qu'au voisinage de granulats de quartz, ce composé existait tout de même et ont donc été amenés à la conclusion que la demi-molécule de CO_2 n'est pas due à la dissolution du filler calcaire : elle est due à la carbonatation de l'échantillon par l'atmosphère en conformité avec nos résultats. Il est certain que le gaz carbonique, contenu dans l'eau distillée qui a servi à gâcher les échantillons et dans l'air confiné de l'échantillon, peuvent avoir une influence (rappelons que le pH de l'eau distillée n'est pas de 7 mais de 5-6 ; cela est dû à la dissolution de CO_2 dans cette eau).

A 3 jours, l'hydratation se poursuit, c'est-à-dire que seul l'hydrate cubique est détecté ; il ne reste pratiquement plus de C_3A anhydre. En ce qui concerne les carboaluminates, dans l'échantillon contenant seulement l'aluminate tricalcique, $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ est devenue une phase minoritaire par rapport à C_3AH_6 .

Pour le mélange $C_3A-15\%CC$, seule la formation de $C_4A\bar{C}H_{11}$ est observée.

Ces phénomènes se poursuivent jusqu'à 28 jours, $C_4A\bar{C}H_{11}$ est la phase prépondérante dans $C_3A-15\%CC$ alors que pour l'échantillon sans filler calcaire il s'agit de C_3AH_6 .

Notons qu'il existe une raie de faible intensité à $3,89 \text{ \AA}$ que nous n'avons pas identifiée dans le mélange sans filler.

Il n'y a guère d'évolution des échantillons à 180 jours

b) Analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage

A un jour, les deux mélanges sont constitués de deux types de matériaux différents par leur morphologie.

Il s'agit de cubes plus ou moins bien construits et de plaquettes dont les formes ne sont pas très bien définies.

Ces deux composés ont été identifiés comme étant C_3AH_6 qui cristallise dans le système cubique et de $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ dans l'un ou de $C_4A\bar{C}H_{11}$ dans l'échantillon contenant le filler calcaire.

Dans les deux échantillons, il existe des endroits où l'aspect est amorphe avec quelques cristallisations cubiques.

A 3 et 7 jours, les plaquettes qui n'avaient pas de forme géométrique précise, deviennent hexagonales avec $C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$. Certaines présentent un allongement selon une direction. Il s'agit de $C_4A\bar{C}H_{11}$ pour lequel FISCHER R. et KUZEL H.J. (72) obtiennent les mêmes photographies. Ces auteurs ont effectué des études cristallographiques ; l'allongement se fait selon a. Ces plaquettes apparaissent nettement sur la photo n°16 sur laquelle nous observons simultanément C_3AH_6 cubique et $C_4A\bar{C}H_{11}$ hexagonale.

Il faudra attendre 28 jours pour observer ce type de plaquettes dans l'échantillon contenant seulement l'aluminate tricalcique ; à 90 jours dans $C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ l'hydrate cubique présent n'a plus sa forme cubique bien nette mais au contraire des formes arrondies comme le démontre la photo n°17 ; il semblerait qu'il y ait un processus de "dissolution en surface" de cet hydrate.

En outre, nous observons encore des parties de l'échantillon qui sont gélifiées. Il est probable que ces parties amorphes correspondent à $Al(OH)_3$ amorphe aux rayons X.

A 180 jours, dans les deux échantillons, les matériaux caractérisés par microscopie électronique sont identiques à ceux observés aux temps précédents.

Donc, l'analyse par microscopie électronique à balayage de l'aluminate tricalcique hydraté en présence ou en l'absence de carbonate de calcium, le tout conservé à l'abri de l'atmosphère naturelle, permet d'affirmer que :



PHOTO N°16 : C_3AH_6 cubique et $C_4A\bar{C}H_{11}$
hexagonal
(C_3A -15% $C\bar{C}$ 7 j MC)

(x 3000)

PHOTO N°17 : Katoïte C_3AH_6
(C_3A -15% $C\bar{C}$ 90 j MC)

(x 11000)



❖ il n'y a pas beaucoup de différences entre les deux échantillons, celles-ci (formes de plaquettes...) surtout perceptibles aux premiers jours. Par la suite, à partir de 28 jours, les échantillons évoluent de la même manière.

❖ Il y a apparition d'une phase gélifiée probablement AH_3 , et l'hydrate cubique est le siège d'une redissolution en surface.

c) Analyse des échantillons par DSC

Les échantillons ont été analysés par enthalpie différentielle de -100°C à $+600^\circ\text{C}$: la distinction entre l'eau de composition et l'eau en excès qui a servi à hydrater le mélange pourra être établie.

Aux premiers jours d'hydratation, les deux échantillons présentent deux courbes DSC différentes.

L'aluminate tricalcique hydraté seul présente six réactions endothermiques :

❖ la première, à $12,5^\circ\text{C}$, concerne la transformation de la glace en eau liquide. Il y a donc de l'eau en excès ;

❖ la seconde réaction se déroule à $61,5^\circ\text{C}$; selon FISCHER R. ET KUZEL H.J. (72), celle-ci concerne la perte approximative de 0,75 mole d'eau de $C_4A\bar{C}_{0,5}(OH)H_{11,5}$ qui aurait lieu dans la gamme de $25-45^\circ\text{C}$ (le décalage en température est sans doute dû à l'appareillage) ;

❖ le troisième pic observé, le plus important se situe à 120°C ; selon la même référence (72), il correspond à la perte d'eau de l'hémicarboaluminate de calcium qui se fait en deux étapes : $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{10,5}$ vers 100°C et $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{6,5}$ vers 120°C ;

❖ vers 195°C ($130-150^\circ\text{C}$ selon FISCHER R. et al), la réaction observée pourrait être le troisième stade de déshydratation de l'hémicarboaluminate ;

❖ le cinquième pic apparaissant à 361°C traduit la déshydratation de C_3AH_6 et de AH_3 ;

❖ enfin la dernière réaction qui se déroule à $521,5^\circ\text{C}$ traduit certainement la perte des dernières molécules d'eau de AH_3 (bayerite ou gibbsite).

Une étude menée au laboratoire par RENAUDIN G. (73) sur les aluminates hydratés montre effectivement trois pertes endothermiques de molécules d'eau répertoriées sur cette courbe.

Par ailleurs, nous pouvons affirmer qu'il ne s'agit pas de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ qui se transforme en oxyde de calcium exactement à cette température ; nous ne décelons pas par diffraction des rayons X la présence de chaux éteinte avant l'analyse enthalpique ni de la chaux vive après la DSC.

Le mélange $\text{C}_3\text{A}-15\% \overline{\text{CC}}$ hydraté présente un comportement qui diffère légèrement de l'aluminate tricalcique seul.

- ❖ Le premier pic correspond à la transformation de la glace en eau liquide ici à 7°C .

- ❖ Le deuxième pic, qui se situe à $121,4^\circ\text{C}$ traduit la perte de molécules d'eau des carboaluminates de calcium hydraté ; il est élargi à sa base, du côté des températures plus faibles, à cause de l'hémicarboaluminate qui est faiblement présent à côté du monocarboaluminate majoritaire.

- ❖ La troisième réaction de faible intensité, se trouvant à 194°C traduit la déshydratation d' AH_3 ou celle de $\text{C}_4\overline{\text{A}}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$.

- ❖ A 205°C a lieu la quatrième transformation correspondant à la poursuite de la déshydratation de $\text{C}_4\overline{\text{A}}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ signalée, par plusieurs auteurs (74-76), comprise entre 160 et 280°C selon le taux de cette phase et les procédés expérimentaux.

- ❖ Le cinquième pic se situant à 255°C est une inflexion à la base du sixième pic à 330°C . Ces deux réactions endothermiques correspondent à la déshydratation de AH_3 , bayerite ou gibbsite et à C_3AH_6 pour 330°C .

- ❖ La perte de molécules d'eau provenant de $\text{Al}(\text{OH})_3$ continue à 495°C .

A 7 jours, en accord avec les résultats obtenus par DRX, le pic endothermique, qui se situait à $61,5^\circ\text{C}$ à 1 jour, a disparu dans le mélange contenant C_3A hydraté seul.

L'analyse enthalpique différentielle fait apparaître cinq pics dont trois sont élargis à leur base du côté des faibles températures montrant ainsi qu'ils sont la résultante de deux phénomènes ; l'un d'entre eux est de faible importance.

Il s'agit des pics situés à $101,5$, $185,0$ et $338,0^\circ\text{C}$. L'élargissement de ce premier pic montre la présence en faible quantité de $\text{C}_4\overline{\text{A}}\overline{\text{C}}_{0.5}\text{H}_{12}$; pour les deux autres, il s'agit de la déshydratation partielle de AH_3 , celle-ci se terminant à 500°C .

L'analyse du mélange $\text{C}_3\text{A}-15\% \overline{\text{CC}}$ n'est guère changée par rapport à celle faite à 3 jours, excepté de légères différences au niveau des températures. La figure 29 fait état d'une comparaison entre les deux mélanges à 7 jours.

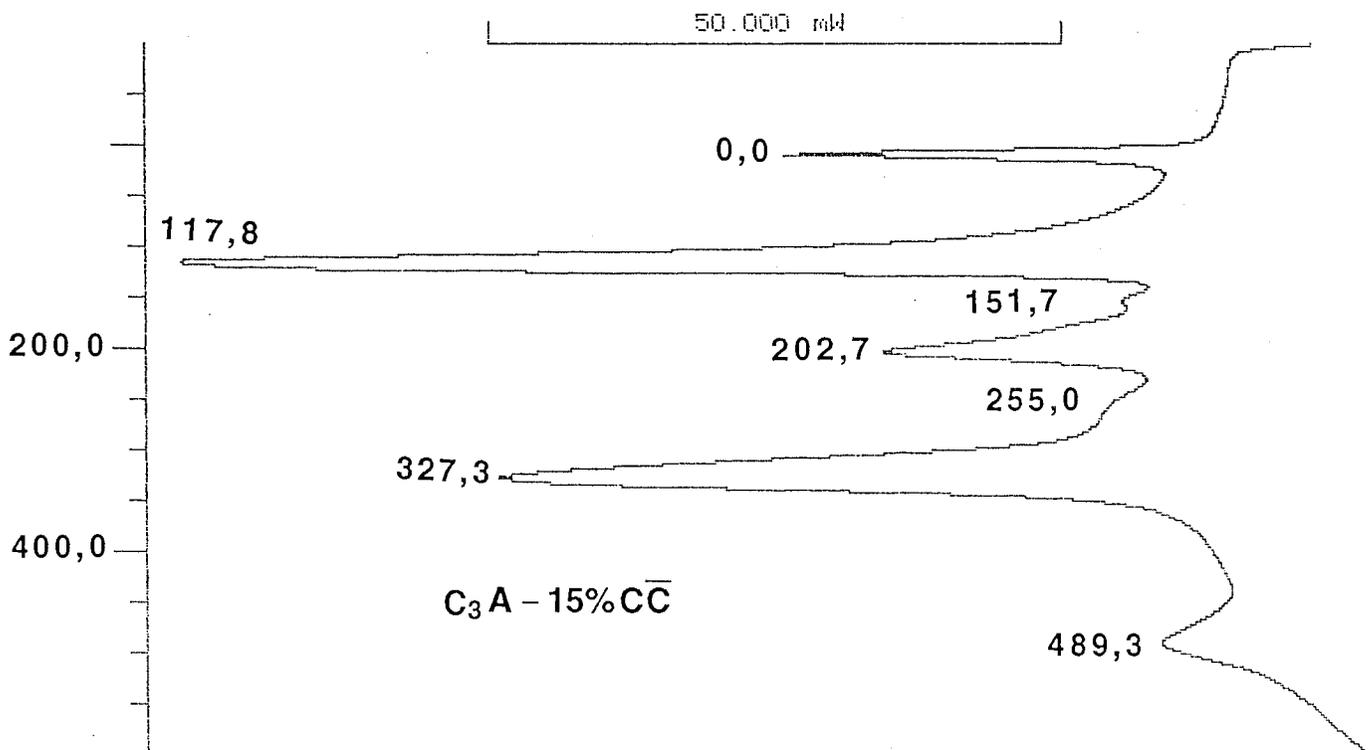
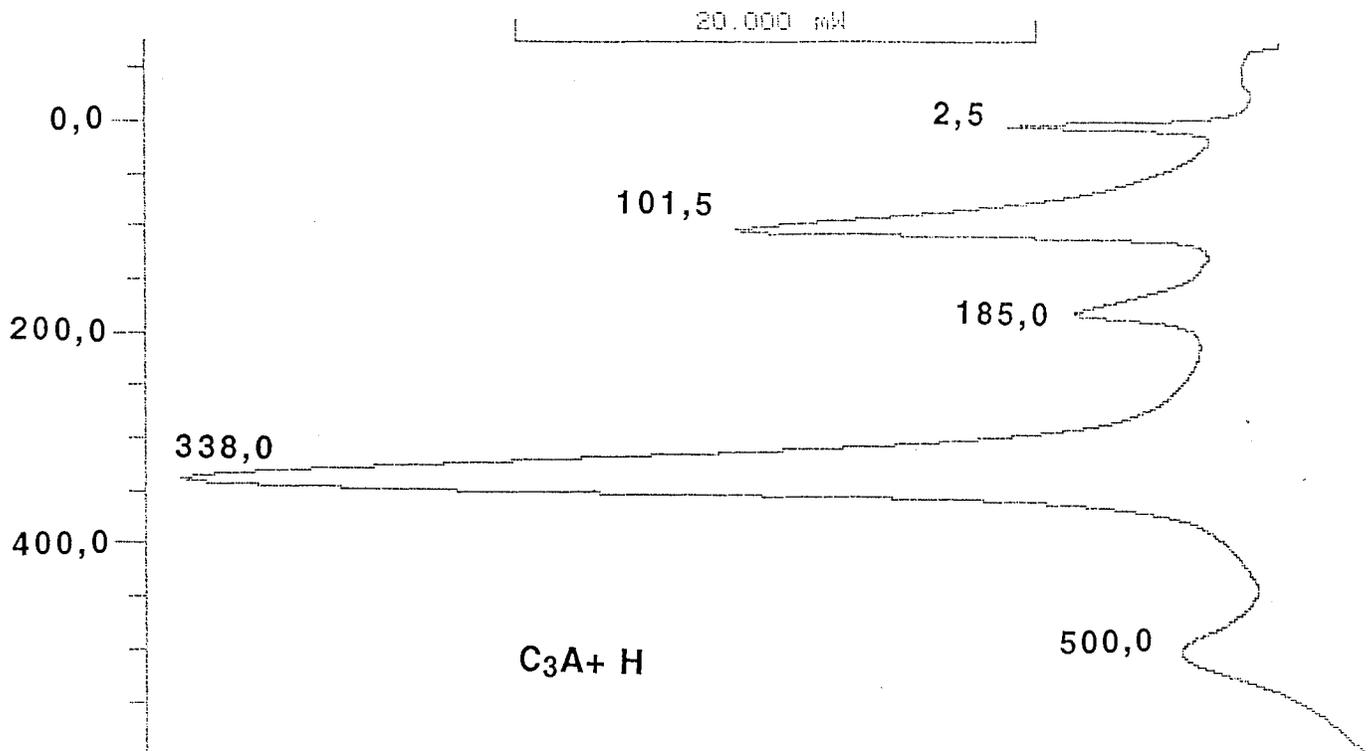


Figure 29 : Analyse enthalpique de C_3A et $C_3A-15\% \overline{CC}$ à 7 jours placés en milieu confiné

A partir de 28 jours, l'échantillon composé uniquement d'aluminate tricalcique ne fournit que trois pics par analyse enthalpique différentielle :

- ❖ le premier pic se situe à 183,3°C et traduit la perte de x molécules d'eau de $C_4A\bar{C}H_{11}$
- ❖ le second à 340,7°C montre la présence de C_3AH_6
- ❖ le troisième à 511,2°C correspond à la déshydratation de AH_3 .

Cette courbe DSC reste pratiquement la même à 90 et 180 jours. Elle nous amène aux conclusions suivantes :

- ❖ toute l'eau introduite initialement a été consommée pour hydrater C_3A
- ❖ le pic situé autour de 110°C, qui a disparu, traduit certes la déshydratation de $C_4A\bar{C}H_{11}$ ou $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ mais elle montre surtout la transformation eau liquide \Leftrightarrow eau vapeur.
- ❖ le pic principal correspondant à l'assèchement de C_3AH_6 se déroule vers 340°C. Il englobe également celui de AH_3
- ❖ la seconde déshydratation de $Al(OH)_3$ a lieu aux alentours de 511°C.

Pour le mélange $C_3A-15\%C\bar{C}$, seul le pic situé vers 110°C diminue d'intensité ; l'eau en excès disparaît car la réaction d'hydratation de l'aluminate calcique se poursuit.

En effet, les deux échantillons contiennent initialement la même quantité d'eau, mais pas la même quantité de C_3A . Il est donc normal d'observer encore H_2O en excès à 28 jours dans l'échantillon contenant initialement du filler calcaire.

Par contre, à 90 jours, ce mélange ne montre plus en DSC la fusion de l'eau et très faiblement l'évaporation de H_2O .

L'analyse enthalpique différentielle de $C_3A-15\%C\bar{C}$ présente sept pics :

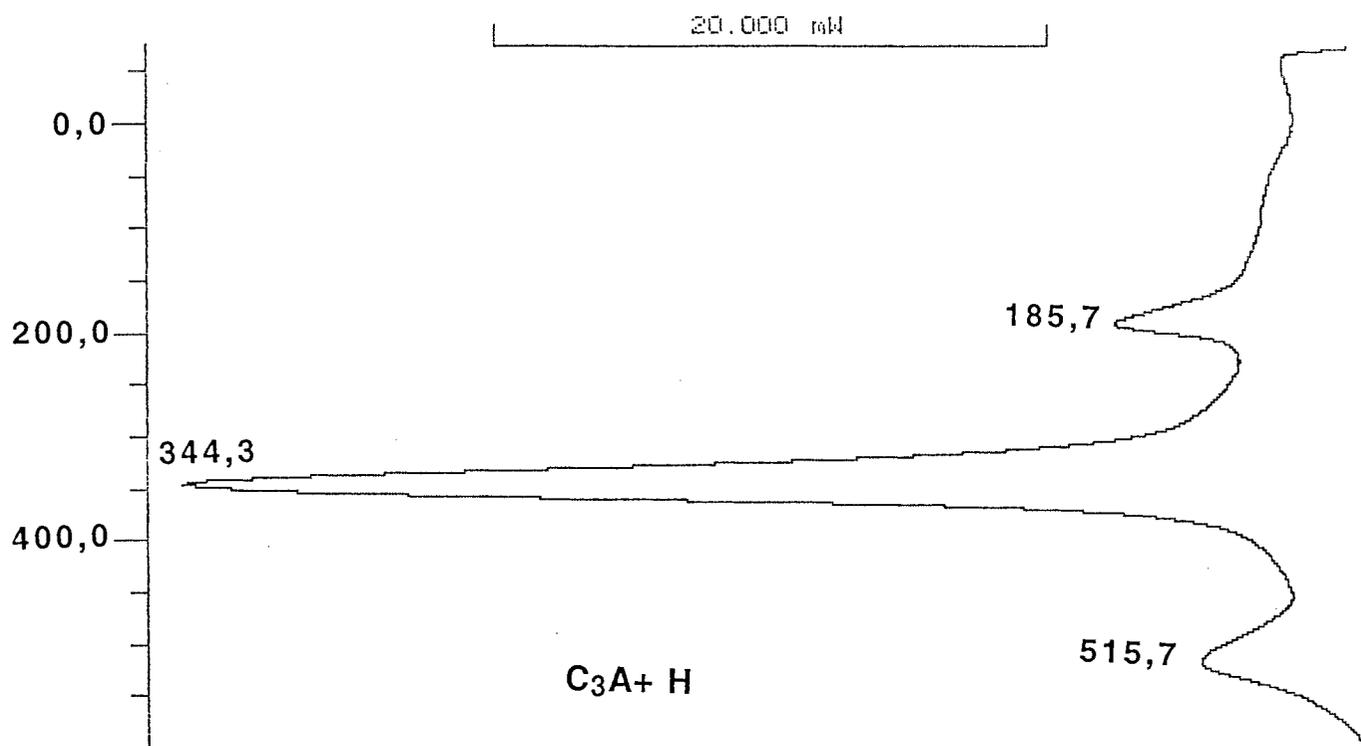
- ❖ le premier, très faible, est situé à 92,3°C et traduit la réaction d'évaporation de l'eau et de quelques molécules d'eau de $C_4A\bar{C}H_{11}$
- ❖ les trois pics suivants à 160,0°C, 207,1°C et 246,7°C concernent $C_4A\bar{C}H_{11}$
- ❖ et les trois derniers à 262,4 - 328,3 et 476,3°C correspondent à AH_3 (et C_3AH_6 pour 328,3°C).

Avec ce mélange, nous distinguons bien la déshydratation du monocarboaluminate calcique de celle de AH_3 . La figure 30 compare les deux courbes obtenues pour nos mélanges.

TEMPERATURE °C

HEAT FLOW
EXOTHERMAL-->

95



TEMPERATURE °C

HEAT FLOW
EXOTHERMAL-->

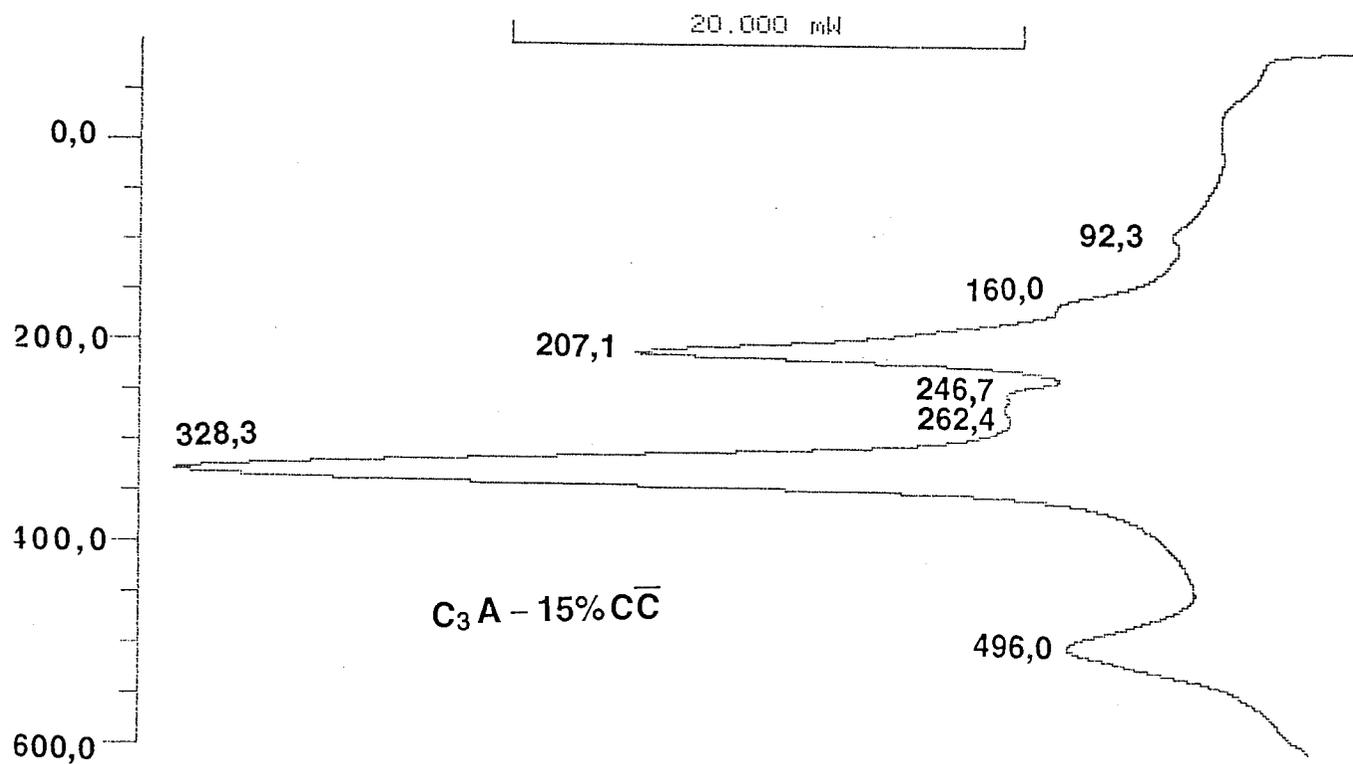


Figure 30 : Analyse enthalpique de C_3A et $C_3A-15\%CC$ à 90 jours placés en milieu confiné

d) Analyse des échantillons par thermogravimétrie

L'analyse des différents échantillons de 1 à 180 jours par ATG permet d'observer que l'intervalle de température où a lieu la perte de CO_2 de $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ est de $730\text{-}900 \pm 20^\circ\text{C}$ selon le temps d'hydratation et confirme le résultat de la DSC.

La figure 31 (page 97) présente la courbe obtenue à 90 jours pour le mélange $\text{C}_3\text{A}\text{-}15\%\overline{\text{C}}\overline{\text{C}}$. Un grossissement de la courbe pour l'intervalle de température de 500 à 1000°C (zone A) montre :

- ❖ une première réaction qui concerne la perte de masse relative à la décarbonatation de CaCO_3 n'ayant pas réagi,

- ❖ une seconde réaction qui correspond à la dissociation du monocarboaluminate anhydre entre 730 et 900°C .

4. Conclusion

Comme il est mentionné dans la littérature, l'hydratation de l'aluminate tricalcique conduit à la formation d'hydrate cubique C_3AH_6 et de monocarboaluminate $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ en présence de filler calcaire. La présence de ces deux phases cristallines a été démontrée par diffraction des rayons X, IR, DSC, ATG et MEB.

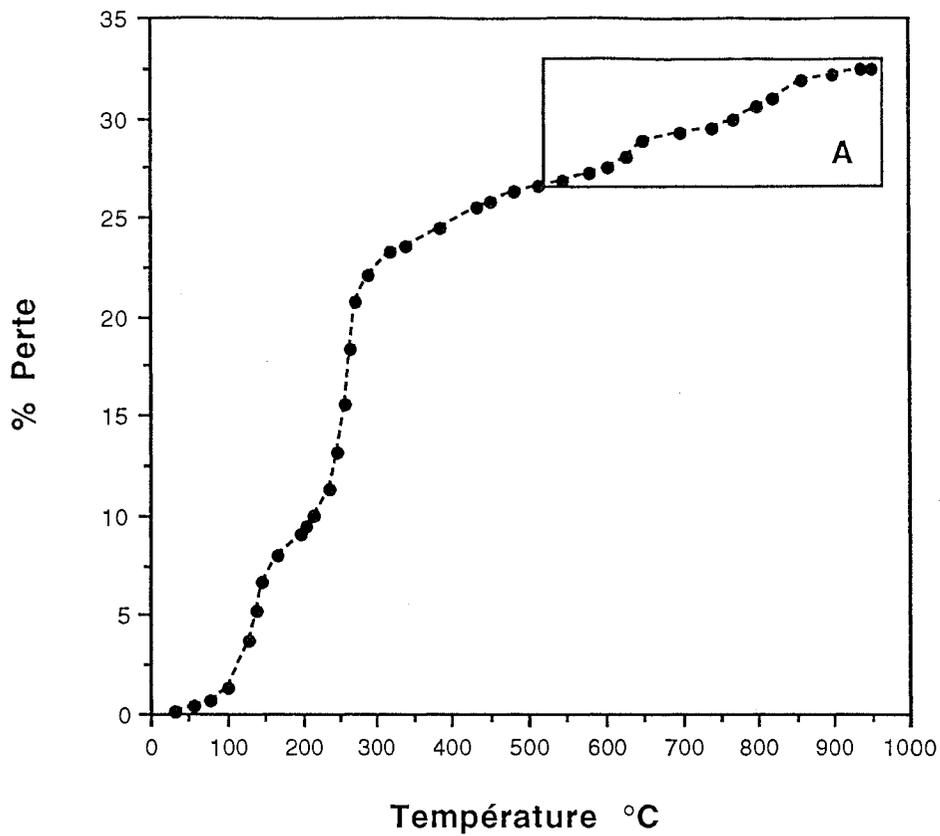
De plus, l'hydratation des deux mélanges conduit à la formation de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (bayerite ou gibbsite), qui a été mise en évidence par DSC et ATG. Il s'agit de AH_3 mal cristallisé car elle diffracte mal. Il aurait fallu un "temps de pause" plus grand pour l'observer par DSC.

En outre, nous constatons une grande facilité pour l'aluminate tricalcique hydraté à se carbonater. Malgré les précautions prises, l'apparition des carboaluminates dans les échantillons se fait dès le premier jour.

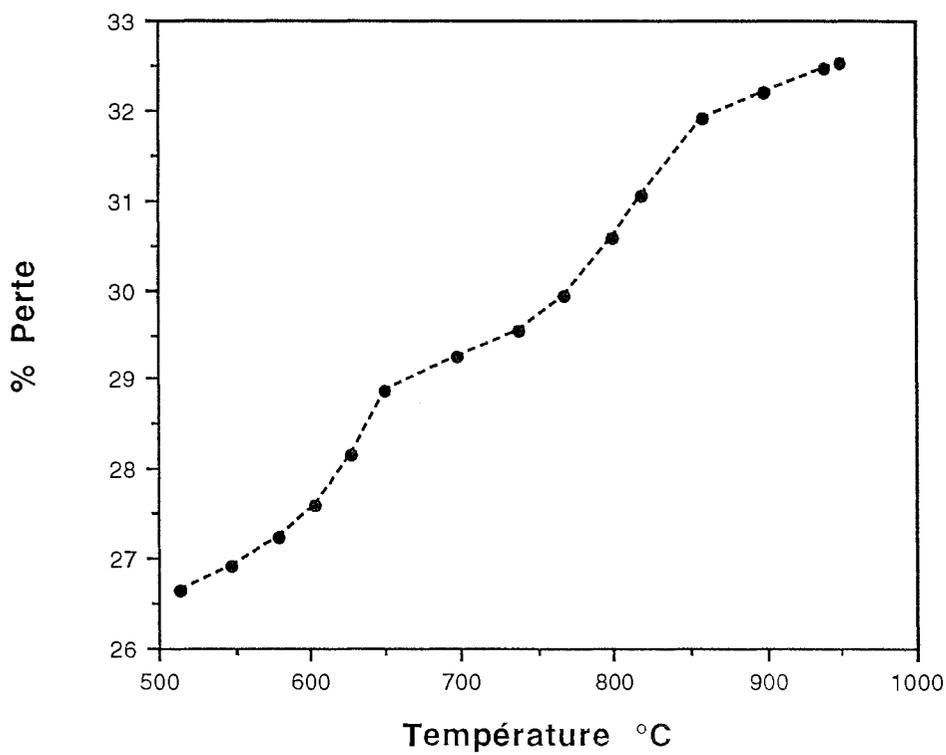
Ainsi, en l'absence de filler calcaire, il se forme dans l'échantillon $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}_{0.5}\text{H}_{12}$. Cet hémicarboaluminate est issu de l'action de CO_2 de l'air lors de la préparation du mélange $\text{C}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ ou de l'action du dioxyde de carbone contenu dans l'eau distillée sur les hydrates de l'aluminate tricalcique.

En présence de CaCO_3 , l'hémicarboaluminate est remplacée par le monocarboaluminate. Ce résultat corrobore les travaux récents de FISCHER R. ET KUZEL H.J.(72) et ceux de OLLIVIER J.P. et al (9).

Figure 31 : Thermogramme de $C_3A-15\% \overline{CC}$ à 90 jours d'hydratation.
 Décarbonation de $C_4A\overline{CH}_{11}$



Vue de la zone A



De plus, il est intéressant de noter que l'hydrate obtenu lors de l'hydrolyse de C_3A est l'hydrate cubique C_3AH_6 . Nous n'avons jamais observé les hydrates hexagonaux C_2AH_8 ou C_4AH_x .

Pour compléter cette étude, nous avons comparé, comme dans le cas des mélanges avec C_3S , l'effet du milieu de conservation sur C_3A seul hydraté et $C_3A-15\% \overline{CC}$ hydraté. La seconde partie de ces travaux porte sur l'hydratation de l'aluminate tricalcique en atmosphère humide naturelle.

II - ÉTUDE DE L'HYDRATATION DE L'ALUMINATE TRICALCIQUE EN PRESENCE OU EN L'ABSENCE DE FILLER CALCAIRE EN ATMOSPHERE HUMIDE NATURELLE

La synthèse de C_3A étant maîtrisée, nous avons préparé nos deux mélanges comme précédemment et les avons placés dans une enceinte saturée en humidité à température ambiante.

Les échantillons ont été analysés de 1 à 365 jours par différentes techniques (DRX, MEB, DSC, ATG et IR).

1. Analyse par diffraction des rayons X

Comme dans les échantillons conservés dans leur propre vapeur saturante, la réaction d'hydratation de l'aluminate tricalcique est très rapide dès le premier jour. Nous formons l'hydrate cubique, la katoite, C_3AH_6 et logiquement du fait de la présence de CO_2 $C_4A\overline{CH}_{11}$ et $C_4A\overline{C}_{0.5}H_{12}$.

Dans le cas de C_3A hydraté seul, c'est la phase cristalline hémicarboaluminée qui prédomine ; dans le mélange $C_3A-15\% \overline{CC}$, nous notons la présence d'un reliquat de \overline{CC} et c'est $C_4A\overline{CH}_{11}$ qui est majoritaire.

A 3 jours, le phénomène s'accroît, c'est-à-dire que les échantillons se carbonatent à tel point que la présence de l'hémicarboaluminée s'estompe de plus en plus, voire n'existe plus dans le mélange contenant initialement du filler ; le composé le plus important reste toujours l'hydrate cubique C_3AH_6 .

A 7 jours, $C_4A\overline{C}_{0.5}H_{12}$ a disparu ; seul, $C_4A\overline{CH}_{11}$ est présent parmi les phases mixtes de carbonate et d'aluminate de calcium hydraté. Ceci est tout à fait justifié par une carbonatation des échantillons qui s'accroît puisque dans C_3A seul hydraté nous décelons déjà, en faible quantité certes, la calcite $CaCO_3$.

Il existe toujours en quantité importante la katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$ ainsi que d'autres aluminates calciques hydratés (peut être C_2AH_8) que nous n'avons pu formellement identifié.

A 28 jours, dans $\text{C}_3\text{A}-15\% \overline{\text{CC}}$, les phases présentes en ordre décroissant sont CaCO_3 , $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$, C_3AH_6 et en faible quantité $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ noté C_4AH_{19} en notation cimentière (Fiche ASTM n°42-487 : il ne s'agit pas de $\alpha_1\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_7 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ ou $\alpha_2\text{C}_4\text{AH}_{19}$) ainsi que AH_3 : la bayerite.

A 28 jours pour le mélange $\text{C}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O}$ les phases cristallisées présentes sont les mêmes, la phase étant l'hydrate cubique C_3AH_6 .

A 90 jours, ce même mélange est composé de $\overline{\text{CC}}$, C_3AH_6 , $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$, des hydrates C_4AH_x ($x = 13$ et 19) et de bayerite AH_3 . En présence de filler calcaire l'hydrate cubique n'est que très faiblement détecté tout comme les hydrates hexagonaux C_4AH_x . Les phases présentes en quantité importante sont $\overline{\text{CC}}$, $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$ et AH_3 bayerite et nordstrandite ; pour les deux échantillons, la phase la plus importante est le $\overline{\text{CC}}$.

Par conséquent, le dioxyde de carbone entraîne une carbonatation d'hydrate cubique pour donner $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$, ce dernier se décomposant sous l'action de CO_2 en AH_3 et $\overline{\text{CC}}$; la présence tardive des hydrates hexagonaux est assez surprenante.

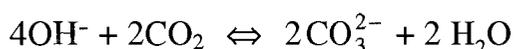
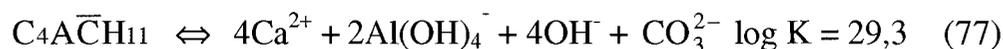
A 365 jours, les deux échantillons sont composés de $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$ en faible quantité, de $\overline{\text{CC}}$, de $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite pour C_3A hydraté, bayerite et nordstrandite pour $\text{C}_3\text{A}-15\% \overline{\text{CC}}$ hydraté). L'aluminate tricalcique hydraté seul contient en plus C_3A .

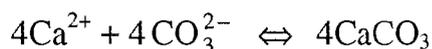
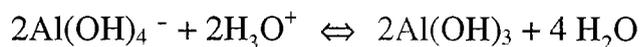
L'analyse par diffraction des rayons X montre que l'hydrolyse de C_3A est rapide et conduit à la formation de C_3AH_6 , qui sous l'effet de l'atmosphère naturelle riche en humidité se transforme en carboaluminate $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$, et qui évolue dans le temps, essentiellement en $\overline{\text{CC}}$, AH_3 (diverses formes cristallisées) ; la formation fugitive en faible quantité d'hydrates hexagonaux a également été observée.

Nous pouvons donc conclure que $\text{C}_4\overline{\text{ACH}}_{11}$ n'est pas stable sous CO_2 .

CO_2 neutralise les OH^- et se fixe dans le milieu sous la forme de carbonate CO_3^{2-} .

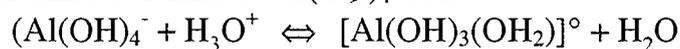
Autrement dit, en émettant l'hypothèse que la formation d'hydrates hexagonaux est négligeable devant celle de $\overline{\text{CC}}$ et AH_3 , les réactions qui se déroulent dans les échantillons sont :





Il est donc normal d'observer la précipitation de CaCO_3 et $\text{Al}(\text{OH})_3$.

De plus l'hydroxyde d'aluminium (gibbsite ou bayerite) $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'est vraisemblablement pas directement formé par condensation de précurseurs monomères $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)]$. En effet, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est obtenu par acidification de solution fortement alcaline d'aluminate $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ selon :



forme tétraédrique

La forme de charge nulle ainsi obtenue peut se condenser par addition et conduire à un hexamère. Cet hexamère pourrait constituer le germe de la bayerite ou de la gibbsite.

Les différentes réactions sont schématisées sur la figure 32 qui suit.

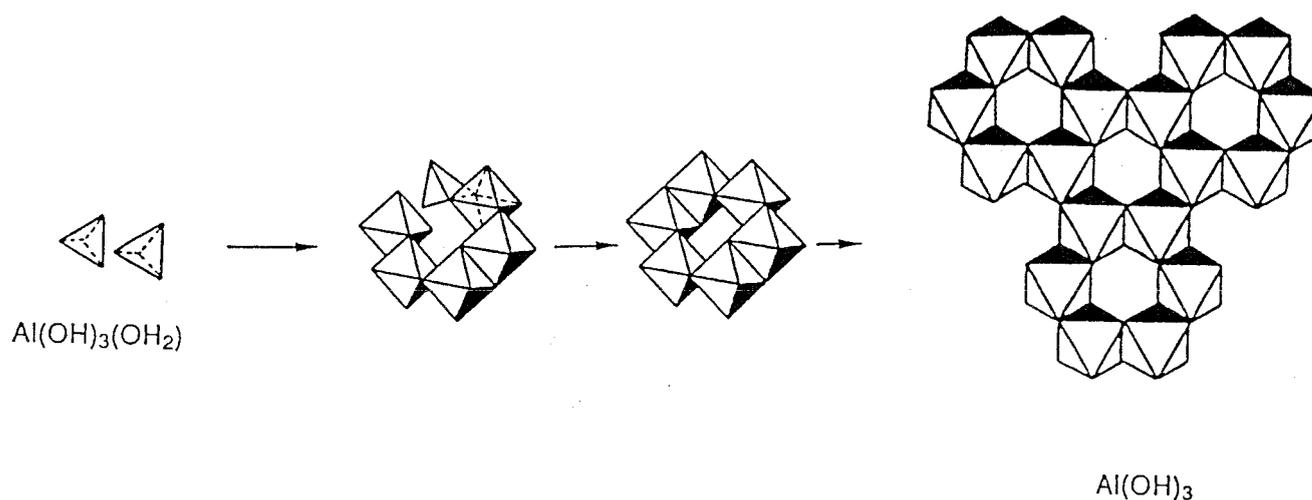


Figure 32 : Chemins réactionnels possibles pour la formation de phases solides d'hydroxydes

2. Analyse d'échantillons par microscopie électronique à balayage

A un jour, l'aluminate tricalcique est constitué de trois types de matériaux différents par leur morphologie. Il s'agit de plaquettes et de cubes d'hydrate C_3AH_6 . Nous distinguons deux catégories de plaquettes :

- ❖ certaines ne sont pas très bien définies,
- ❖ d'autres ont un aspect en pétales de maïs. Il s'agit probablement de C_2AH_8 non observé préalablement. La photo n°18 présente ce matériau ; nous y observons une multitude de petits cubes d'hydrate cubique C_3AH_6 .

En ce qui concerne l'échantillon qui contient initialement du filler calcaire, les plaquettes observées ont une forme hexagonale et certaines présentent un allongement selon une direction. Ces plaquettes hexagonales ont été étudiées dans le paragraphe précédent (§ I.3) ; il s'agit du monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$. Sur les photos n°19 et 20, elles apparaissent nettement ; nous y observons simultanément C_3AH_6 cubique et $C_4A\bar{C}H_{11}$ hexagonal.

A 3 jours, les plaquettes qui n'avaient pas de forme géométrique précise, deviennent hexagonales ; nous observons les mêmes matériaux dans les deux mélanges, soit une multitude de plaquettes ou des plages entières de cubes de C_3AH_6 accolés entre eux.

A 7 jours, les matériaux caractérisés par microscopie électronique sont identiques à ceux observés à 3 jours. Il existe également quelques endroits où peu de phases cristallisées sont observées. Les plaquettes mises en évidence par cette technique sont bien hexagonales. Nous présumons que celles-ci sont du monocarboaluminate de calcium ou de l'hémicarboaluminate de calcium hydraté $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$.

Par contre, à 28 jours, dans les deux mélanges, ces dernières ont l'air moins nombreuses. De plus, l'hydrate cubique présent n'a plus sa forme cubique bien déterminée mais au contraire des formes "arrondies", comme pour les échantillons conservés en milieu confiné ; il semblerait qu'il y ait un processus de "dissolution en surface" de cet hydrate. La photo n°21 présente cette cristallisation.

A 90 jours, les échantillons ont évolué ; les cubes et les plaquettes ont tendance à disparaître ; une nouvelle cristallisation est mise en évidence, surtout pour $C_3A-15\%C\bar{C}$. Il s'agit de AH_3 bayerite et éventuellement AH_3 sous la forme nordstrandite. La photo n° 22 présente un composé stratifié qui est de la bayerite. Dans une étude sur la caractérisation des aluminates, RENAUDIN G. (73) a mis en évidence la bayerite sous cette même variété cristalline. Autour de ce composé

PHOTO N°18 : Aluminates calciques hydratés
(C₃A 1 j MH)

← (x 5000)



PHOTO N°19 : Plaquettes de C₄A \bar{C} H₁₁
(C₃A-15% C \bar{C} 1 j MH)

(x 12000) →

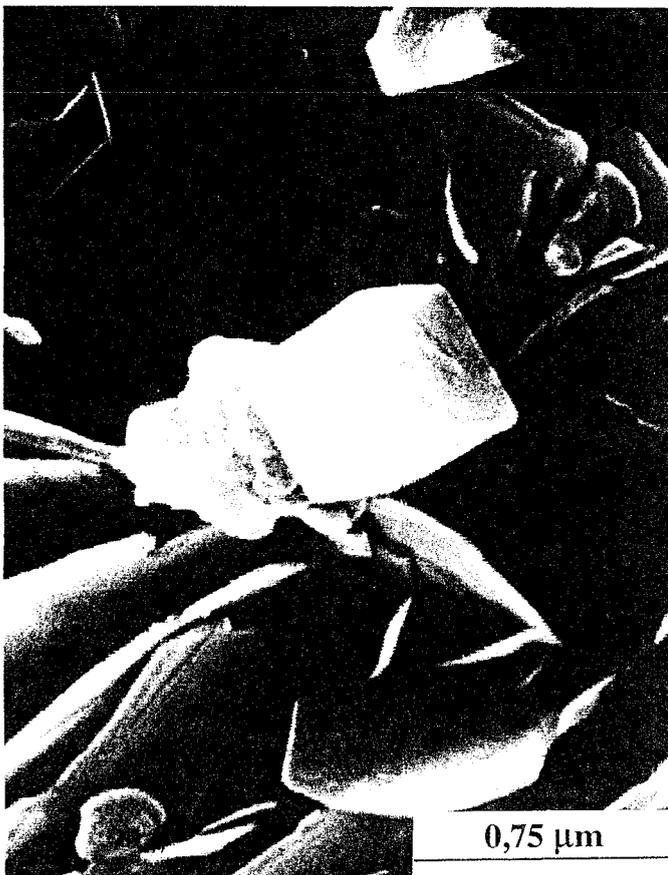


PHOTO N°20 :Hydrate cubique C₃AH₆
(C₃A-15% C \bar{C} 1 j MH)

← (x 40000)

stratifié se trouve probablement une autre variété d'alumine hydraté ; le mélange sans filler calcaire présente des endroits peu cristallisés sous cette forme "en marches d'escalier". Ces plages relativement amorphes correspondent sans doute à AH_3 .

A 180 jours, les matériaux sont semblables à ceux observés à 90 jours. Il faudra attendre 365 jours pour observer cette alumine stratifiée dans C_3A hydraté seul, comme nous le démontre la photo n° 23.

3. Analyse des échantillons par analyse enthalpique différentielle

Après 24 et 72 heures d'hydratation, les courbes DSC obtenues pour les deux mélanges sont identiques à celles observées en milieu confiné. Nous confirmons donc la présence des carboaluminates $C_4A\bar{C}H_{11}$ et $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$, de AH_3 et d'hydrate cubique C_3AH_6 . Une seule différence est établie ; l'aluminate tricalcique hydraté révèle clairement la présence de $C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$ après 3 jours (en milieu confiné le pic situé à $115^\circ C$, était élargi à la base montrant qu'il était la résultante de deux phénomènes).

A 7 jours, $C_3A-15\%C\bar{C}$ présente une courbe d'analyse enthalpique différentielle identique à celle observée à 3 jours et à celle observée en milieu confiné au même temps d'hydratation (voir figure 27). Il y a juste un léger décalage des températures sauf pour la cinquième réaction située à $255^\circ C$ en milieu sec. Nous l'observons à $236,5^\circ$ dans ce cas. La déshydratation de $C_4A\bar{C}H_{11}$ s'effectuant vers $200^\circ C$, cette réaction endothermique traduit la perte d' H_2O de AH_3 . Il est normal d'observer un décalage de température car AH_3 précipite sous différentes formes, celles-ci étant sensibles aux conditions du milieu (pH, espèces chimiques présentes, milieu de conservation des échantillons, humidité relative...).

Le mélange ne contenant pas de filler calcaire fournit une courbe similaire au milieu confiné avec un décalage en température expliqué par les mêmes raisons que précédemment. Par conséquent, les réactions endothermiques observées concernent principalement trois réactions, la perte de molécules d' H_2O de AH_3 , $C_4A\bar{C}H_{11}$ et C_3AH_6 .

A 28 jours, pour C_3A hydraté, la quantité d'alumine hydraté devenant plus importante, les pics endothermiques correspondants se distinguent des pics attribués à C_3AH_6 . Les mêmes observations peuvent être établies pour $C_3A-15\%C\bar{C}$. Seule la réaction endothermique située vers $500^\circ C$ attribuée à la perte des dernières molécules de AH_3 est de moindre importance. Il y a donc une évolution dans la cristallisation de $Al(OH)_3$.

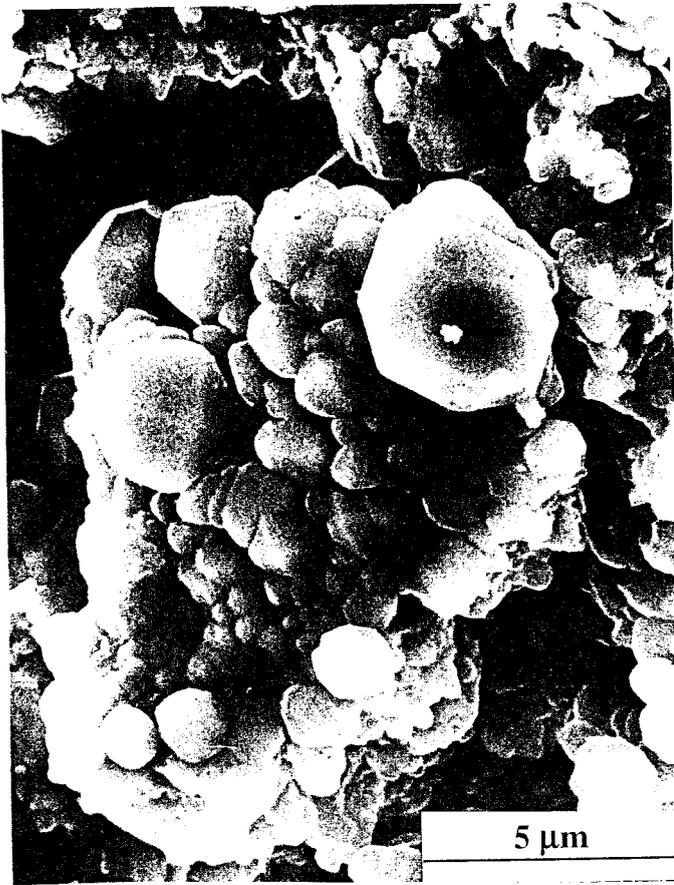


PHOTO N°21 : "Redissolution de C_3AH_6 "
(C_3A 28 j MH)

← (x 6000)



PHOTO N°22: Cristallisation de AH_3
(C_3A -15% \overline{CC} 90 j MH)

(x 4000) →



PHOTO N°23 : AH_3
(C_3A -15% \overline{CC} 365 j MH)

← (x 12000)

Nous observons à 28 jours la précipitation de deux catégories de bayerite dans $C_3A-15\%C\bar{C}$ hydraté.

A 90 jours, ce phénomène s'accroît et gagne les deux échantillons, bien qu'encore faiblement pour l'aluminate tricalcique hydraté seul.

Ainsi, la figure 33 montre les courbes DSC obtenues pour les deux mélanges à 365 jours.

Nous constatons que le pic attribué à C_3AH_6 vers $350^\circ C$ n'est quasiment plus détecté à partir de 90 jours pour C_3A hydraté, de 28 jours pour $C_3A-15\%C\bar{C}$.

Nous observons principalement l'eau en excès, les déshydratations de $C_4A\bar{C}H_{11}$ et celles de AH_3 .

A partir de 180 jours, C_3A hydraté seul contient deux variétés cristallisées d'hydroxyde d'aluminium fournissant deux pics endothermiques à $255^\circ C$ et $310^\circ C$. Le monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$ est détecté par cette technique d'analyse en faible quantité à $177,5^\circ C$: il ne l'était pas par DRX.

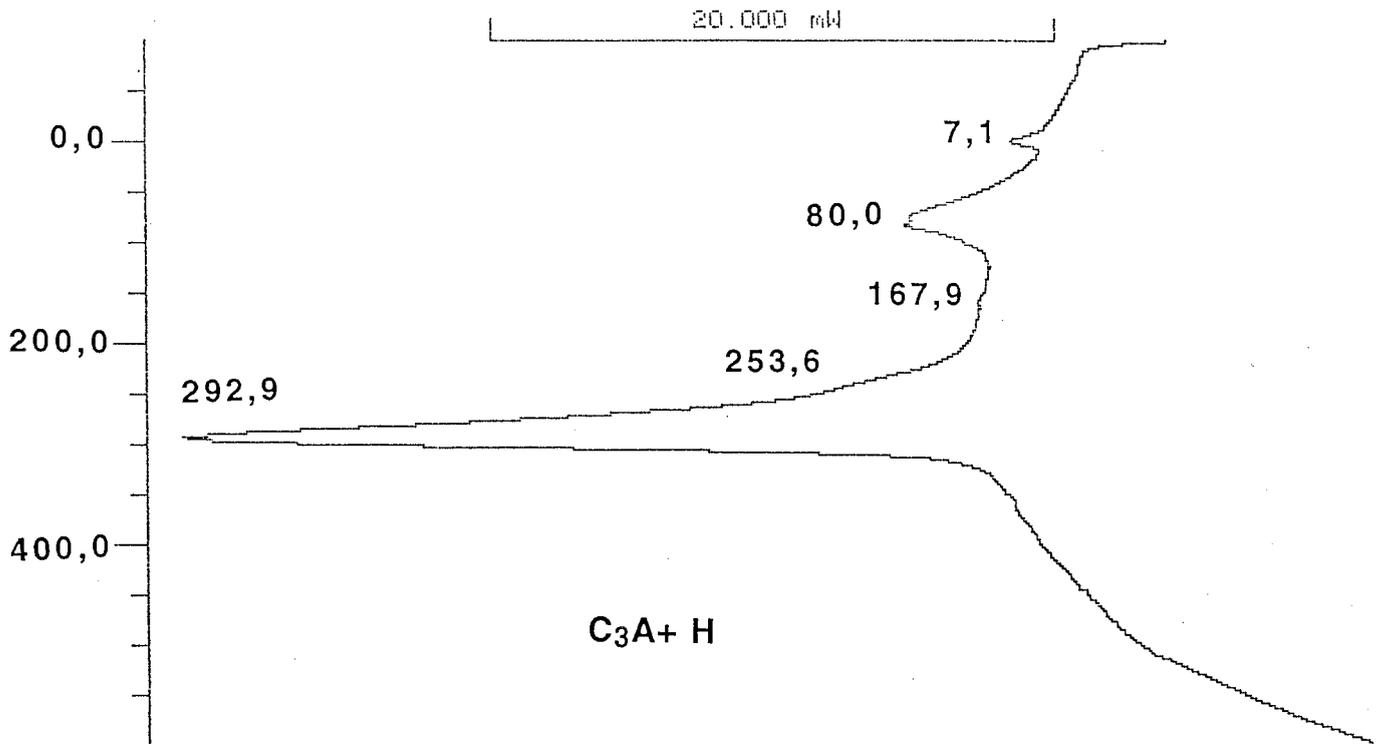
L'échantillon composé de filler calcaire démontre, de par son analyse enthalpique différentielle, la présence unique de bayerite "à grande aire spécifique", de $C_4A\bar{C}H_{11}$ peu abondant et d'un taux très affaibli d'hydrate cubique.

A 365 jours, C_3AH_6 est imperceptible pour les deux échantillons et $C_4A\bar{C}H_{11}$ l'est à peine. Les principales réactions observées sont la déshydratation de AH_3 hydratée "à grande aire spécifique" pour C_3A et $C_3A-15\%C\bar{C}$, avec, en plus pour l'aluminate tricalcique seul, une perte d'eau à $293^\circ C$ attribuable à une alumine hydratée présente en faible quantité dans l'échantillon.

En conclusion, l'analyse enthalpique différentielle nous a permis de mettre en évidence la formation dans nos échantillons de C_3AH_6 , de $C_4A\bar{C}0.5H_{12}$ aux premiers jours d'hydratation, $C_4A\bar{C}H_{11}$ et de AH_3 .

Nous avons pu constater que l'hydrate cubique disparaît sous l'effet de la carbonatation des mélanges au profit du monocarboaluminate calcique hydraté, ce dernier se transformant en alumine hydratée par l'acidification du milieu par CO_2 et en carbonate de calcium (DRX). Il se forme différentes variétés de $Al(OH)_3$ du fait des conditions du milieu (CO_2 , H_2O , CO_3^{2-} provenant du filler $C\bar{C}$... etc), en particulier, la bayerite et la gibbsite "à grande aire spécifique" qui se déshydrate vers $293^\circ C$. Ces aluminés $Al(OH)_3$ doivent capter quelques molécules d' H_2O qui sont libérées à $80-90^\circ C$ en même temps que l'eau en excès.

TEMPERATURE °C

HEAT FLOW
EXOTHERMAL -->

TEMPERATURE °C

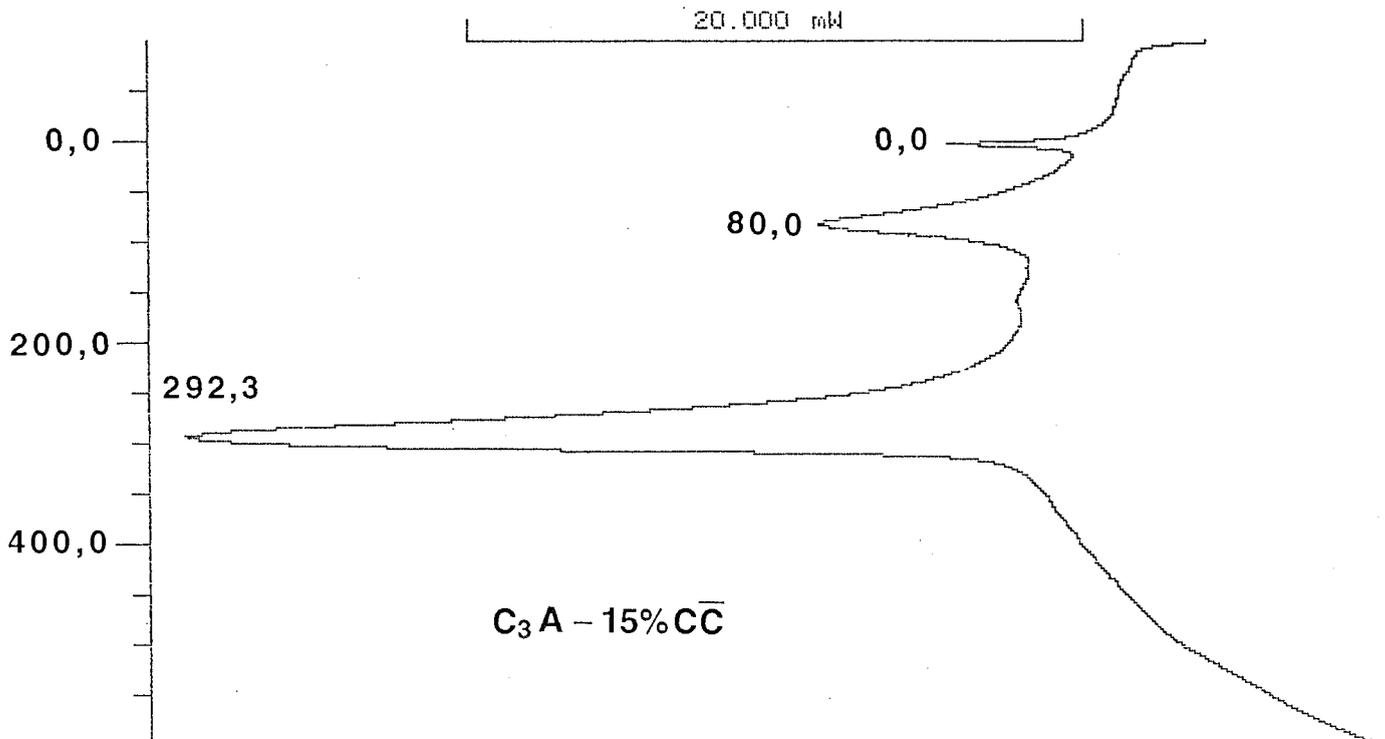
HEAT FLOW
EXOTHERMAL -->

Figure 33 : Analyse enthalpique différentielle de C_3A et $C_3A-15\% \overline{CC}$ à 365 jours d'hydratation sous atmosphère naturelle

4. Analyse des échantillons par thermogravimétrie

Comme pour les échantillons conservés en milieu confiné, l'analyse par ATG de 1 à 365 jours fournit des résultats similaires à ceux obtenus par DSC en ce qui concerne AH_3 , C_3AH_6 et la déshydratation des carboaluminates.

Ensuite, elle permet d'observer dans quel intervalle de température a lieu la perte de CO_2 de $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$: il s'agit de l'intervalle $720\text{-}900^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ selon le temps d'analyse.

Nous avons donc établi une comparaison des courbes obtenues de 90 à 365 jours pour C_3A hydraté seul.

Sur la figure 34, nous constatons une augmentation du taux de carbonate de calcium entre 90 et 180 jours. En revanche, les thermogrammes obtenus à 180 et 365 jours sont pratiquement identiques, ce qui indique que toute la quantité initiale d'aluminate tricalcique hydraté a été carbonatée dès 180 jours.

5. Analyse des échantillons par spectroscopie infrarouge

Après avoir été pastillés à raison de 1% dans une matrice de bromure de potassium, nos échantillons ont été analysés par spectrométrie infrarouge de transmission.

Il est à noter que les différents hydrates hexagonaux ou cubiques peuvent être mis en évidence par le biais de cette analyse. Tel est l'exemple exposé ci-dessous par la figure 35 qui présente les spectres infrarouges de C_3AH_6 , C_4AH_9 , C_4AH_{13} et C_4AH_{19} d'après HENNING O. (78, 79).

Ainsi, de 1 à 180 jours, les spectrogrammes effectués sur les deux mélanges démontrent la présence de C_3AH_6 et de $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$, ce dernier composé augmentant de jour en jour. En effet, au départ seules les fortes bandes apparaissent à 3480, 1610, 1410, 850, 530 et 420 cm^{-1} . Ces deux dernières régions sont également attribuées à C_3AH_6 . Puis, lorsque l'échantillon vieillit à partir de 7 jours, quelques détails supplémentaires apparaissent dans la région de 3200 , 870 et 630 cm^{-1} .

Le spectre obtenu est analogue à celui observé par HENNING O. (80).

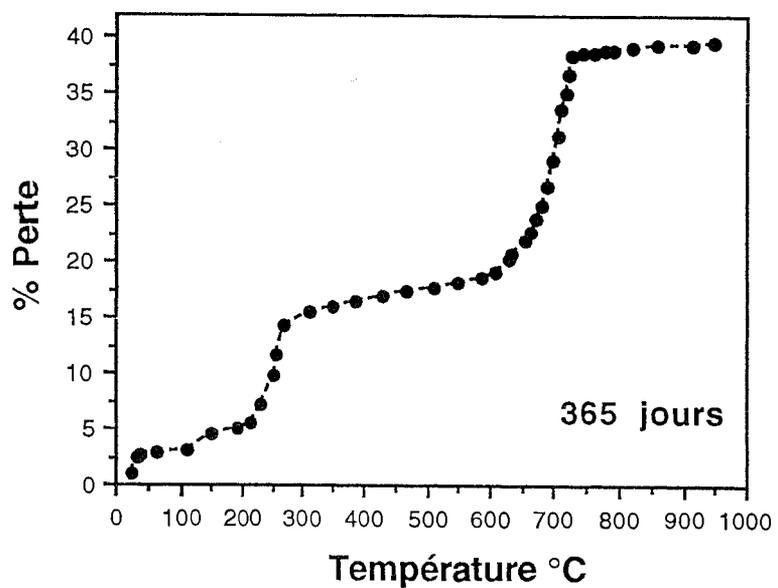
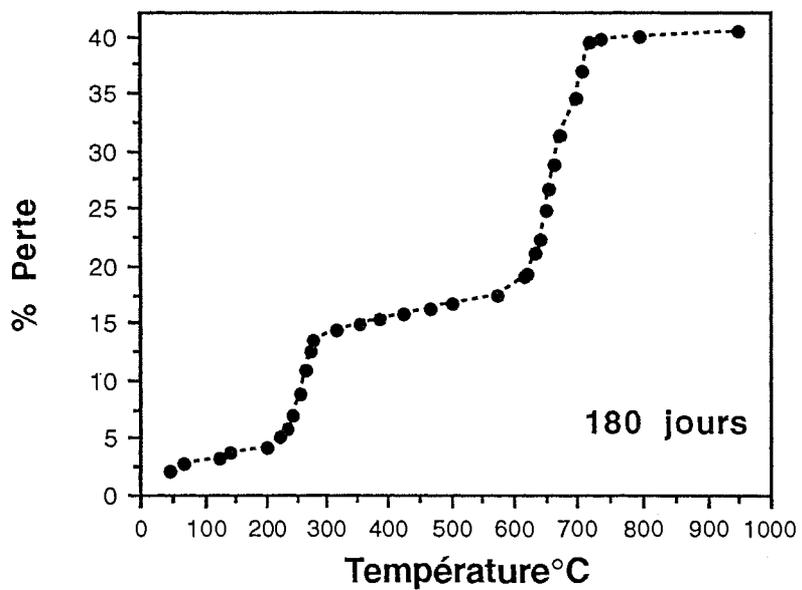
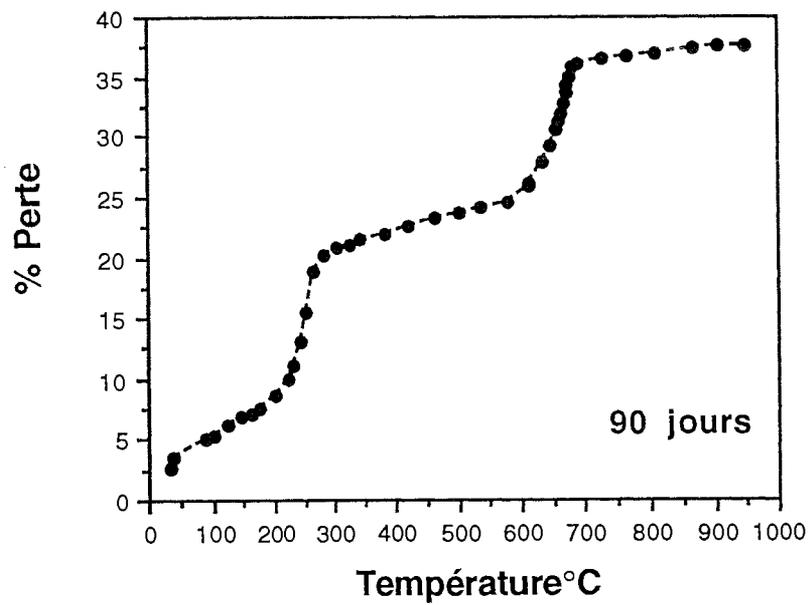


Figure 34 : Courbes ATG de C₃A de 90 à 365 jours d'hydratation

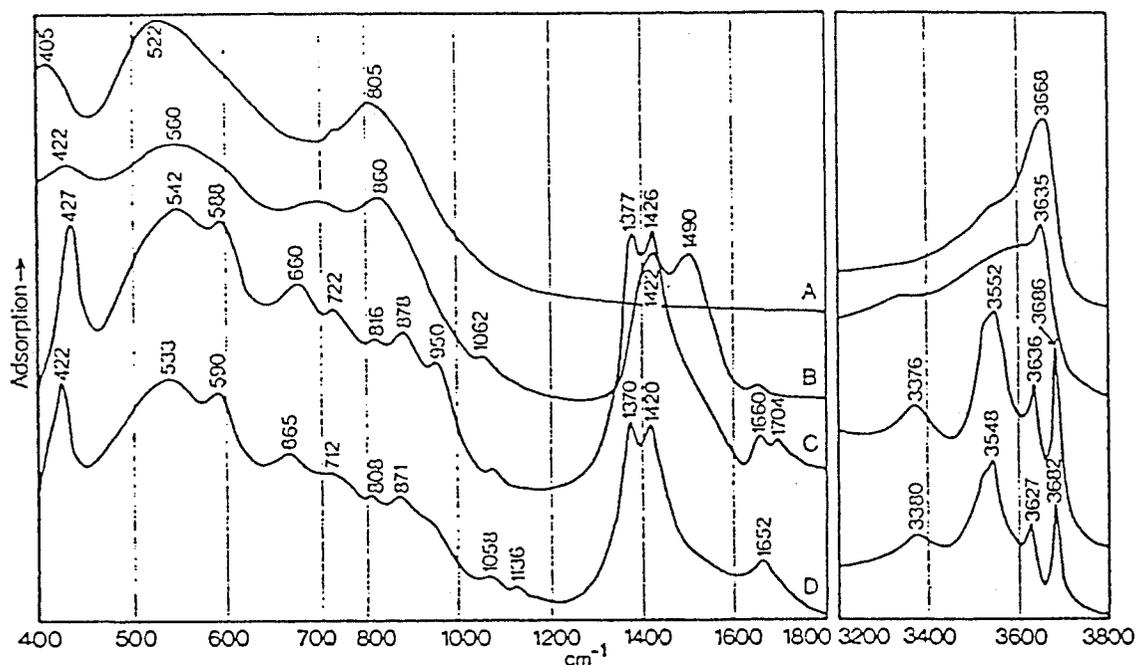


Figure 35 : Spectres infrarouge de A : C_3AH_6 , B : C_4AH_9 , C : C_4AH_{13} et D : C_4AH_{19} d'après HENNING O. (71, 72)

Le spectrogramme infrarouge nous permet de mettre en évidence la présence d'hydrate cubique et de monocarboaluminate de calcium hydraté, mais ne nous permet pas de distinguer l'hémicarboaluminate du $C_4A\bar{C}H_{11}$ tel qu'il est identifié par FISHER R. ET KUZEL H.J. (65) ; dans notre cas, l'analyse est délicate étant donné que nous avons un mélange de ces deux carbonates plus l'hydrate cubique.

Cette méthode analytique ne nous permet pas d'observer l'apparition, certes fugitive, des hydrates hexagonaux C_4AH_x ; par contre, elle confirme la cristallisation de $CaCO_3$, les vibrations de CO_3^{2-} tout comme $Al(OH)_3$.

6. Conclusion.

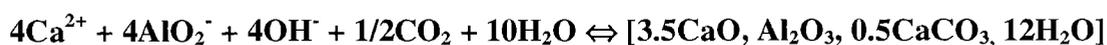
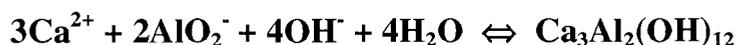
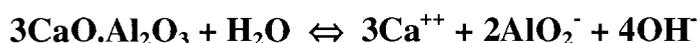
Comme il est mentionné dans la littérature, en présence de calcite l'hydratation de l'aluminate tricalcique conduit à la formation d'hydrate cubique C_3AH_6 et de monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$. La présence de ces deux phases cristallines a été démontrée par diffraction des rayons X, IR, DSC et ATG.

En l'absence de filler calcaire, l'échantillon passe par une étape intermédiaire : la formation de $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$; cet hémicarboaluminate est issu de l'action de CO_2 de l'air (ou celui contenu dans l'eau distillée) sur les hydrates de l'aluminate tricalcique. En présence de $CaCO_3$, ce carboaluminate ne fait qu'une apparition fugitive à 1 jour et en très faible quantité. Ce résultat corrobore les travaux récents de FISHER R. ET KUZEL H.J. (72) et ceux de OLLIVIER J.P. et al (9).

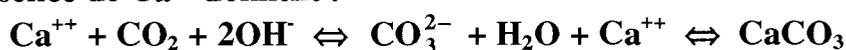
De plus, à 28 jours, dans $C_3A - 15\%C\bar{C}$ conservé toujours en milieu humide, l'hydrate cubique C_3AH_6 tend à disparaître au profit du monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$. Par conséquent, nous pouvons présumer que C_3AH_6 est un des produits intermédiaires servant à la formation de $C_4A\bar{C}H_{11}$.

De même, il est intéressant de noter qu'en milieu saturé en eau, il faut attendre 28 jours et ceci dans les deux mélanges, pour observer la présence de AH_3 , bayerite et de C_4AH_{19} qui était faiblement observé à 7 jours. Ceci est étonnant car l'aluminate hydraté tétracalcique est mentionné dans la littérature comme un des premiers produits se formant lors de l'hydratation de C_3A , de même que les premières phases cristallisées généralement citées sont les hydrates hexagonaux C_2AH_8 et C_4AH_{13} ; C_4AH_{13} devient C_4AH_{19} en milieu saturé en humidité.

En fait, dans ce milieu de conservation, C_3AH_6 , puis le monocarboaluminate calcique hydraté sont le siège d'une redissolution, conséquence de l'acidification du milieu par CO_2 . Les réactions sont les suivantes :



ces deux dernières réactions impliquent bien la neutralisation de AlO_2^- et OH^- qui en présence de Ca^{2+} donnent :



Il est donc possible de former, en réaction secondaire, des aluminates calcaïques hydratés et hexagonaux.

Comme dans le cas du silicate tricalcique en présence ou en l'absence de filler calcaire, le milieu saturé d'humidité et de gaz carbonique entraîne une carbonatation des échantillons (C_3AH_6 devient $C_4A\bar{C}0.5H_{12}$ ou $C_4A\bar{C}H_{11}$) et une baisse de pH conduisant à des modifications profondes dans les échantillons.

Après l'étude de l'influence du filler calcaire et du milieu de conservation sur l'hydratation des deux principaux constituants du ciment Portland étudiée nous nous sommes intéressés au comportement de ciments simplifiés ($C_3S + C_3A$) avec ou sans calcaire.

CHAPITRE 4

**REACTIVITE D'UN MELANGE
(C₃S + C₃A)
EN PRESENCE DE CaCO₃ ET CaSO₄**

I ETUDE DE L'HYDRATATION D'UN MELANGE (C₃S + C₃A) EN PRESENCE OU EN L'ABSENCE DE CALCAIRE EN MILIEU CONFINE

1. Elaboration des échantillons

Les synthèses du silicate tricalcique et de l'aluminate tricalcique ayant été maîtrisées, nous avons mélangé, à l'aide d'un TURBULA et pendant 1 heure, les deux matériaux élaborés au laboratoire dans un rapport massique $\frac{C_3S}{C_3A} = 6$ pour respecter le fait que dans un ciment Portland, C₃S est présent au titre de 50 à 70 % et que C₃A l'est au titre de 5 à 12 %. Dans un des deux mélanges, le filler calcaire fourni par les établissements PIKETTY a été ajouté à raison de 15 % de la masse totale.

Ces deux échantillons ont été hydratés dans un rapport E/C = 0,75 et placés dans une boîte de Pétri ; ils sont donc maintenus dans leur propre vapeur saturante.

Les échantillons ont été étudiés par les différentes techniques d'analyse déjà exploitées précédemment à 1, 3, 7, 28 et 90 jours.

2. Analyse des échantillons par DRX

L'analyse des différents mélanges montre qu'entre 1 et 7 jours les phases présentes sont la portlandite issue de la réaction d'hydratation de C₃S, de la calcite \overline{CC} pour le mélange C₃S-C₃A-15% \overline{CC} , du silicate tricalcique anhydre qui n'a pas réagi ainsi que de l'aluminate tricalcique C₃A.

Nous ne décelons pas les aluminates hydratés hexagonaux ou cubiques, voire le monocarboaluminate $C_4A\overline{CH}_{11}$ qui se forment habituellement lors de l'hydratation de C₃A comme nous l'avons vu. La figure 36 présente les diffractogrammes obtenus à 7 jours pour les deux mélanges, en comparaison de ceux que l'on doit obtenir d'après les fiches ASTM.

Dans le mélange contenant du filler, à partir de 28 jours, nous notons la cristallisation en faible quantité de $C_4A\overline{CH}_{11}$. L'aluminate tricalcique anhydre n'est plus que très faiblement décelé.

Dans le ciment simplifié sans carbonate de calcium, nous décelons aussi très faiblement $C_4A\overline{CH}_{11}$, ce qui est étonnant car on pourrait attendre $C_4A\overline{C}_{0,5}H_{12}$ comme dans le cas où C₃A était hydraté sans \overline{CC} . Nous en concluons que l'hémicarboaluminate ne doit pas être stable en présence de CH et/ou de C_xS_yH_z ; à 90 jours, ce monocarboaluminate n'est plus observé.

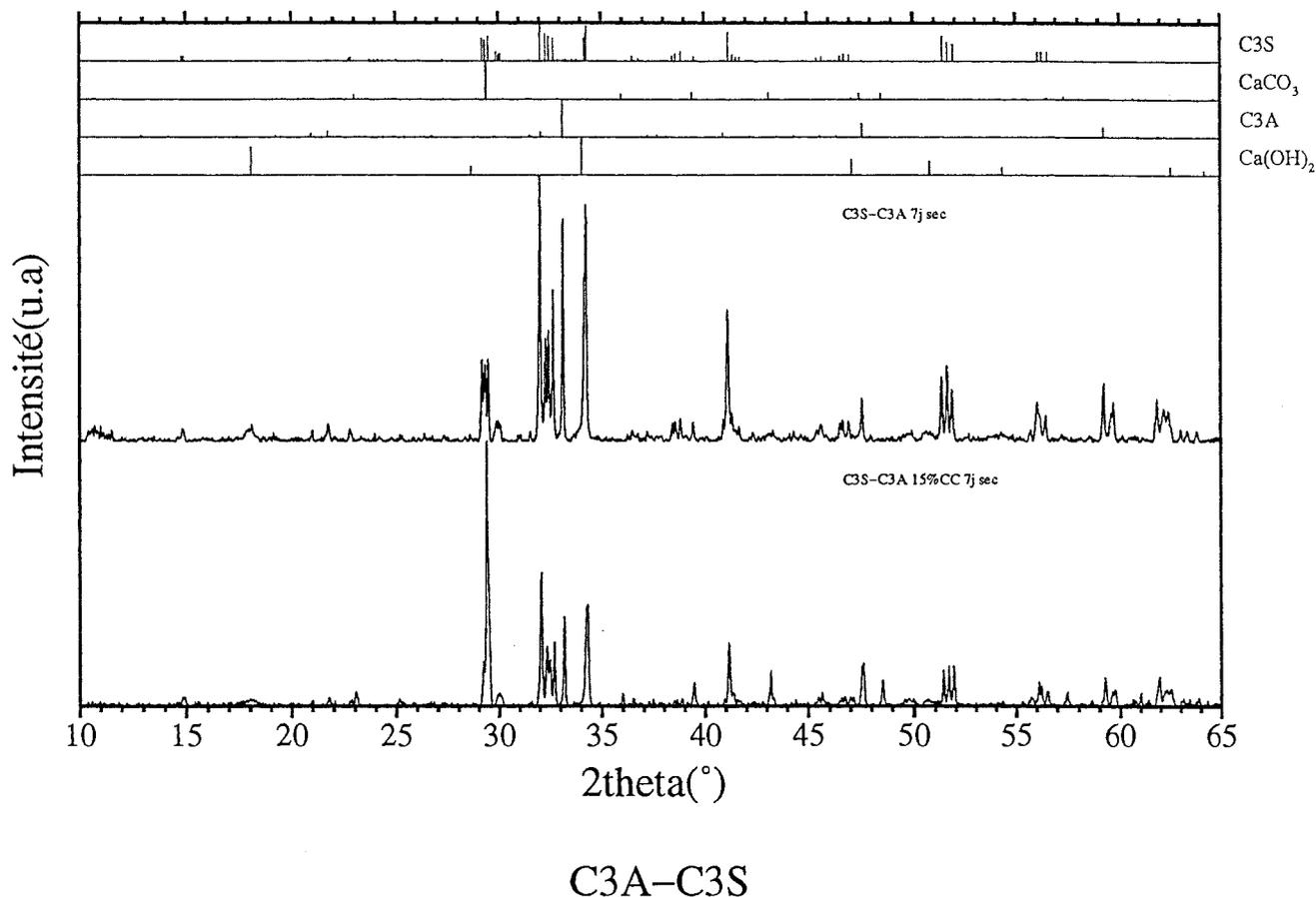


Figure 36 : Diffractogrammes des mélanges obtenus à 7 jours d'hydratation

L'aluminate tricalcique n'étant présent qu'en très faible quantité, on présume que C_3A participe à l'hydratation du système bien qu'il soit connu que la chaux hydratée présente doit le ralentir fortement selon COLLEPARDI M. et al (60) ; en effet ces auteurs indiquent que la chaux pourrait former une coquille bloquante autour des cristaux de C_3A ; mais cette coquille de CH ne peut pas empêcher les rayons X d'atteindre les cristaux de C_3A car, le coefficient d'absorption des rayons X de la chaux éteinte est si faible qu'il faudrait une coquille épaisse de 100 μm environ (avec la raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) pour que la portlandite arrête 99 % des rayons X émis par la source de diffraction.

Ainsi, la réaction la plus importante perçue par DRX, qui se déroule dans nos ciments simplifiés, concerne donc l'hydratation du silicate tricalcique avec la

formation de portlandite ; l'aluminate réagit aussi très rapidement mais les matériaux provenant de son hydrolyse sont amorphes, $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ mise à part. Il apparaît donc fort probable que l'aluminate, comme le carbonate, s'insère dans le gel que nous désignerons par $C_xS_yA_t\bar{C}_uH_z$.

3. Analyse par microscopie électronique à balayage

Dès le premier jour, l'ensemble des matériaux présente un gel nettement modifié par rapport aux précédents, confirmant l'hypothèse d'une composition $C_xS_yA_t\bar{C}_uH_z$; en effet, par rapport aux mélanges contenant les deux composés seuls, les morphologies de C_3S hydraté sous forme de filaments fins et bien définis, ou de C_3A avec les cubes de katoite ne sont pas observées.

La première constatation est donc que le mélange des deux principaux constituants du ciment Portland ne réagit pas de la même manière que ces constituants hydratés séparément. La photo n° 24 et l'analyse X correspondante montrent que le filler calcaire est bien un ajout de type II du fait de sa réaction chimique avec les C_3S et/ou C_3A ; nous y observons une nouvelle phase enrichie en aluminium et contenant également du silicium en faible quantité d'après l'image X. Il s'agit d'un sel riche en aluminate calcique hydraté qui a de grandes affinités chimiques pour $CaCO_3$. Comme le démontre la photo n° 25, les feuilletts sont particuliers avec des filaments aux extrémités et ils sont observés aussi dans le mélange sans carbonate de calcium.

A 3 jours, comme le présente la photo n° 26, le gel de silicoaluminate calcique hydraté obtenu est du même type.

Ce n'est qu'à partir de 7 jours d'hydratation de C_3S - C_3A -15% $\bar{C}\bar{C}$ que nous observons des plaquettes de monocarboaluminate $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ présentant un allongement selon une direction.

La portlandite, quant à elle, apparaît bien définie à partir de 28 jours.

C'est à ce même temps d'analyse que du carbonate de calcium de néoformation est détecté dans le ciment simplifié contenant du calcaire ; sans nul doute, le gaz carbonique de l'air a entraîné une baisse de pH permettant ainsi la transformation, assez minime dans ce cas, de $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ en $AH_3 + \bar{C}\bar{C}$ comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 3 précédent.

A 90 jours, nous observons toujours un gel modifié du type $C_xS_yA_tH_z$, des feuilletts à filaments assez rares, la corrosion de la calcite par ce gel et des plaquettes de monocarboaluminate calcique hydraté quand l'échantillon contient du filler.

PHOTO N°24 : Affinités chimiques $C_xS_yA_tH_z-$
 \overline{CC}
 ($C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$ 1 j MC)

← (x 1300)



23,1 μm

PHOTO N°25 : $C_xS_yA_t\overline{C}_uH_z$ et probablement C_4AH_x
 ($C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$ 1 j MC)

(x 6000) →



5 μm



12 μm

PHOTO N°26 : $C_xS_yA_tH_z$
 ($C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$ 3 j MC)

← (x 2500)

Ainsi, l'analyse par microscopie électronique nous a permis de voir une morphologie différente du silicate tricalcique hydraté lorsqu'il est en présence d'aluminate tricalcique avec ou sans filler.

De plus, l'hydratation de C_3A apparaît complètement modifiée, en corrélation avec les résultats obtenus par DRX ; en effet, hormis les feuillets composés à leurs extrémités de filaments observés de façon rare et très localisée, nous n'avons jamais observé d'hydrate cubique cristallisé. Par contre, avant 28 jours, nous observons $C_4A\bar{C}H_{11}$ que nous n'avons pas détecté aux rayons X. La conversion des hydrates carbosilicoaluminocalciques en monocarboaluminate est sans doute une réaction très rapide et ce phénomène peut s'expliquer par une évolution du gel vers des formes stables.

4. Analyse enthalpique différentielle des échantillons (DSC)

Nos échantillons dans les petits creusets d'aluminium pur (40 μ l) sont analysés par enthalpie différentielle de -100°C à $+600^\circ\text{C}$ de 1 à 90 jours.

Au cours des premiers jours, les deux mélanges présentent quatre réactions endothermiques bien distinctes et quelques réactions secondaires ; en effet à 3 jours par exemple, les courbes DSC révèlent 4 pics :

- ❖ un premier situé à $14,3^\circ\text{C}$ traduisant la transformation eau glace \leftrightarrow eau liquide,

- ❖ un second de forte intensité à 125°C correspondant à la déshydratation de $C_xS_yA_tH_z$ et celle de $C_4A\bar{C}H_{11}$ lorsqu'il est présent,

- ❖ les deux derniers pics accolés dont les maxima sont à $477,1-519,5^\circ\text{C}$ pour C_3S-C_3A hydraté seul et à $464,5-502,8^\circ\text{C}$ pour $C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$; ils correspondent, pour celui situé vers 470°C aux probables affinités chimiques $C_xS_yA_tH_z-\bar{C}\bar{C}$ et pour l'autre, aux alentours de 500°C , à la transformation de la portlandite en chaux vive.

En plus de ces 4 pics qui se distinguent nettement sur les courbes DSC, il apparaît un signal de très faible ampleur à 300°C . Il pourrait traduire la perte de molécules d'eau de AH_3 ou des hydrates non décelés par DRX.

En outre, sur l'analyse enthalpique différentielle de $C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ nous observons un pic très faible à $171,4^\circ\text{C}$ montrant ainsi que le monocarboaluminate calcique est présent dans ce mélange.

A 7 jours, la bande attribuée à AH_3 ou aux hydrates n'est plus décelée dans les deux échantillons. Par contre, nous confirmons la présence de $C_4A\bar{C}H_{11}$; le pic situé vers 160°C correspond à la perte de quelques molécules d' H_2O de ce composé. Cette réaction apparaît dans les deux mélanges, en accord avec les

résultats obtenus par DRX. Il y a donc une faible carbonatation qui doit être imputable aux prélèvements successifs.

Le monocarboaluminate est plus conséquent dans le mélange contenant du filler calcaire, car un second pic représentant la déshydratation de $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ est observé à $232,5^\circ\text{C}$.

Ces différents phénomènes se poursuivent à 28 et 90 jours. Le pic endothermique attribué à la déshydratation de CH étant seulement élargi à sa base du côté des températures plus faibles, le signal correspondant aux affinités $C_xS_yA_tH_z$ -CH se différencie moins de la déshydratation de la portlandite.

L'échantillon contenant initialement du carbonate de calcium contient plus de monocarboaluminate ; le pic situé vers 120°C montre un maximum à $116,7^\circ\text{C}$ et une inflexion à 125°C ; les déshydratations de $C_xS_yA_tH_z$ et de $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ se distinguent.

Une faible bande apparaît à 300°C et pourrait être AH_3 amorphe.

Nous constatons donc que la réaction primordiale qui se manifeste dans nos ciments simplifiés ($C_3S + C_3A$, hydratés) avec ou sans filler calcaire concerne la réaction d'hydratation du silicate tricalcique, c'est-à-dire que nous formons un gel hydraté et de la portlandite.

Nous observons seulement de faibles quantités de monocarboaluminate $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ confirmant ainsi que la portlandite CH ou le silicate calcique hydraté modifie l'hydratation de l'aluminate tricalcique ; comme celui-ci réagit, il participe certainement à la constitution des hydrates amorphes aux rayons X.

De cette manière, l'analyse par enthalpie différentielle confirme tout à fait les résultats obtenus par DRX et MEB.

Afin de compléter cette étude sur des ciments simplifiés, nous avons réalisé des analyses par thermogravimétrie.

5. Analyse thermogravimétrique des échantillons

Cette méthode permet l'étude de la perte de masse de l'échantillon en fonction de la température sous un gaz inerte N_2 à raison de $24^\circ\text{C} / \text{h}$.

L'analyse des deux mélanges de 1 à 28 jours nous fournit des résultats identiques à ceux obtenus à la DSC en ce qui concerne la perte des z molécules d'eau de $C_xS_yA_tH_z$ ou de la portlandite CH.

Par cette méthode nous ne décelons pas la présence de monocarboaluminate $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ ou d'aluminate calcique hydraté, qu'il soit cubique ou hexagonal.

Par contre, comme nous pouvons monter plus haut en température (jusqu'à 950°C), cette technique d'analyse montre que les échantillons sont carbonatés puisque le mélange C₃S-C₃A hydraté présente une perte de masse non négligeable due à la décarbonation de CaCO₃ (à 90 jours : 0,67 %).

6. Analyse des échantillons par spectrométrie infrarouge

A 28 jours de réaction, les deux mélanges ont été pastillés dans une matrice de KBr à raison de 1 % puis analysés par transmission par le spectromètre.

Il y a bien une carbonatation des échantillons résultant de leur conservation, et l'hydratation de C₃A est bien particulière en présence de C₃S, car les bandes affectées aux aluminates ne sont que très faiblement décelées.

7. Conclusion

L'action d'un filler calcaire en milieu confiné a été étudiée sur des ciments simplifiés (C₃S+C₃A) par le biais de plusieurs techniques d'analyse (DSC, MEB, DRX, ATG et IR).

De cette investigation, il ressort que l'hydratation de tels mélanges conduit à la formation de silicate calcique hydraté contenant des aluminates et carbonates, d'où la notation C_xS_yA_tC_uH_z de ce gel. Cette hydrolyse aboutit à la formation sous forme cristallisée de portlandite et en très faible quantité de monocarboaluminate calcique hydraté. En outre, dans ces ciments simplifiés, l'hydratation de l'aluminate tricalcique est orientée différemment du fait de la formation de portlandite ou de C_xS_yA_tC_uH_z provenant de l'hydrolyse de C₃S. Il y a probablement réprécipitation de AH₃ de C₄A \bar{C} H₁₁ dans le temps.

II ETUDE DE L'HYDRATATION D'UN MELANGE C₃S+C₃A EN PRESENCE OU EN L'ABSENCE D'UN FILLER CALCAIRE CONSERVE EN MILIEU SATURE D'HUMIDITE

1. Elaboration des échantillons

Les deux mélanges ont été préparés exactement dans les mêmes conditions que précédemment, hydratés dans un rapport E/C = 0,75 et placés dans l'enceinte saturée en humidité à température et atmosphère ambiantes.

Ces ciments simplifiés ont été analysés par différentes techniques d'analyse déjà mises en oeuvre de 1 à 180 jours.

2. Analyse par DRX des échantillons

L'analyse des différents mélanges montre qu'entre 1 et 7 jours, les phases présentes sont la portlandite CH, la calcite \overline{CC} , avec un taux moins important dans le mélange qui n'en contient pas initialement, le silicate tricalcique anhydre qui n'a pas réagi ainsi que l'aluminate tricalcique C_3A .

Comme précédemment par diffraction des rayons X (DRX), les hydrates hexagonaux ou cubiques, voire le monocarboaluminate $C_4A\overline{CH}_{11}$ qui se forment habituellement lors de l'hydratation de C_3A (comme nous avons pu le décrire dans le chapitre 3) ne sont pas décelés.

De plus, nous ne décelons plus la présence de C_3A anhydre à partir de 3 jours d'hydratation, confirmant ainsi sa réactivité. Ce fait avait été observé dans les mêmes échantillons placés en milieu confiné mais plus tard (à partir de 28 jours pour C_3S+C_3A , de 90 jours pour $C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$). Comme précédemment (§ I), nous subodorons que l'hydrolyse de C_3A n'est pas "bloquée" mais que la présence de portlandite et/ou de $C_xS_yA_tH_z$ la ralentit fortement.

A 28 jours, dans l'échantillon C_3S-C_3A hydraté, nous notons la cristallisation en faible quantité de $C_4A\overline{CH}_{11}$. Le composé majoritairement présent est la portlandite puis la calcite et encore le silicate tricalcique anhydre en faible quantité.

Dans le mélange $C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$, nous faisons les mêmes observations, sinon que la portlandite est minoritaire par rapport à la calcite.

A 90 jours, les deux mélanges sont constitués des mêmes phases et il ne reste plus de silicate tricalcique anhydre ; le milieu "humide" favorise donc l'hydratation complète de C_3S .

La carbonatation des échantillons se poursuit puisqu'à 180 jours ; la phase prépondérante devient $CaCO_3$.

Nous constatons donc, comme dans le cas où les composés ont été hydratés séparément, que l'atmosphère naturelle saturée en humidité permet une hydratation complète des matériaux et engendre une carbonatation des échantillons.

3. Analyse par le microscope électronique à balayage

A 1 jour, l'ensemble des échantillons a un aspect amorphe ; nous observons, comme en milieu confiné, un silicate calcique hydraté modifié contenant probablement des aluminates, noté $C_xS_yA_tH_z$.

En outre, dans le mélange $C_3S-C_3A-\overline{CC}$, nous observons la corrosion de la calcite. La composition du gel serait alors $C_xS_yA_t\overline{C}_uH_z$; nous distinguons seulement quelques plaquettes sans aucune forme particulière qui seraient de la portlandite plutôt qu'un aluminat calcique hydraté voire carbonaté, car une analyse élémentaire montre que ces plaquettes sont très pauvres en aluminium.

A 3 jours, l'ensemble est encore confus, mais nous distinguons bien des feuillettes de $Ca(OH)_2$; quant au gel, il prend un aspect granuleux (il y a beaucoup moins de filaments que dans le cas de C_3S seul hydraté).

Près d'un cristal de $CaCO_3$, il y a formation de $C_4A\overline{CH}_{11}$, ce qui n'est pas étonnant, car il s'agit d'un endroit privilégié riche en ions CO_3^{2-} .

A 7 jours, nous retrouvons un aspect plus massif de $C_xS_yA_tH_z$ dans les deux mélanges, avec quelques plaquettes en plus des filaments trapus. Il pourrait s'agir de monocarboaluminate. L'analyse élémentaire ne peut pas nous le confirmer du fait de leur relief.

$C_xS_yA_tH_z$ étant composé de fibres plus courtes et plus denses, ce silicoaluminate hydraté a sûrement incorporé des carbonates. Il n'est donc pas étonnant d'observer la présence de monocarboaluminate.

De plus, nous constatons un fait déjà noté dans les échantillons contenant le silicate tricalcique placé en milieu humide à partir de 3 jours, placé en milieu "sec" à partir de 180 jours; il s'agit de la carbonatation des échantillons. A 7 jours, $C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$ comporte quelques rosaces de carbonate de calcium de néoformation (photo n°27).

A 28 jours, dans ce mélange, nous observons toujours ces rosaces mais aussi le monocarboaluminate de calcium hydraté. La photo n° 28 montre à quel point ces plaquettes sont fines puisque nous en distinguons une par transparence; elles sont bien de type hexagonal avec un allongement selon un axe, \vec{a} d'après FISCHER R. ET KUZEL H.J. (72). Elles sont mêlées au gel $C_xS_yA_tH_z$. $C_4A\overline{CH}_{11}$ se distingue également dans le mélange ne contenant pas de calcite.

A 90 et 180 jours, les échantillons présentent une carbonatation intense. Quelques rares plages détaillant $C_xS_yA_tH_z$ et $C_4A\overline{CH}_{11}$ sont observées.

Donc, l'analyse par microscopie électronique à balayage nous a permis de confirmer les résultats obtenus en milieu confiné. Le monocarboaluminate calcique hydraté est observé plus tôt du fait d'une carbonatation des échantillons. En effet, l'atmosphère humide naturelle a dans ce cas les mêmes conséquences que dans le cas où les constituants de ces ciments simplifiés ont été hydratés seuls. La présence

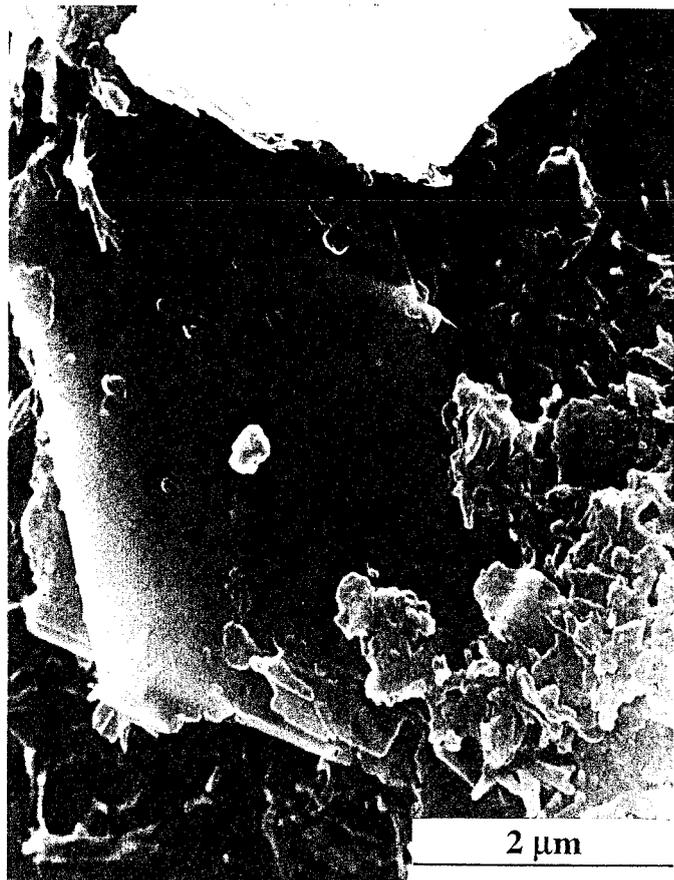


PHOTO N°27 : Carbonatation de l'échantillon
($C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$ 7 j MH)

(x 6000)

PHOTO N°28 : Plaquette hexagonale allongée
selon \bar{a} (65) : $C_4A\overline{CH}_{11}$
($C_3S-C_3A-15\% \overline{CC}$ 28 j MH)

(x 15000)



de portlandite ou de $C_xS_yA_tH_z$ modifie l'hydrolyse de l'aluminate tricalcique. Nous n'avons jamais observé d'aluminates calciques hydratés qu'ils soient cubiques ou hexagonaux. La conversion de $C_4A\bar{C}H_{11}$ en AH_3 et $C\bar{C}$ n'est pas observée également.

4. Analyse des échantillons par DSC

L'analyse enthalpique différentielle des échantillons montre que, de 1 à 28 jours, le milieu de conservation n'a quasiment aucune répercussion sur les courbes DSC obtenues. En effet, les mêmes observations sont établies.

A partir de 90 jours d'hydratation, nous constatons que les échantillons sont carbonatés, confirmant ainsi les résultats obtenus par DRX. En effet, le pic attribué à la déshydratation de la portlandite est légèrement moins important.

A 180 jours, nous ne pouvons pas établir de comparaison entre les deux milieux de conservation. En milieu humide, les courbes DSC démontrent la présence de $C_xS_yA_tH_z$, d'eau en excès, de monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$ avec un taux de présence plus important dans le mélange contenant $C\bar{C}$, de portlandite et enfin de AH_3 ou d'aluminates calciques hydratés, non décelés par diffraction des rayons X, entre 250 et 380°C.

Suite aux résultats obtenus avec l'aluminate tricalcique placé en milieu humide, nous pensons à la présence de AH_3 . Les échantillons soumis à l'atmosphère naturelle, subissent une carbonatation. Il est donc vraisemblable d'observer la conversion de $C_4A\bar{C}H_{11}$ en AH_3 et $C\bar{C}$.

5. Analyse des échantillons par thermogravimétrie et IR

150 mg de nos échantillons ont été placés dans une nacelle en or au siège d'un courant gazeux inerte et analysés de 125°C à 950°C à raison de 24°C/h par thermogravimétrie.

L'analyse ATG, comme IR, nous permet de confirmer une carbonatation des échantillons ; à 180 jours, C_3S - C_3A accuse une perte en masse de 6,56% due à la dissociation de $CaCO_3$ et les vibrations attribuées aux carbonates sont présentes ; cependant, ces méthodes analytiques ne nous permettent pas d'observer $C_4A\bar{C}H_{11}$ ou des aluminates calciques hydratés.

Le milieu humide naturel provoque donc une carbonatation assez rapide des échantillons, ce qui fait que $C_4A\bar{C}H_{11}$ est observé aux brèves échéances d'hydratation, concurremment au gel $C_xS_yA_t\bar{C}_uH_z$.

III. HYDRATATION D'UN MELANGE ($C_3S + C_3A$) EN PRESENCE DE SULFATES ET DE CARBONATES DE CALCIUM

1. Elaboration des échantillons

Le silicate et l'aluminate tricalcique, synthétisés au laboratoire, ont été additionnés de carbonate de calcium et de sulfate de calcium anhydre.

Ce mélange, homogénéisé pendant une heure à l'aide d'un Turbula, a la composition suivante :

C_3S 68,57%

C_3A 11,43%

$C\bar{C}$ 15,00%

$C\bar{S}$ 5,00%

Cette composition respecte le rapport $\frac{C_3S}{C_3A}$ utilisé précédemment dans les échantillons sans sulfate ; l'anhydrite micronisée est issue du gisement de Faulquemont.

Nous avons hydraté deux mélanges identiques de cette composition dans un rapport E/C = 0,75. L'un d'eux a été placé dans une enceinte saturée en humidité et le second à l'abri du dioxyde de carbone atmosphérique ainsi que de l'humidité ambiante.

2. Analyse des échantillons par diffraction du rayon X

Le diagramme de diffraction des rayons X montre, dès le premier jour, la disparition de C_3A et de $C\bar{S}$; la présence d'aluminates calciques hydratés hexagonaux ou cubiques n'est pas détectée.

En milieu "humide", l'analyse montre que l'anhydrite a réagi avec l'aluminate tricalcique pour former un sulfoaluminate calcique, l'ettringite, de

formule chimique $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ soit en notation cimentière $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$.

L'échantillon placé en milieu confiné n'est constitué d'aucun produit de réaction contenant des aluminates. L'aluminate tricalcique a réagi pour former des produits amorphes.

Le silicate tricalcique, quant à lui, n'est pas complètement hydraté ; certes, il y a formation de cristaux de portlandite, mais nous décelons encore la présence de C_3S anhydre (figure 37).

Après 3 jours d'hydratation, apparaissent, en très faible quantité, les carboaluminates calciques hydratés, l'hémicarboaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_{0,5}\text{H}_{12}$ en milieu confiné et le monocarboaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ en milieu saturé d'eau, en accord avec les observations de KLEMM W.A. et al (14) et de VERNET C. (81).

La stoechiométrie de la réaction de formation d'ettringite selon :



fait ressortir que notre échantillon contient un excès (1,143 g) d'aluminate tricalcique susceptible de réagir avec le carbonate de calcium afin de former un carboaluminate calcique hydraté ; toutefois, il est noté ici le retard quant à sa cristallisation.

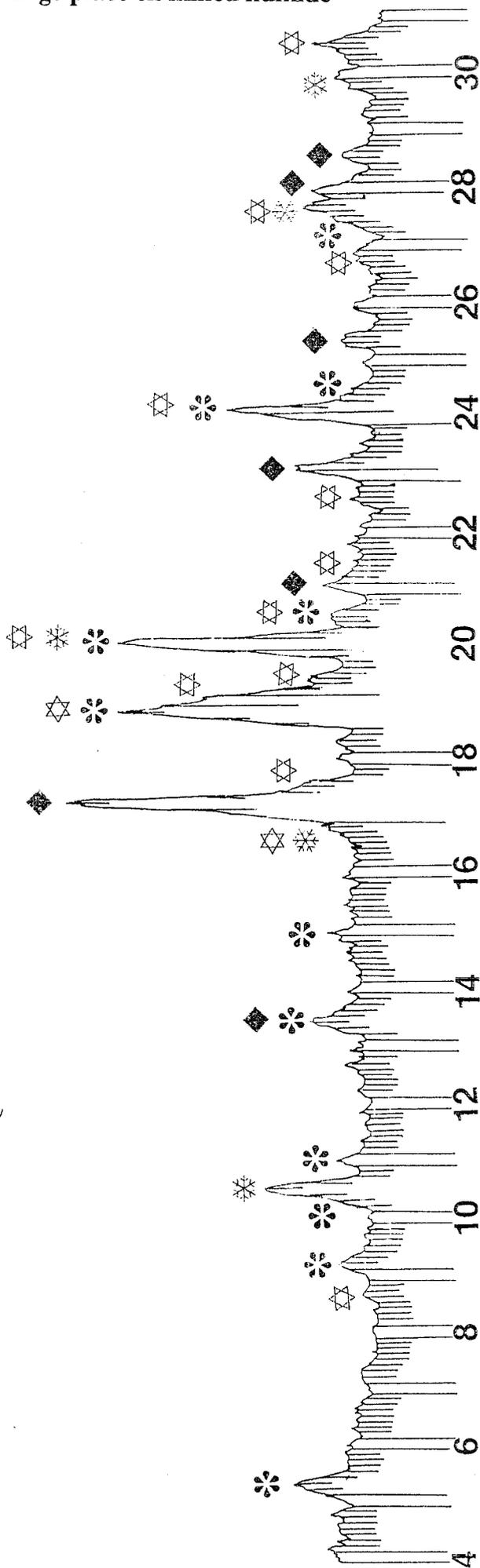
A 7 jours, les diffractogrammes de rayons X des deux mélanges sont identiques et comportent les phases suivantes : ettringite ($\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), monocarboaluminate ($\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$), portlandite CH et calcite $\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}$.

A partir de 28 jours, la différence de conservation de nos échantillons se fait ressentir ; la phase prépondérante en milieu confiné est la portlandite issue de l'hydratation de C_3S , alors qu'en milieu riche en humidité et CO_2 , il s'agit de $\bar{\text{C}}\bar{\text{C}}$. Ceci se conçoit par la succession de deux phénomènes importants :

- ❖ la réaction d'hydratation du silicate tricalcique, qui se poursuit dans le temps, aboutit à la formation plus grande de chaux éteinte ;
- ❖ l'atmosphère saturée en humidité et en CO_2 provoque une carbonatation du mélange.

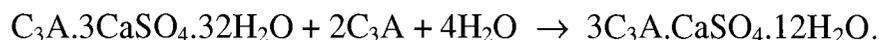
A partir de 90 jours d'hydratation, le monocarboaluminate et l'ettringite apparaissent très minoritaires par rapport à la calcite dans le milieu riche en humidité naturelle, mais sont toujours nettement visibles.

- ◆ CALCITE
- * ETTRINGITE
- ✱ PORTLANDITE
- ☆ SILICATE TRICALCIQUE



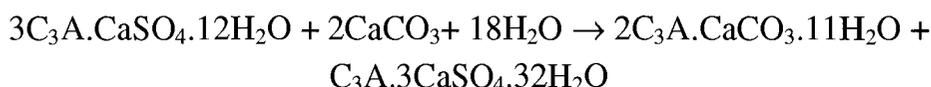
$\theta^\circ \text{Co} (\text{K}\alpha \lambda = 1,7889 \text{ \AA})$

Contrairement aux résultats obtenus par plusieurs auteurs (2,3), nous n'observons pas la présence de monosulfoaluminate de calcium hydraté, phase AFm qui serait issue de la conversion d'ettringite en $C_4A\bar{S}H_{12}$ selon :



Pourtant, RAMACHANDRAN V.S. et al (2,3) affirment que la réaction entre C_3A et le gypse pour former l'ettringite est accélérée par le carbonate de calcium et que ce même carbonate facilite la conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate.

KLEMM W.A. ET ADAM L.D. (14) suggèrent eux que la réaction prévisible, d'après les données thermodynamiques de ZHANG F., ZHOU Z. ET LOU Z. (15), dans un ciment Portland de type II ou V (avec ajout de CC) est la suivante :



Du fait de leur morphologie différente, ces phases devraient être observables par microscopie électronique à balayage.

3. Analyse des échantillons par microscopie électronique à balayage

Dès le premier jour d'hydratation, nous observons par microscopie électronique, et quel que soit le milieu de conservation, un gel "CSH" d'aspect très largement modifié par rapport à celui obtenu avec C_3S seul ; la présence d'aluminate, de carbonate ou de sulfates calciques est donc probable dans le gel qui a une formule chimique du type $C_xS_yA_tH_z$ d'où les ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-} ne sont pas exclus. A côté des "oursins" de silicoaluminate calcique hydraté, apparaissent de grands filaments et parfois de petites aiguilles de trisulfoaluminate de calcium hydraté : $C_6A\bar{S}_3H_{32}$.

En outre, de nombreuses plaquettes hexagonales, qui doivent correspondre à de la portlandite (photo n°29) en accord avec la DRX, sont observées.

Le filler calcaire, quant à lui, a bien subi la réactivité du milieu, car nous avons noté, aux différents temps d'hydratation, des cristaux de calcite corrodés par le gel $C_xS_yA_tH_z$ (photo n°30), ce qui nous amène à la conclusion suivante :

- il y a bien formation de deux sels cristallisés (ettringite et portlandite) et d'un gel complexe $C_xS_yA_tH_z$ contenant SO_4^{2-} et CO_3^{2-} , à partir duquel on peut aussi constater la formation de cristaux qui pourraient être des sels mixtes

engageant aluminates, silicates, sulfates et carbonates. Ces résultats peuvent être corrélés à ceux de POELLMAN H. et al (82). Ces auteurs indiquent que des ettringites mixtes peuvent se former grâce à la substitution des sulfates par les ions carbonate et hydroxyde. Dix variétés différentes de ces espèces mixtes ont été trouvées dans cette étude.

Un exemple important de ce type de composé chimique est la thaumasite $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] (\text{CO}_3) (\text{SO}_4) : \text{C}_3\text{S}\bar{\text{S}}\bar{\text{C}}\text{H}_{15}$. Des études cristallographiques ont été établies (83,84) ; elles montrent que thaumasite et ettringite ne sont pas complètement miscibles ; des solutions solides limitées existeraient.

Soupçonnée à 3 jours dans l'échantillon placé dans l'enceinte saturée en humidité, la calcite de néoformation sous forme d'une multitude de rosaces, est bien présente à 7 (Photo n° 31) et 28 jours (Photo n°32).

A 7 jours, en milieu confiné, les interactions $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} - \text{C}\bar{\text{C}}$ et $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32} - \text{CH}$ existent toujours. L'ettringite filamenteuse est:

- ❖ soit issue du gel $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z$,
- ❖ soit parcourt les cristaux de calcite ou les feuilletts de portlandite.

Nous remarquons qu'après 28 jours d'hydratation il y a une évolution de l'ettringite "filamenteuse" en ettringite aciculaire de section hexagonale.

Plus tard, à 90 jours et dans les deux échantillons, nous observons de la portlandite, de la calcite, de l'ettringite filamenteuse et aciculaire. Les différentes affinités du trisulfoaluminate de calcium hydraté avec CH, $\text{C}\bar{\text{C}}$ ou $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z$ ont encore été observées, comme nous le voyons sur les photos n° 33 et n° 34.

A 180 jours, les différentes prises de vue confirment les résultats obtenus par diffraction des rayons X ; l'ettringite est difficilement observée. En outre, sous atmosphère naturelle, le mélange présente un faciès particulier (photo n°35) dû à la carbonatation du mélange ; la seule phase cristallisée observée aux rayons X est le carbonate de calcium.



PHOTO N°29 : Affinités chimiques $C_xS_yA_tH_z-$
 $C_6A\bar{S}_3H_{32}$
 ($C_3S-C_3A-15\% C\bar{C}-5\% C\bar{S}$ 1 j MC)

(x 2200)

PHOTO N°30 : Affinités chimiques $C_6A\bar{S}_3H_{32}-C\bar{C}$
 ($C_3S-C_3A-15\% C\bar{C}-5\% C\bar{S}$ 3 j MH)

(x 4000)



7,5 μm



PHOTO N°31 : Affinités chimiques $C_6\overline{A}\overline{S}_3H_{32}$
 $\overline{C}\overline{C}$
 ($C_3S-C_3A-15\%\overline{C}\overline{C}-5\%\overline{C}\overline{S}$ 28 j MH)

(x 6000)

PHOTO N°32 : Affinités chimiques $C_6\overline{A}\overline{S}_3H_{32}-\overline{C}\overline{C}$
 ($C_3S-C_3A-15\%\overline{C}\overline{C}-5\%\overline{C}\overline{S}$ 28 j MH)

(x 20000)

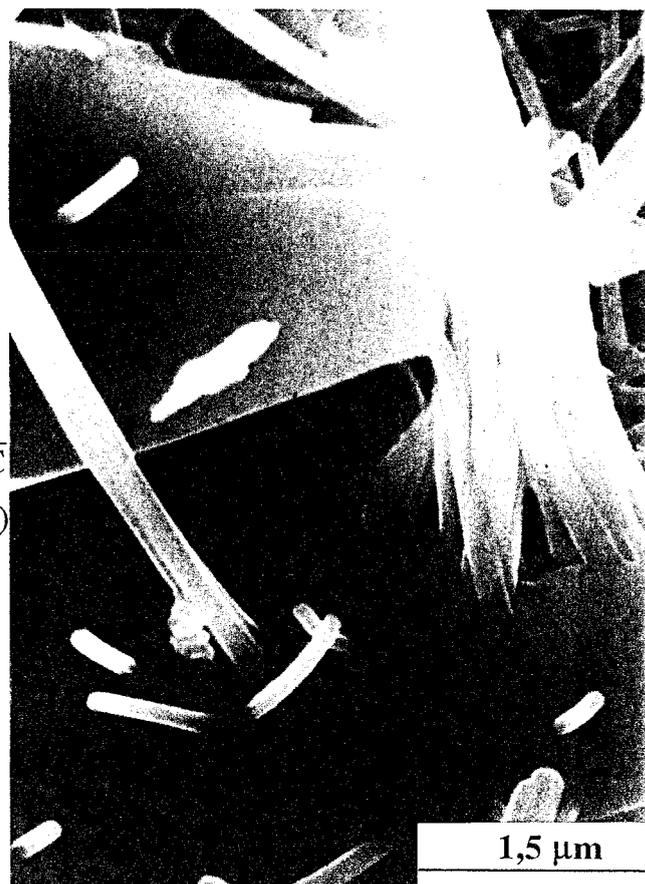




PHOTO N°33 : Affinités chimiques $C_xS_yA_iH_z-$
 $C_6A\bar{S}_3H_{32}$
 ($C_3S-C_3A-15\% C\bar{C}-5\% C\bar{S}$ 90 j MH)

← (x 2200)

PHOTO N°34 : Complexe $C_6A\bar{S}_3H_{32}-CH$
 ($C_3S-C_3A-15\% C\bar{C}-5\% C\bar{S}$ 90 j MH)

(x 6000) →



PHOTO N°35 : Carbonatation
 ($C_3S-C_3A-15\% C\bar{C}-5\% C\bar{S}$ 180 j MH)

← (x 3000)

En conclusion, l'analyse par microscopie électronique à balayage nous permet d'observer les différentes phases identifiées par DRX, sauf la phase AluminoFerrite monosubstituée (AFm) qu'est le monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$. Dans nos échantillons, l'ettringite apparaît "filamenteuse" aux premiers jours pour devenir aciculaire à partir de 28 jours.

En outre, cette technique d'analyse nous a permis d'observer des affinités chimiques entre l'ettringite, la calcite et le gel $C_xS_yA_tH_z$. Donc, nous avons observé des ettringites mixtes constituées soit d'anions CO_3^{2-} , soit OH^- , soit des cations Si^{4+} . Afin d'élargir nos résultats, nous avons étudié l'effet du milieu de conservation sur notre mélange $C_3S-C_3A-15\% C\bar{C}-5\% C\bar{S}$ par analyse enthalpique différentielle (DSC).

4. Analyse des échantillons par enthalpie différentielle DSC

Les échantillons ont été analysés à 1, 3, 7, 28, 90 et 200 jours.

A 1 jour d'hydratation, les deux échantillons présentent la même courbe DSC qui fait état de 7 pics endothermiques :

- ❖ le premier se situe à $14,8^\circ C$ ($13,7^\circ C$ en milieu humide (MH)) ; il traduit la transformation de l'eau quasi pure sous forme de glace en eau liquide.

- ❖ le second, élargi à la base du côté des faibles températures, et du reste le plus important, traduit plusieurs réactions vers $128^\circ C$ (les déshydratations de $C_xS_yA_tH_z$ et celle de l'ettringite) ; cette dernière phase est caractérisée par son pic endothermique principal qui débute vers $50^\circ C$ et atteint son maximum vers $125-130^\circ C$ dans les pâtes de ciment (84-90) ; à partir de 28 jours, ce second pic se dédoublera du fait de la réorganisation du gel.

- ❖ les troisième et cinquième pics qui se situent à $216,1^\circ C$ (en milieu confiné MC) - $198,5^\circ C$ (MH) et $311,7^\circ C$ (MC) - $290^\circ C$ (MH) montrent que la déshydratation de l'ettringite se poursuit.

En effet, RAMACHANDRAN V.S. et al. attirent l'attention sur deux pics endothermiques secondaires dont les maxima se situent vers $280^\circ C$ et $370^\circ C$. PAPAYANNAKIS S.(90) observe ces deux pics secondaires vers $230^\circ C$ et $320^\circ C$ par la méthode du creuset semi-étanche. Nous supposons donc que ces pics traduisent l'évaporation des dernières molécules d'eau qui constituaient $C_6A\bar{S}_3H_{32}$.

- ❖ entre 250 et $375^\circ C$ nous observons une bande large, elle présente à 1 jour deux maxima ; ces quatrième et sixième réactions endothermiques qui se déroulent

à 251,7°C et 366,7°C en milieu confiné et à 231°C et 364,8°C en enceinte saturée en humidité sont de très faible ampleur et coïncident avec les différentes pertes d'eau de AH₃ amorphe (bayerite ou gibbsite) ; le gel se déshydraterait donc en plusieurs étapes

❖ le dernier pic endothermique dont le maximum se situe à 542,7°C (MC) et 507,6°C (MH) explique deux réactions ; la plus importante concerne la transformation de la chaux éteinte en chaux vive (la portlandite étant issue de la réaction d'hydratation du silicate tricalcique) ; la seconde concerne AH₃ qui finit de perdre ses dernières molécules d'eau.

Les affinités chimiques C_xS_yA_tH_z-CH, où SO₄²⁻ et CO₃²⁻ peuvent y jouer un rôle, sont mises en évidence par cette technique d'analyse, car les bandes sont très larges.

A 3 jours d'hydratation, les courbes obtenues sont légèrement différentes ; les principales réactions sont les déshydratations de C_xS_yA_tH_z, de C₆A \bar{S} ₃H₃₂ et de CH. Les affinités chimiques C_xS_yA_tH_z-CH sont toujours mises en évidence par cette technique d'analyse.

Les deux seules différences sont :

❖ la disparition du pic situé à 251,7°C (MC) - 231°C (MH) attribué aux déshydratations de AH₃ ou de C₆A \bar{S} ₃H₃₂

❖ l'apparition d'un pic de faible intensité situé à 185,7°C (MC) - 186,9°C (MH) en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X ; en effet, nous détectons dans l'échantillon conservé à l'abri de l'humidité ambiante et du CO₂ atmosphérique, l'hémicarboaluminate C₄A \bar{C} _{0,5}H₁₂ et en milieu naturel C₄A \bar{C} H₁₁. Cette nouvelle réaction endothermique traduit donc la perte de x molécules d'eau de ces carboaluminates.

L'étude des mélanges d'aluminates tricalciques avec ou sans calcaire a montré que la déshydratation de ces phases AFm débute vers 55°C pour l'hémicarboaluminate et vers 120°C pour le monocarboaluminate.

La variation de la valeur du maximum du pic endothermique change avec le taux de cette phase et les techniques expérimentales ; plusieurs auteurs l'ont démontré (74-76) et nous rencontrons les mêmes difficultés.

A 7 jours, en milieu confiné, les deux pics, bien distincts, qui traduisaient les déshydratations de l'hémicarboaluminate et de l'ettringite (pic secondaire) à respectivement 185,7°C et 203,1°C, sont confondus. Un agrandissement de cette partie de courbe DSC montre un ensemble de 3 réactions endothermiques à

173,9°C - 187,1°C - 204,2°C. Les deux dernières réactions sont connues ; quant à celle intervenant à 173,9°C, elle est difficile à expliquer pour le moment. Le changement observé est peut-être dû à la présence de $C_4A\bar{C}H_{11}$ au lieu de $C_4A\bar{C}_{0,5}H_{12}$. La courbe obtenue pour le mélange placé dans l'enceinte saturée d'humidité est identique à celle obtenue à 3 jours à un détail près ; le pic endothermique situé à 186,9°C à 3 jours voit son intensité croître à 7 jours montrant ainsi l'augmentation de la teneur en monocarboaluminate.

A 28 jours, la courbe DSC du mélange $C_3S + C_3A$ en présence de carbonates et sulfates de calcium conservé en milieu confiné change d'allure.

Elle fait état de 5 pics bien définis et d'une bande large présentant deux maxima. En effet, nous observons :

- ❖ un pic endothermique au voisinage de 0°C traduisant la transformation H_2O glace \Leftrightarrow H_2O liquide. Ce pic est de faible ampleur et montre ainsi que l'eau introduite initialement a été quasiment toute consommée pour hydrater notre mélange

- ❖ un second pic situé à 121,4°C qui dévoile principalement, la déshydratation de $C_xS_yA_tH_z$

- ❖ un troisième pic endothermique, jamais observé auparavant, à 142,9°C. Il montre, par sa présence, une évolution du complexe $C_xS_yA_tH_z - C_6A\bar{S}_3H_{32}$. Nous l'attribuons, en effet, à la déshydratation de l'ettringite. Rappelons que, par microscopie électronique à balayage, nous avons mis en évidence que l'ettringite initialement en filaments devient, à partir de 28 jours, aciculaire. De ce fait, les affinités $C_xS_yA_tH_z - SO_4^{2-}$ nous paraissent moins évidentes

- ❖ une quatrième réaction endothermique à 200°C, est attribué à la perte de H_2O de $C_4A\bar{C}H_{11}$ cumulée à celle de l'ettringite, partiellement déshydratée

- ❖ entre 250 et 375°C nous observons la bande large observée aux autres temps de réaction ; elle présente à 28 jours, deux maxima à 282 et 350°C. Il s'agit probablement de la déshydratation de AH_3 sortie du gel

- ❖ enfin à 535,7°C : le pic endothermique de la transformation chaux éteinte - chaux vive.

En milieu humide, la courbe obtenue à ce temps d'hydratation n'évolue pas aussi catégoriquement que celle obtenue en milieu confiné. Par rapport au temps précédent (7 jours), la différenciation entre la déshydratation de la phase AFm et de la phase AFt ne se fait plus ; les pics sont confondus en un seul qui comporte des inflexions, la bande large montrant la perte de molécules d'eau et de AH_3 est de moindre intensité ; tout comme celles dues à la déshydratation de la portlandite.

A 90 jours, cet enrichissement du milieu en CO_2 s'accroît ; la réaction de déshydratation de la portlandite est nettement affaiblie ; la différenciation entre l'évaporation des molécules d'eau de $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z$ et $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ est possible ; la bande large située entre 250 et 350°C n'est plus présente en milieu humide (MH), donc l'incorporation de CO_2 dans le mélange provoque des réactions chimiques entraînant une modification profonde de l'échantillon. Conformément aux résultats obtenus avec l'aluminate tricalcique hydraté (§II.3 du chapitre 3), cette disparition montre la présence d'alumine hydratée "à grande aire spécifique".

A ce même temps de réaction, la courbe DSC obtenue pour le milieu "sec" présente une allure similaire à celle trouvée à 28 jours. Le "complexe $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z - \text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ " évolue toujours ; les températures qui concernent les réactions endothermiques de ce complexe chimique sont modifiées ; elles ont lieu à 107,1°C et 132,1°C. Ce fait démontre que $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z$ et $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ sont des phases, à présent, séparées et nous ne pouvons plus parler de "complexe" chimique.

De plus, la déshydratation du gel silicoalumineux est à ce temps d'hydratation, tout comme à 200 jours d'hydratation, moins importante que l'évaporation des molécules d'eau de la phase AFt sulfocalciques.

A 200 jours, la bande large se situant entre 250 et 350°C s'estompe ; AH_3 évolue donc dans le temps. En outre, le pic endothermique dû à la déshydratation de la portlandite se situant à 504,9°C comporte une inflexion à 454,0°C, ce qui démontre encore l'existence d'affinités $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z - \text{CH} - \text{C}\bar{\text{C}}$

En enceinte saturée en humidité, la courbe DSC obtenue montre une carbonatation très importante de notre échantillon : le pic attribué à la déshydratation de la portlandite n'existe plus.

En effet, sur cette analyse enthalpique différentielle, nous décelons trois pics endothermiques :

- ❖ le premier se situe à 10,8°C et traduit la transformation H_2O glace \Leftrightarrow H_2O liquide ;
- ❖ le second, dont le maximum est à 107,7°C, traduit la perte de z molécules d'eau de $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z$;
- ❖ enfin la dernière réaction endothermique se situe à 125,5° et correspond à la déshydratation de l'ettringite.

Ces deux pics sont accolés en un pic global présentant deux maxima. Nous n'observons pas de pics secondaires pour la phase AFt ni le pic endothermique attribué au monocarboaluminate de calcium hydraté.

En conclusion de cette analyse, il en ressort les points suivants :

- ❖ des affinités $C_xS_yA_tH_z - C_6A\bar{S}_3H_{32}$ ont été mises en évidence. Ce complexe chimique aurait tendance à se dissocier à partir de 28 jours
- ❖ les différents carboaluminates de calcium hydratés ont été mis en évidence. Nous n'avons jamais observé la phase AFt correspondante $C_6A\bar{C}_3H_{32}$
- ❖ les échantillons sont constitués de phases amorphes qui évoluent dans le temps. Nous pensons à AH_3
- ❖ comme pour les échantillons précédents ne contenant pas d'aluminate tricalcique, il existe des affinités $C_xS_yA_tH_z-CH-C\bar{C}$
- ❖ l'enceinte saturée en humidité engendre une carbonatation importante du mélange.

5. Analyse thermogravimétrique

Les thermogrammes montrent essentiellement 3 pertes de masse qui caractérisent respectivement la perte des molécules d'eau de $C_xS_yA_tH_z$ et de $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ sans différenciation, la déshydratation de la portlandite et la décarbonatation de $CaCO_3$ (initial et $CaCO_3$ néoformé). Par contre, par cette méthode, nous ne décelons pas la présence de monocarboaluminate $C_4A\bar{C}H_{11}$ ni celle d'alumine hydratée.

6. Analyse par spectroscopie Infrarouge de Transmission

Les spectres des deux échantillons présentés par la figure 38, à 90 jours d'hydratation, montre des bandes larges assimilées à la superposition de plusieurs bandes d'absorption, ce qui rend son interprétation peu aisée ; c'est le cas en particulier entre 900 et 1200 cm^{-1} , domaine d'absorption des silicates et des sulfates.

Les deux bandes larges d'adsorption à 1630 cm^{-1} et 3450 cm^{-1} sont associées respectivement aux modes de vibration, d'élongation et de déformation angulaire de O-H et englobent les vibrations d'un hydrate ou de l'eau en cas d'humidité de la poudre.

La différence de conservation des deux échantillons apparaît sur le spectre infrarouge :

- ❖ la portlandite est encore présente dans le milieu confiné ; l'absorption, à

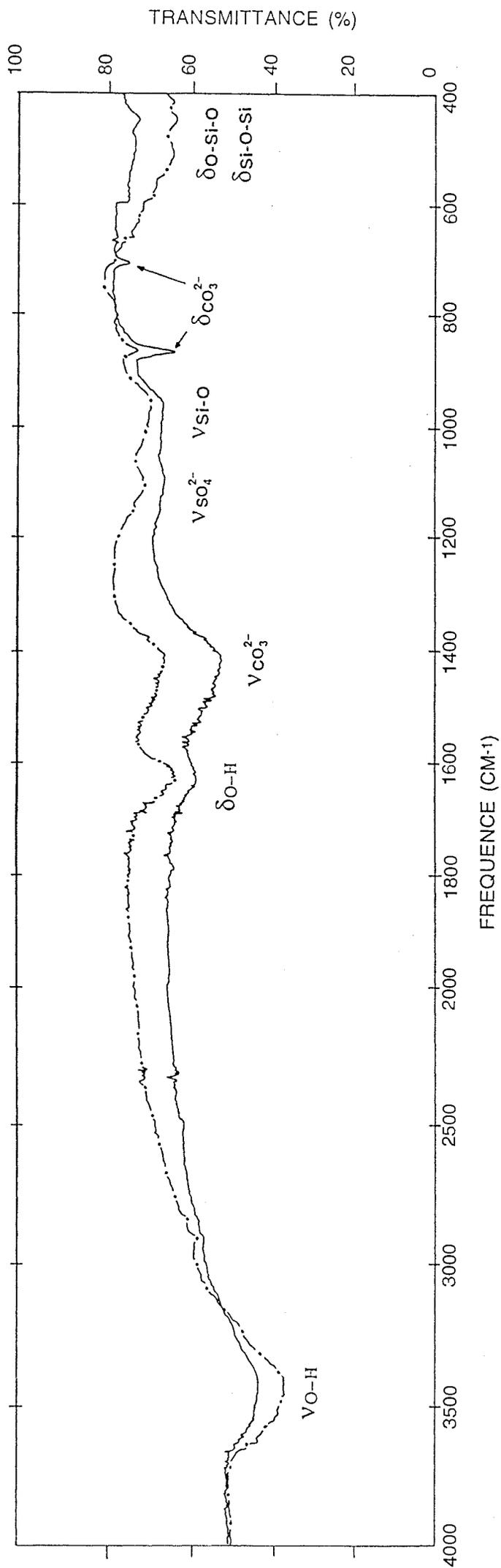


Figure 38 : Spectrogrammes IR de C₃S-C₃A-15% CaCO₃-5%CaSO₄

— mélange placé en milieu humide
 - - - mélange placé en milieu confiné

3630 cm^{-1} correspond au mode de vibration de O-H dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Cette faible absorption ne figure pas sur le spectre obtenu pour le milieu humide ;

❖ l'échantillon placé dans l'enceinte saturée en humidité contient plus de carbonates ; les modes vibrationnels d'élongation (νCO_3^{2-}) et de déformation angulaires (δCO_3^{2-}) sont plus intenses dans ce milieu.

La spectroscopie infrarouge de transmission ne permet pas d'identifier le monocarboaluminate de calcium hydraté. De plus, seule une absorption de SO_4^{2-} pour $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ est observée. Cette méthode d'étude ne permet pas de tirer des conclusions quant à la présence des phases AFm et AFt.

7. Conclusion

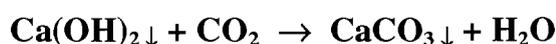
L'action d'un filler calcaire en présence d'anhydrite micronisée et de l'humidité atmosphérique a été étudiée sur des ciments simplifiés par le biais de plusieurs techniques (DSC, MEB, DRX, ATG et IR).

L'hydratation d'un mélange ($\text{C}_3\text{S}-\text{C}_3\text{A}-15\% \text{C}\bar{\text{C}}-5\% \text{C}\bar{\text{S}}$) conduit à la formation de plusieurs phases CH, $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\text{H}_z$, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$..., pouvant former des "complexes" chimiques.

En premier lieu, C_3A et $\text{C}\bar{\text{S}}$ réagissent en milieu basique de telle sorte que la phase (AFt ou AFm) qui cristallise dès le premier jour est l'ettringite $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ (AFt), malgré un taux initial de sulfates plus faible (5%) que le taux de carbonates (15%). Les carboaluminates, $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}_{0,5}\text{H}_{12}$ et $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$, n'apparaissent qu'à partir de 3 jours et sans doute à partir du gel aluminosilicaté complexe qui se forme avec la portlandite au cours de l'hydrolyse de C_3S .

La conversion de l'ettringite en monosulfoaluminate $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{S}}\text{H}_{12}$ n'a jamais été observée tout comme l'apparition de la phase AFt carbonatée, $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{C}}_3\text{H}_{32}$.

En outre, le milieu de conservation qu'est l'enceinte saturée en humidité a pour conséquence une carbonatation des échantillons. Celle-ci se traduit par la formation de carbonate de calcium de néoformation (rosaces...) selon les réactions:



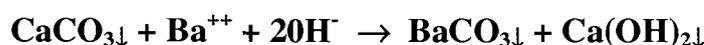
CONCLUSION

A l'issue des expérimentations que nous avons décrites dans ce mémoire et des observations qui en ont découlé, une conclusion s'impose :

❖ la calcite est un matériau réactif en milieu basique, et ce d'autant plus que les ions carbonates libérés peuvent s'intégrer dans un autre composé défini ou dans un gel de type silicate de calcium hydraté.

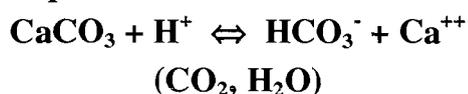
Les données théoriques concernant la solubilité de CaCO_3 en milieu alcalin sont en faveur de ce comportement puisque, à $\text{pH} = 14$, le calcul prévoit qu'environ 40 mg de ce sel peuvent être dissous dans un litre d'eau, soit 4 fois plus qu'à un pH de 10. La chaux éteinte a alors atteint sa limite de solubilité, ce qui conduit à la réaction prévisible : $\text{CaCO}_3 + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-}$.

En fait, la soude ou la potasse en solution aqueuse molaire ne suffisent pas à déplacer cet équilibre vers la droite ; en revanche, la baryte constitue la base idéale pour réaliser une dissolution conséquente du carbonate de calcium, du fait de la formation complémentaire de BaCO_3 ; dès $\text{pH} = 13$; en effet, nous avons caractérisé la réaction suivante :



Que peut-il alors se former quand un calcaire est traité à la chaux vive ?

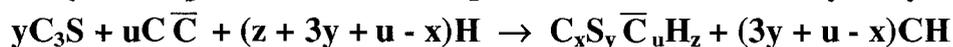
La solubilité de CaO est suffisante pour provoquer une génération conséquente et rapide d'ions OH^- au niveau des grains de CaCO_3 , en même temps que se produit un échauffement du matériau ; on se retrouve alors dans un système dissolution - reprécipitation qui favorise la néoformation de CaCO_3 . On peut écrire : $\text{CaCO}_3 + \text{OH}^- \Leftrightarrow \text{CaOH}^+ + \text{CO}_3^{2-}$; équation qui n'est autre que la corollaire de celle qui correspond à la formation des stalactites ou stalagmites



Ces études préliminaires sur des systèmes simples nous ont permis d'envisager les processus réactionnels qui interviennent dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques en présence de CaCO_3 .

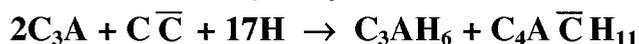
En premier lieu, nous avons montré que la réactivité hydraulique accrue de C_3S est une conséquence directe de l'incorporation d'ions carbonates dans le silicate de calcium hydraté ; globalement, l'équilibre $\text{CaCO}_3 + 2\text{OH}^- \Leftrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_3^{2-}$ est déplacé vers la droite parce que les ions CO_3^{2-} sont dissous dans le gel $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z$ qui doit donc s'écrire $\text{C}_x\text{S}_y\overline{\text{C}}_u\text{H}_z$; il est à noter également que la portlandite s'en trouve aussi modifiée comme l'ont indiqué les mesures du DSC.

En milieu confiné, ce système évolue dans le temps en ce sens que le gel qui contenait de l'eau faiblement associée aux premiers jours se transforme en un ensemble d'hydrates plus stables thermiquement. La réaction d'hydrolyse s'écrit :



En atmosphère naturelle, l'hydratation de C_3S est encore plus rapide, ce qui résulte de la logique réactionnelle qui veut que la consommation de la portlandite par le gaz carbonique est aussi un facteur de déplacement d'équilibre; cette logique s'applique d'ailleurs aussi au gel puisque celui-ci sera neutralisé totalement par l'acide CO_2 pour donner de la silice et de la calcite de néoformation.

Avec l'aluminate tricalcique, il est plus évident de montrer la contribution des ions carbonates dans la réaction d'hydrolyse puisqu'on obtient des formes cristallisées bien caractérisées d'hémi ou de monocarboaluminate hydraté ; dans ce cas, le fait le plus étonnant que nous avons observé est la précipitation rapide de la forme cubique de l'aluminate hydraté C_3AH_6 alors que les hydrates hexagonaux sont généralement cités en début d'hydrolyse.



Là aussi, le gaz carbonique fait évoluer le système vers la formation d'alumine et de carbonate de calcium.

Nos résultats les plus originaux sont sans conteste ceux obtenus avec le mélange de silicate et aluminate tricalcique $\left(\frac{C_3S}{C_3A} = 6 \right)$; en effet, hydratés en présence de calcite, ces deux constituants essentiels du clinker conduisent à la formation rapide d'une portlandite complexe et d'un gel qui englobe non seulement des carbonates, mais aussi des aluminates ; on a donc une réaction du même type que celle de C_3S seul ; toutefois, dans ce cas, le gel évolue plus rapidement puisque la forme cristallisée du monocarboaluminate s'en extrait dans le temps.

Si, maintenant, on se rapproche un peu plus d'un ciment Portland en incorporant de l'anhydrite au mélange précédent, aluminate et sulfate réagissent préférentiellement entre eux au cours de l'hydrolyse pour donner de l'ettringite ; portlandite et gel complexe sont les autres constituants observés. Ce résultat conforte bien les données théoriques concernant la solubilité des sulfates en milieu basique qui est cent fois supérieure à celle de la calcite.

Ainsi, pour répondre à l'objectif que nous nous étions fixés, il apparaît bien que la solubilité des sels anhydres dans le milieu aqueux, qui contient à la fois AlO_2^- , SiO_3^{2-} , Ca^{++} , OH^- (qui va donc se charger en ions SO_4^{2-} et CO_3^{2-}), conditionne la formation des sels hydratés qui vont donner au matériau les propriétés mécaniques qu'on attend de lui.

Dans la continuité de ce travail, deux questions au moins se posent ; d'abord, d'un point de vue fondamental il ne serait peut-être pas inintéressant de suivre le comportement des deux autres constituants du ciment, soit C_2S et C_4AF , dans des solutions basiques contenant AlO_2^- et SiO_3^{2-} ; ensuite, pour répondre à des

impératifs d'exploitation, il serait fructueux de connaître l'incidence du cortège argileux des calcaires sur les propriétés des ciments ou bétons. Si, sur ce dernier point, au vu de nos résultats, nous pouvons prévoir un effet favorable, encore faudrait-il le quantifier selon la nature des argiles et sans doute la spécificité de la carrière.

Il est certain également que la méthodologie que nous avons adoptée pour réaliser ce travail dans le cadre du projet national "MATERLOC" Calcaires est extrapolable à l'étude des mécanismes réactionnels concernant l'hydratation d'autres matériaux locaux tels que les laitiers, scories, mâchefers et cendres volantes.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Solubilité de la calcite en fonction du pH [$\log s = f(\text{pH})$]

Figure 2 : Comparaison des courbes $\log s = f(\text{pH})$ pour CaCO_3 (Sc) et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Sch).

Figure 3 : Solubilités du quartz, de la calcite et de la chaux éteinte en fonction du pH

Figure 4 : Diagramme de diffraction des rayons X de C_3S anhydre

Figure 5 : Analyse élémentaire effectuée sur la photo n°5

Figure 6 : Analyse enthalpique différentielle des échantillons à 1 jour

Figure 7 : Mise en évidence des interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH-CC}$ par DSC

Figure 8 : Analyse enthalpique différentielle de C_3S hydraté de 1 à 180 jours

Figure 9 : Analyse enthalpique différentielle de $\text{C}_3\text{S-15\% CC}$ hydraté de 1 à 180 jours

Figure 10 : Comparaison de la courbe DSC et du thermogramme obtenus pour $\text{C}_3\text{S-5\% CC}$ à 1 jour

Figure 11 : Comparaison de la courbe DSC et du thermogramme obtenus pour $\text{C}_3\text{S-5\% CC}$ à 28 jours

Figure 12 : Thermogrammes d'un mélange $\text{C}_3\text{S-CC}$ et du filler calcaire seul

Figure 13 : Thermogravimétrie sous CO_2

Figure 14 : Le système CaO-SiO_2 selon DAY et al après quelques modifications.

Figure 15 : Schéma des différentes connections des tétraèdres SiO_4^{4-}

(a) monomère (b) dimère (c) exemple de chaîne de silicate (d) exemple de double chaîne (e) représentation du quartz selon BERRY et MASON .

Figure 16 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique des échantillons à 180 jours

Figure 17 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique des échantillons à 160 jours

Figure 18 : Spectre RMN du ^{29}Si à l'angle magique du silicate tricalcique anhydre.

Figure 19 : Spectrogrammes IR de CaCO_3

Figure 20 : Spectrogrammes IR de C_3S -5% CaCO_3

Figure 21 : Cliché de diffraction de C_3S hydraté pendant 7 jours en milieu humide.

Figure 22 : Etude par enthalpie différentielle (DSC) des échantillons placés en milieu humide à 1 jour

Figure 23 : Analyse enthalpique différentielle de C_3S à 7 jours : interactions $\text{C}_x\text{S}_y\text{H}_z\text{-CH-CC}$

Figure 24 : Analyse enthalpique différentielle des deux échantillons et de 28 à 365 jours

Figure 25 : Thermogrammes de C_3S -15% CC de 28 à 365 jours

Figure 26 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique des échantillons à 120 jours placés en milieu humide

Figure 27 : Spectres RMN du ^{29}Si à l'angle magique de C_3S et C_3S -15% CC à 180 jours en milieu humide

Figure 28 : Diffractogramme de C_3A

Figure 29 : Analyse enthalpique de C_3A et C_3A -15% CC à 7 jours placés en milieu confiné

Figure 30 : Analyse enthalpique de C_3A et C_3A -15% CC à 90 jours placés en milieu confiné

Figure 31 : Thermogramme de C_3A -15% CC à 90 jours. Décarbonatation de $\text{C}_4\text{ACH}_{11}$

Figure 32 : Chemins réactionnels possibles pour la formation de phases solides d'hydroxydes

Figure 33 : Analyse enthalpique différentielle de C_3A et $C_3A-15\% \overline{CC}$ de 28 à 365 jours d'hydratation sous atmosphère naturelle

Figure 34 : Courbes ATG de C_3A de 90 à 365 jours d'hydratation

Figure 35 : Spectres infrarouge de A : C_3AH_6 , B : C_4AH_9 , C : C_4AH_{13} et D : C_4AH_{19} , d'après HENNING (71, 72)

Figure 36 : Diffractogrammes des mélanges obtenus à 7 jours d'hydratation

Figure 37 : Diffractogramme du mélange placé en milieu humide

Figure 38 : Spectrogrammes IR de $C_3S-C_3A-15\% CaCO_3-5\% CaSO_4$

LISTE DES PHOTOS

PHOTO N°1 : Portlandite mêlés à $C_xS_yH_z$ (C_3S 28 jours Milieu Confiné) (x 4000)

PHOTO N°2 : Feuillet de CH mêlés à $C_xS_yH_z$ (C_3S 365 jours MC) (x 1500)

PHOTO N°3 : Filaments de $C_xS_yH_z$ (C_3S 90 jours MC) (x 30000)

PHOTO N°4 : Filaments de $C_xS_yH_z$ (C_3S 365 jours MC) (x 20000)

PHOTO N°5 : Incorporation de CO_3^{2-} dans $C_xS_yH_z$ (C_3S -5% CC 1 jour MC) (x 6000)

PHOTO N°6 : Interactions $C_xS_yH_z$ - CC (C_3S -5% CC 7 jours MC) (x 2000)

PHOTO N°7 : "Corrosion" de la calcite par $C_xS_yH_z$ (C_3S -15% CC 3 jours MC) (x 800)

PHOTO N°8 : Interactions $C_xS_yH_z$ - CC zone rouge agrandie (x 2500)

PHOTO N°9 : Interactions $C_xS_yH_z$ - CC -CH zone verte agrandie (x 6000)

PHOTO N°10 : Carbonatation de l'échantillon C_3S -15% CC 180 jours MC) (x 3000)

PHOTO N°11 : Rhomboèdre de CC recouvert de $C_xS_yH_z$ (C_3S -50% CC 90 jours MC) (x 2200)

PHOTO N°12 : Interactions $C_xS_yH_z$ - CC (C_3S -15% CC 1 jour Milieu Humide) (x 4000)

PHOTO N°13 : Rosaces de CC de néoformation (C_3S -15% CC 7ours j MH) (x 2000)

PHOTO N°14 : Carbonatation de l'échantillon (C_3S -15% CC 28 jours MH) (x 4000)

PHOTO N°15 : Carbonatation de CH (C_3S -15% CC 90 jours MH) (x 4000)

PHOTO N°16 : C_3AH_6 cubique et $C_4A\bar{C}H_{11}$ hexagonal (C_3A -15% CC 7 jours Milieu Confiné) (x 3000)

PHOTO N°17 : Katoïte C_3AH_6 (C_3A -15% CC 90 jours MC) (x 11000)

PHOTO N°18 : Aluminates calciques hydratés (C_3A 1 jour Milieu Humide)(x 5000)

PHOTO N°19 : Plaquettes de $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ ($C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 1 jour MH) (x 12000)

PHOTO N°20 : Hydrate cubique C_3AH_6 ($C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 1 jour MH) (x 40000)

PHOTO N°21 : "Redissolution de C_3AH_6 " (C_3A 28 jours MH) (x 6000)

PHOTO N°22 : Cristallisation de AH_3 ($C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 90 jours MH) (x 4000)

PHOTO N°23 : AH_3 ($C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 365 jours MH) (x 12000)

PHOTO N°24 : Affinités chimiques $C_xS_yA_tH_z-\bar{C}\bar{C}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 1 jour Milieu Confiné) (x 1300)

PHOTO N°25 : $C_xS_yA_t\bar{C}_uH_z$ et probablement C_4AH_x ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 1 jour MC) (x 6000)

PHOTO N°26 : $C_xS_yA_tH_z$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 3 j MC) (x 2500)

PHOTO N°27 : Carbonatation de l'échantillon ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 7 jours MH) (x 6000)

PHOTO N°28 : Plaquette hexagonale allongée selon \bar{a} (65) : $C_4\bar{A}\bar{C}H_{11}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}$ 28 jours MH) (x 15000)

PHOTO N°29 : Affinités chimiques $C_xS_yA_tH_z- C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}-5\% \bar{C}\bar{S}$ 1 jours MC) (x 2200)

PHOTO N°30 : Affinités chimiques $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}-\bar{C}\bar{C}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}-5\% \bar{C}\bar{S}$ 3 jours MH) (x 4000)

PHOTO N°31 : Affinités chimiques $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32} \bar{C}\bar{C}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}-5\% \bar{C}\bar{S}$ 28 jours MH) (x 6000)

PHOTO N°32 : Affinités chimiques $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}-\bar{C}\bar{C}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}-5\% \bar{C}\bar{S}$ 28 jours MH) (x 20000)

PHOTO N°33 : Affinités chimiques $C_xS_yA_tH_z- C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ ($C_3S-C_3A-15\% \bar{C}\bar{C}-5\% \bar{C}\bar{S}$ 90 j MH) (x 2200)

PHOTO N°34 : Complexe $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ -CH (C_3S - C_3A -15% $C\bar{C}$ -5% $C\bar{S}$ 90 jours MH) (x 6000)

PHOTO N°35 : Carbonatation (C_3S - C_3A -15% $C\bar{C}$ -5% $C\bar{S}$ 180 jours MH) (x 3000)

BIBLIOGRAPHIE

1. **RAMACHANDRAN V.S.** and **ZHANG CHUN-MEI**, Durability of building materials 4, pp.44-66 (1986)
2. **RAMACHANDRAN V.S.** and **ZHANG CHUN-MEI**, Il Cemento, 3, pp. 129-152 (1986)
3. **RAMACHANDRAN V.S.** and **ZHANG CHUN-MEI**, Thermochemica acta, 106, pp. 273-282 (1986)
4. **LONGUET P.** et **THURET B.** pour **CERILH**, Paris, "Réactivité du carbonate de calcium avec l'aluminate tricalcique"
5. **RAMACHANDRAN V.S.**, Thermochemica acta, 127 (1988) 385-394
6. **OLLIVIER J.P.**, Thèse d'état Toulouse 1981
7. **OLLIVIER J.P.**, **GRANDET J.** et **THENOZ B.** Laboratoire de génie civil INSA UPS Bull. Minéral, 105, 267-272 (1982)
8. **GRANDET J** et **OLLIVIER J.P.** Cem. Concr. Res. 10 pp 759-770 (1980)
9. **OLLIVIER J.P.** et **MASO J.C.** Alluminati di calcio Seminario Internazionale TORINO (Italia) 1982.
10. **VENUAT M.**, Adjuvants et Traitements Livre édité par l'auteur
11. **FARRAN J.** et **MASO J.C.**, Revue des matériaux de construction Juillet Août (1964)
12. **DELOYE F.X.**, Brevet n°1327749 du 21 Février 1962
13. **BENSTED J.** World Cement Technology, Vol 11,n°8, 1980, pp 395-406
14. **KLEMM W.A.** and **ADAMS L.D.** ASTM STP 1064, 1990, 99 60-72.
15. **ZHANG F.**, **ZHOU Z.** and **LOU Z.** Proceedings 7th Congrès Int. de Chimie des Ciments, Vol II, Paris 1980, pp 88-93.
16. **CHARLOT G.**, "Les Réactions chimiques en solution".
17. **BÜTSCHLI J.** prakt Chem. [2], 75-556 (1907)
18. **FRIZSCHE J.** prakt Chem., 93-339 (1864)
19. **WEGSCHEIDER** Liebig's Ann. 301-87 (1907) ; Monatsh, 28-633 (1907)
20. **BARRE C.R.** 154-279 (1912)
21. **DICKENS B.** , **BROWN W. E.** Nat. Bur. of Stand Inorg. Chem. 8 (10), 2093-103 (1969)

22. **FEDOTIEFF Z.** anorg. Chem. 82-341(1913)
23. Nat. Bur. Stand (U.S.), Monogr. 25 (1970)
24. **EFFENBERGER H.**, Langhof, Acta Crystallogr. Sec. C, 40, 1299 (1984)
25. **BLOMBED J.P.** in 8th ICCS, 4, pp.190 (1986)
26. **GEGOUT P, HORNAIN H., THURET B., MORTUREUX B., VOLANT J.** and **REGOURD M.** in 8th ICCS, 4, pp. 196 (1986)
27. **RANKIN et WRIGHT**, Am. J. Soc. 4 39, 1 (1915)
28. **JEFFERY J.W.**, Acta Cryst. 5, 26 (1952)
29. **REGOURD**, Bull. Soc. Franc. Mini. Crist., 87, 241-72 (1904)
30. **WELLER and TAYLOR**, "Crystallographic data for the calcium silicates" p.20, London 1956 (X.M. Stat. Office)
31. **HUSSON S.**, Thèse INP Grenoble-Ecole des Mines St Etienne, Soutenue à St Etienne le 25/03/91
32. **FUJII K. and KONDO W.** in 5th ISCC, vol. 3, p.35 (1969)
33. **MENETRIER D., MAWED J., SUN T.S. and SKALNY J.**, Cem. Concr. Res., 9, 473 (1979)
34. **MENETRIER D., MAWED J., SKALNY J.**, J. Silicates Ind. 45, 423 (1980)
35. **JENNINGS H.M., DALGLEISH B.J. and PRATT P.L.**, J. Am. Ceram. Soc., 64, 567 (1981)
36. **STEWART H.R. and BAILEY J.E.**, J.Mater. Sci. 18, 3686 (1983)
37. **GROVER G.W.**, Mater.res.Soc.Symp.Proc. 85-3 (1987)
38. **CIACH T.D., GILLOT J.E., SWENSON E.G. and SEREDA P.J.**, Cement and Concrete Research, Vol. 1, pp.13-24 (1971) Pergamon Press
39. **BROOKS R., CLARCK L.M. and THURSTON E.F.**, Phil. Trans. Roy. Soc., 243A, pp.145-167
40. **TAYLOR G.F.**, American Mineralogist, 60, pp.690-697 (1975)
41. **LU P. and LU S.**, Guisuanyan Xuebao, Vol. 15, 4, pp.289-294 (1987)
42. **MONTEIRO P.J.M. and MEHTA P.K.**, Cem. and Concrete Research, 16, pp.127-134 (1986)

43. **HENNING O.** and **KUJAKOV A.**, *Wissenschaftlich Zeitschrift des Hochschule für Architektur and Bauwesen*, 29 Jahrgang 1983, 75-77
44. **NEGRO A.**, **ABBIATI G.** and **CUSSINO L.**, 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments RIO DE JANEIRO Sept. 1986, III, 109-119
45. **BONIN A.** and **CARIOU B.**, 7th Congrès Int. de Chimie des Ciments PARIS 1980, III, 158-163
46. **HENMI C.**, *Mineral J.*, 8, 374 (1977)
47. **PLUTH J.J.** and **SMITH J.V.**, *Acta Cryst.*, B29, 73-80 (1973)
48. **KUSACHI I.**, **HENMI C.** and **HENMI K.**, *J. Jap. Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.*, 79, pp.267 (1984)
49. **DEDEK J.** *Le carbonate de chaux*, Ed. Lib. Univ. Louvain 1966 Variétés pp.17 à 21
50. **ROQUES H.**, *Fondements théoriques des traitements chimiques des eaux*, Vol. 1, Ed. Tec&Doc. Lavoisier 1990, Variétés pp.24 à 34
51. **BRUNAUER S.**, **KANTRO D.L.**, **COPELAND L.E.** *Journal of the American Society*, Vol 80, pp761-767 (1958)
52. **MOHAN K.** and **GLASSER F.P.**, *Cem. Concr. Res.* 7, 269, 379 (1977)
53. **GOLOVASTIKOV N.I.**, **MATVEEVA R.G.** and **BELOV N.V.**, *Kristallografiya* 20, 721 (1975)
54. **RODGER S.A.**, **GROVES G.W.**, **CLAYDEN N.J.** and **DOBSON C.M.**, *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 71 n°2 91-96 (1988)
55. **LIPPMAA E.**, **MAGI M.**, **SAMOSAN A.**, **ENGELHARDT** and **GRIMMER A.R.**, *J. Am. Ceram. Soc.* 102, 4889-93 (1980)
56. **MAGI M.**, **LIPPMAA E.**, **SAMOSAN A.**, **ENGELHARDT G.** and **GRIMMER A.R.** *J. Phys. Chem.*, 88, 1518 (1984)
57. **RASSEM R.**, **ZANNI-THEVENEAU H.**, **SCHNEID I.** and **REGOURD M.**, *J. Chim. Phys.* 86, n°6, 1253-64 (1989)
58. **BELL G.M.M.**, **BENSTED J.**, **GLASSER F.P.**, **LACHOWSKI E.E.**, **ROBERTS D.R.** and **TAYLOR M.J.**, *Adv. Chem. Res.* 3, 23-27 (1990)

59. LIPPMAN E., MAGI M., TARMAK M., WIEBER W. and GRIMMER A.R., *Cement and Concrete Research* Vol. 12, pp.597-602 (1982)
60. CLAYDEN N., DOBSON C.M., HAVES C.J. and RODGER S.A., *J. Am. Ceram. Soc.*, 35, 55-56 (1984).
61. FARMER V.C., JEEVARARNAM J., SPEAKMAN K. and TAYLOR H.F.W. in *Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete* (Sp.Ept 90), p.291, Highway Research Board Washington (1966)
62. DIAMOND S. p.2. *Cement and Concrete Association* Slough, UK (1976)
63. SMITH K.A. et al., *Am. Miner.*, 68, pp.1206-1215 (1983)
64. HAMID S.A. , *Z. Kristallogr.*, 154, pp189-198 (1981)
65. SUZUKI S., NISHIKAWA T. and ITO S., *Cement and Concrete Research*, Vol. 15, pp.213-224 (1985)
66. ILER R.J., "The Chemistry of Silice" J. Wiley and Sons, New York (1979)
67. GENEVRIER F. Thèse soutenue à l'UHP NANCY I le 15 Juin 1994
68. MARCHAL P. and JEFFREY J.W., *Acta Cryst.* B31, 689 (1975)
69. COLLEPARDI M., BALDINI G., PAMI M. and CONADI M., *Cem. and Concrete Research*, B 571 (1978)
70. POELLMANN H., KUSEL H.J., WENDA R., *Miner. Inst. of University. Erlangen Germany. N. Jb. Min. Abh.*, 160, 2, 133-158 (1989)
71. ROBERTS M.H., *Chemistry of cements. Proceedings of the 5th International Symposium Tokyo*, 11, 104 (1968)
72. FISCHER R. and HUZEL H-J., *Cem. nd Concrete Res.* Vol. 12, pp.517-526 (1982)
73. RENAUDIN G. DEA Sciences et Génie des Matériaux Juin 1994 à l'Université Henri Poincaré -NANCY I
74. CARLSON E.T and BERMAN J. A., *J. Res. Nat. Bur. Std* 64A,333 (1960)
75. RAMACHANDRAN V.S., *Chem. Publ. Co.* p98 (1969)
76. BUSHNELL-WATSON S.M. and SHARP J.H., *Thermochimica Acta*,93 , 613-616 (1985)
77. BARRET P., BERTRANDIE D. and BEAU D. *Cem. Concr.Res.*13,789 (1983)

78. **HENNING O.** Stabilisationschrift Xochsch. Architekt. Bauer. Weimar. (1966b)
79. **HENNING O.** Wiss. Z. Xochsch. Architekt. Bauer. Weimar. 15-53-61
80. **HENNING O.** Chap. 19, VC FARMER 1974 n°4 Ed. Scientifique. The Infrared Spectra of Minerals
81. **VERNET C.** 8th Congrès Int. de Chimie des Ciments, Rio de Janeiro, Sept. 1986, III, pp. 70-74.
82. **POELLMAN H., KUZEL H-J. and WENDA R.** Cement and Concrete Research, 20, pp 941-947, 1990.
83. **EDGE R. and TAYLOR H.F.W.** Acta Cryst.(1971) B27, 594.
84. **EFFENBERGER H., KIRFEL A., WILL G. and ZOBETZ E.** (1983) Neues Jahrb. Mineral. Monasth. 60.
85. **BENSTED J.**(1979) Cemento 76,117.
86. **TAYLOR H.F.W.** (1984) Br Ceram. Proc. 35,65.
87. **MURAT M.** Alluminati di calcio Seminario Internazionale TORINO (Italia) 1982.
88. **NEGRO A. and BACHIORRINI A.** Cement and Concrete Research 12 pp 677-684, 1982.
89. **CLASTRES P. and MURAT M.** Alluminati di calcio Seminario Internazionale TORINO (Italia) 1982.
90. **PAPAYANNAKIS Spyridon** Thèse soutenue le 29/03/91 à l'université de NANCY I.
91. **BERRY L.G. and MASON B.** «Mineralogy», 1959, Freeman and Co.

Nom : CHLOUP (épouse BONDANT)

Prénom : Myriam

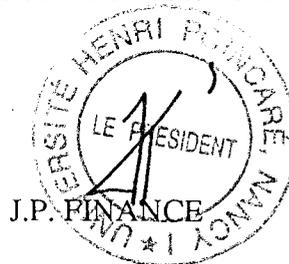
DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en SCIENCES & GÉNIE DES MATÉRIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 15 JAN. 1999 UHP n° 562

Le Président de l'Université



Résumé :

Ce travail de recherche porte sur la réactivité du carbonate de calcium dans l'hydratation des silicates et aluminates tricalciques, constituants principaux du ciment Portland. L'influence du filler calcaire sur ces ciments simplifiés a été étudiée à différents temps d'hydratation en faisant appel à diverses techniques d'analyse : DRX, MEB, DSC, ATG, RMN du ^{29}Si et IR;

Un ciment Portland hydraté conduit à un pH de l'ordre de 12-13, donc la première partie de cette recherche constitue l'étude de la solubilité du calcaire en milieu basique. En seconde partie, il a été démontré l'incorporation des ions CO_3^{2-} dans un gel noté $\text{C}_x\text{S}_y\overline{\text{C}}_u\text{H}_z$ et la cristallisation de la portlandite. La coexistence de ces phases conduit à la formation de solutions solides $\text{C}_x\text{S}_y\overline{\text{C}}_u\text{H}_z\text{-CH}$.

En troisième partie, l'hydrolyse de C_3A en présence ou en l'absence de filler calcaire confirme les travaux de plusieurs chercheurs. Enfin nous avons vu dans un dernier temps, l'hydratation d'un ciment simplifié ($\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$) en présence ou en l'absence de carbonate de calcium et de CaSO_4 . Les formations d'un gel $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\overline{\text{C}}_u\text{H}_z$, d'ettringite, de $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ et de portlandite ont été mises en évidence. La cohabitation de ces différentes phases entraîne l'existence de complexes chimiques et d'ettringites mixtes.

L'influence du milieu de conservation sur ces différentes éprouvettes a également été étudiée.

Summary :

This study shows how limestone reacts in the hydration of tricalcium aluminate and silicate, main constituents of Portland cement. The effect of limestone is characterized for different hydration times with different analytical techniques : XRD, SEM, DSC, TGA, ^{29}Si NMR and IR.

Portland cement hydration gives a pH equal to 12 to 13, so in the first part of this study, limestone solubility in basic solutions is investigated. In the second part, we show the incorporation of coexistence of these phases, the formation of solid solutions $\text{C}_x\text{S}_y\overline{\text{C}}_u\text{H}_z\text{-CH}$ occurs.

Third, C_3A hydration with or without limestone agrees with literature. Endly, we study the hydration of a simple cement ($\text{C}_3\text{S} + \text{C}_3\text{A}$) with or without calcium carbonate and CaSO_4 . Formation of $\text{C}_x\text{S}_y\text{A}_t\overline{\text{C}}_u\text{H}_z$, ettringite, $\text{C}_4\text{A}\overline{\text{C}}\text{H}_{11}$ and portlandite are noted. The cohabitation of these phases entail the existence of chemical complexes and substituted ettringite.

The effect of different atmospheres on the samples is also studied.

Mots clés : Carbonate de calcium, calcaire - silicate tricalcique - aluminate tricalcique - ettringite - portlandite - monocarboaluminate calcique hydraté - sulfate de calcium.