



HAL
open science

Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc De l'hydratation à la durabilité

Stéphane Berger

► **To cite this version:**

Stéphane Berger. Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc De l'hydratation à la durabilité. Matériaux. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2009. Français. NNT: . tel-00595609

HAL Id: tel-00595609

<https://theses.hal.science/tel-00595609>

Submitted on 25 May 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Spécialité : Molécules et Matière condensée

par

Stéphane BERGER

Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc De l'hydratation à la durabilité

Soutenue le 03 décembre 2009

JURY

| | | |
|------------------------------|--|--------------------|
| M. AMBROISE Jean | Maître de conférences (LGCIE INSA de Lyon) | Rapporteur |
| M. NONAT André | Directeur de recherche (CNRS) | Rapporteur |
| MMe. ARLIGUIE Ginette | Professeur (LMDC Université de Toulouse) | Présidente du jury |
| M. BURLION Nicolas | Professeur (Université de Lille I) | Examineur |
| MELLE. CAU-DIT-COUMES Céline | Ingénieur - Chercheur (CEA de Marcoule) | Encadrante |
| M. DAMIDOT Denis | Professeur (DGCE Ecole des Mines de Douai) | Directeur de thèse |
| M. GARTNER Ellis | Principal Scientist (LCR, Lafarge, Lyon) | Examineur |
| M. GLASSER Fredrik | Professeur (Université d'Aberdeen, Ecosse) | Examineur |

Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets, Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule
30200 BAGNOLS SUR CEZE

Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles, Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay
91191 GIF SUR YVETTE

Département Génie Civil & Environnemental, Ecole des Mines de Douai
941 Rue Charles Bourseul, 59500 DOUAI

RESUME - ABSTRACT

Les ciments silico-calciques sont largement utilisés pour le conditionnement des déchets nucléaires de faible activité. Cependant, les interactions existant entre certains constituants du déchet et les phases cimentaires peuvent perturber l'hydratation de ces dernières. Ainsi, le zinc Zn^{II} , fréquemment rencontré sous forme de sel chloré dans les cendres d'incinération de déchets alpha contenant du PVC ou du néoprène, est connu pour inhiber la prise du ciment Portland. Une solution à ce problème serait d'utiliser un liant de chimie différente, qui présenterait une meilleure compatibilité avec le déchet à conditionner tout en conservant les qualités d'une matrice cimentaire (coût modeste, mise en œuvre aisée, hydratation avec l'eau apportée par les déchets...).

Le potentiel des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc Zn^{II} a donc été évalué. Quatre aspects ont été abordés : le déroulement de l'hydratation, les propriétés des liants hydratés, les mécanismes assurant la rétention du zinc et la durabilité des matériaux obtenus (lixiviation et modélisation à l'aide d'un code de transport réactif). Les influences du dosage en gypse, de l'échauffement induit par l'hydratation de pièces massives, et de la teneur en chlorure de zinc ont été déterminées.

Il en résulte que les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux gypsé à hauteur de 20 % sont de bons candidats pour le conditionnement du zinc : pas de retard d'hydratation, assemblage minéralogique robuste vis-à-vis de la température (dans la gamme 20 – 85°C), bonne résistance mécanique, stabilité dimensionnelle et très bonne rétention du zinc, même lors d'une lixiviation prolongée par l'eau pure.

Mots clefs : *ciment sulfo-alumineux, hydratation, lixiviation, conditionnement de déchets, zinc, chlorures, gypse, température*

Calcium silicate cements are widely used for low- and intermediate-level radioactive waste conditioning. However, wastes produced by nuclear activities are very diverse and some of their components may chemically react with cement phases. For instance, ashes resulting from the incineration of technological wastes including neoprene and polyvinylchloride may contain substantial amounts of soluble zinc chloride. This compound is known to strongly delay or inhibit Portland cement setting. One approach to limit adverse cement-waste interactions is to select a binder showing a better compatibility with the waste while keeping cement matrix advantages (low cost, simple process, hydration with water provided by the waste...).

This work thus investigates the potential of calcium sulfoaluminate cement for zinc Zn^{II} immobilization. Four aspects were considered: hydration (kinetics and products formed), properties of hydrated binders, mechanisms of zinc retention and durability of the cement pastes (based on leaching experiments and modelling). The influence of three main parameters was assessed: the gypsum content of the cement, the concentration of $ZnCl_2$ and the thermal evolution at early age.

It follows that materials based on a calcium sulfoaluminate cement containing 20% gypsum are interesting candidates for zinc Zn^{II} stabilization/solidification: there is no delay in hydration, mineralogy of the hydrated phases is slightly dependent on thermal history, mechanical strength is high, dimensional changes are limited and zinc Zn^{II} is well immobilized, even if the cement paste is leached by pure water during a long period (90 d).

Keywords: *sulfoaluminate cement, hydration, leaching, waste conditioning, zinc, chlorides, gypsum, temperature*

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont principalement été réalisés au Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets (L2ED) du Commissariat à l'Energie Atomique de Marcoule, en collaboration avec le Département Génie Civil et Environnemental (DGCE) de l'Ecole des Mines de Douai et le Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et des Argiles (LECBA) du Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay.

De nombreuses personnes ont apporté leur pierre (ou devrais-je dire leur bloc béton ?) à la réalisation de ce travail et je tiens à leur faire part de ma reconnaissance en écrivant ces quelques lignes.

J'ai passé 4 années très enrichissantes au sein du CEA de Marcoule, tant sur le plan scientifique que personnel. Je tiens tout d'abord à remercier Fabien Frizon qui m'a pris en main lors de mon arrivée début 2006 pour un stage ingénieur. C'est en premier lieu avec lui que j'ai appris les bases de la recherche scientifique. Je tiens à le remercier pour son écoute et sa pédagogie. Si j'ai pu ensuite continuer en thèse c'est grâce à Christophe Jousset-Dubien, alors chef du L2ED, qui a très activement soutenu ma candidature (laquelle ne correspondait pas totalement aux sacrosaints critères CEA...). Je le remercie également pour sa gentillesse et pour avoir toujours suivi mon travail avec attention alors même qu'il était sollicité pour une plus haute fonction. J'en profite pour remercier également Stéphane Sarrade qui était à cette époque directeur du Service des Procédés de Décontamination et d'Enrobage des Déchets (SPDE) et qui m'a permis d'effectuer ces travaux dans les meilleures conditions. Je n'oublie pas non plus Florence Bart, actuelle chef du L2ED, qui est vraiment une excellente chef de labo, très à l'écoute de son équipe. Je la remercie pour son soutien et ses encouragements, notamment pendant la phase de rédaction.

Ce mémoire ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui sans Céline Cau-Dit-Coumes avec qui j'ai travaillé au quotidien et qui a su m'encadrer sans me diriger. Je la remercie pour ces trois ans passés ensemble, pour son ouverture d'esprit, sa patience (particulièrement sur la fin, où je devais être un peu pénible !) et pour ses conseils souvent très avisés. Je retiens notamment nos innombrables discussions qui se prolongeaient parfois fort longtemps après que le labo se soit vidé et qui ont permis de bien faire avancer cette thèse.

Je suis très reconnaissant envers M. Denis Damidot de l'Ecole des Mines de Douai pour avoir accepté de diriger ma thèse, pour m'avoir accueilli dans ses locaux et pour son aide inestimable par la suite.

Je remercie Mme Ginette Arliguie de l'Université de Toulouse d'avoir brillamment assurée la présidence de mon jury de thèse.

Je remercie aussi M. Jean Ambroise et M. André Nonat pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. J'ai en particulier apprécié la finesse et l'à-propos des remarques de M. André Nonat. Je ferais désormais particulièrement attention en utilisant le mot « cinétique » et j'essaierais d'éviter de mettre des petits nœuds bleus ou rouges sur les cations calcium ou aluminium, de peur de me faire tirer les oreilles !

Je tiens aussi à remercier M. Nicolas Burlion de l'Université de Lille I, M. Ellis Gartner de Lafarge et tout particulièrement M. Fredrik Glasser, spécialement venu de l'Université d'Aberdeen en Ecosse, qui ont accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie profondément M. Patrick Le Bescop du CEA de Saclay pour sa forte implication, pour ses conseils, ses idées et pour son accueil au LECBA.

Je remercie aussi M. Georges Aouad pour sa gentillesse, son aide indispensable concernant la modélisation et pour avoir supporté stoïquement mes nombreux mails et coups de téléphone en fin de thèse.

Je remercie Mme Cyrille Mercier, M. Nouredine Rafai, M. Thierry Douillard et M. François Sorentino pour leur aide et leurs conseils.

Je remercie bien sûr chaleureusement toute l'équipe du L2ED : Anne, sa secrétaire omnipotente qui sait trouver une solution à chaque problème ; ses techniciens : les « anciens » (anciens par leur expérience bien sûr !) Cathy, Véronique, Maryline, Karine, Adrien, Romain, et en particulier Didier qui m'ont appris toutes les ficelles du labo lors de mes débuts, mais aussi les petits nouveaux Nadège, Pascal, Audrey, Adrien et Jennifer qui m'ont fourni une aide indispensable et très appréciée en fin de thèse et qui ont su remettre de l'ambiance au labo !

Je pense aussi à tous les stagiaires que j'ai connu pendant ces trois ans : Nassira, Aurélie, Pierre, Nicolas, Jonathan et bien sûr Julien que j'ai eu le plaisir d'encadrer et qui a fait un super boulot qui m'a été utile jusqu'à la fin.

Je n'oublie pas non plus mon « co-bureau » Thai Hoa (nos trois ans de thèse sont passés bien vite !) qui est devenu un véritable ami ; j'en profite pour remercier sa femme Lan Huong pour sa gentillesse et ses bons petits plats. Je remercie affectueusement Maud, première thésarde du L2ED pour sa bonne humeur, ses conseils et sa présence à ma soutenance (comme toi je pense qu'il y a eu trop peu « d'assiettes selon l'humeur du chef » entre nous !), Philippe, Damien, ancien de Chimie Clermont comme moi, qui a fait un petit tour par le labo (Moumine est sous bonne garde ne t'inquiète pas !) ainsi que les post-docs passés par le labo (ou juste à coté) Julie, Eglantine et Adel pour leur conseils.

Je souhaite toute la réussite qu'ils méritent aux thésards confirmés que sont la délicate Ha Bach et le un peu moins délicat Dang-Hanh, Ali, Mohamed et bien sûr aussi aux petits nouveaux Jean-Baptiste et Cédric (n'abuse pas des jeux flashs quand même !) que je remercie pour leur bonne humeur et leur disponibilité.

Je remercie tous les ingés, Véronique et Véronique, David et David, Agnès, Arnaud et Aurélien qui d'une façon ou d'une autre m'ont donné un petit coup de main au cours de ces années.

Je tiens aussi à remercier toute la fine équipe du LECBA. En particulier Christophe Gallé pour m'avoir accueilli dans son labo, Benoit et Stéphane pour leurs précieux conseils sur ma présentation de soutenance, Corinne pour son aide indispensable pour les essais de lixiviation, Philippe pour s'être bien pris la tête avec la presse lors des tentatives d'extraction de solution interstitielle et bien sûr Laure, Emeline et Alexandre pour leur bonne humeur.

Je remercie aussi l'équipe du DGCE de l'Ecole de Mines de Douai et en particulier Cyril, Damien et Louis qui m'ont permis de réaliser de superbes images MEB.

Je remercie de tout cœur ma petite famille pour avoir cru en moi, m'avoir soutenu pendant les moments difficiles et pour avoir été présente en force le jour de la soutenance ! Je me souviens notamment de périodes de rédaction très efficaces, passées au calme dans la maison et du petit café de dix heures servi à domicile (c'est-à-dire entre le clavier et la souris !).

Enfin je n'oublie pas ces quelques ami(e)s qui ont une grande place dans mon cœur et qui se reconnaîtront.

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------------------------|
| NOTATIONS | iv |
| LISTE DES FIGURES | v |
| LISTE DES TABLEAUX | xv |
| | |
| INTRODUCTION | 1 |
| | |
| CHAPITRE I - Etat des connaissances sur les ciments sulfo-alumineux | 4 |
| 1 Origine et utilisation des ciments sulfo-alumineux | 4 |
| 1.1 Les différentes sortes de ciments sulfo-alumineux | 4 |
| 1.2 Origine des ciments sulfo-alumineux bélitiques | 5 |
| 1.3 Intérêt et utilisation des ciments sulfo-alumineux bélitiques | 6 |
| 2 Fabrication et impact environnemental | 8 |
| 2.1 Du cru au ciment | 8 |
| 2.2 Composition chimique et minéralogique des ciments | 10 |
| 2.3 Consommation énergétique et production de CO ₂ | 12 |
| 3 Hydratation des ciments sulfo-alumineux bélitiques | 14 |
| 3.1 Réactivité et équations bilans | Erreur ! Signet non défini. |
| 3.2 Caractéristiques des produits d'hydratation | 19 |
| 3.3 Vitesse d'hydratation | 32 |
| 4 Microstructure et propriétés macroscopiques | 38 |
| 4.1 Microstructure des ciments sulfo-alumineux bélitiques | 38 |
| 4.2 Influence de la composition du liant sur les propriétés macroscopiques du matériau hydraté | 43 |
| 5 Durabilité des liants sulfo-alumineux | 48 |
| 5.1 Microstructure et minéralogie de bétons sulfo-alumineux âgés | 48 |
| 5.2 Stabilité dimensionnelle | 48 |
| 5.3 Résistance aux agressions chimiques | 50 |
| 6 Application au conditionnement des déchets | 51 |
| 7 Bilan de la revue bibliographique | 55 |
| 7.1 Les ciments sulfo-alumineux bélitiques - Récapitulatif | 55 |
| 7.2 Conclusion et perspectives en vue du travail de thèse | 57 |
| | |
| CHAPITRE II - Méthodologie et cadre expérimental | 59 |
| 1 Type de clinker et préparation des ciments | 59 |
| 1.1 Choix, composition et minéralogie du clinker sulfo-alumineux | 59 |
| 1.2 Choix du sulfate de calcium et mode de préparation des ciments | 63 |
| 2 Choix et caractéristiques des formulations | 64 |
| 2.1 Choix des paramètres variables de formulation | 65 |
| 2.2 Détermination des dosages optimaux en eau et en sable | 66 |
| 2.3 Préparation des éprouvettes de pâtes de ciment et de mortier | 68 |
| 3 Cure et suivi des matériaux étudiés | 69 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.1 | Les sept premiers jours après le gâchage | 70 |
| 3.2 | Au-delà d'une semaine | 75 |
| 4 | Récapitulatif des formulations étudiées | 75 |

CHAPITRE III - Evolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux lors de l'hydratation par l'eau pure **77**

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Hydratation du clinker seul | 78 |
| 1.1 | Comportement du liant dans les premières minutes de l'hydratation | 78 |
| 1.2 | Déroulement de l'hydratation de 0 à 7 jours | 80 |
| 1.3 | Evolution des matériaux au-delà d'une semaine | 91 |
| 2 | Hydratation du clinker en présence de gypse | 98 |
| 2.1 | Comportement du liant dans les premières minutes de l'hydratation | 98 |
| 2.2 | Déroulement de l'hydratation de 0 à 7 jours | 99 |
| 2.3 | Evolution des matériaux au-delà d'une semaine | 119 |
| 3 | Propriétés des liants hydratés | 125 |
| 3.1 | Microstructure des pâtes âgées de 7 jours | 125 |
| 3.2 | Résistance à la compression | 126 |
| 3.3 | Stabilité dimensionnelle | 129 |
| 4 | Bilan : influence de la température et de la teneur en gypse sur l'évolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux | 133 |

CHAPITRE IV - Evolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux lors de l'hydratation par une solution de chlorure de zinc **135**

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Hydratation des ciments par une solution de chlorure de zinc | 136 |
| 1.1 | Comportement des liants dans les premières minutes de l'hydratation avec une solution de chlorure de zinc à 0,5 mol/L | 136 |
| 1.2 | Déroulement de l'hydratation de 0 à 7 jours | 137 |
| 1.3 | Evolution des pâtes de ciment avec $ZnCl_2$ au-delà d'une semaine | 173 |
| 2 | Propriétés des liants hydratés | 179 |
| 2.1 | Résistance à la compression | 179 |
| 2.2 | Stabilité dimensionnelle | 181 |
| 3 | Bilan : influence du chlorure de zinc sur l'évolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux au cours de l'hydratation | 185 |
| 4 | Localisation du zinc Zn^{II} dans les matériaux hydratés | 187 |
| 4.1 | Insertion dans la structure d'un hydrate cimentaire | 187 |
| 4.2 | Précipitation sous la forme d'un composé insoluble | 193 |
| 4.3 | Adsorption ou complexation de surface | 195 |

CHAPITRE V - Durabilité des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux : étude expérimentale et première approche de modélisation **201**

| | | |
|----------|---|------------|
| 1 | Lixiviation : principe, méthodologie et protocole expérimental | 202 |
| 2 | Résultats expérimentaux des essais de lixiviation | 205 |
| 2.1 | Etude des flux lixiviés | 205 |

| | | |
|---|--|--------------|
| 2.2 | Caractérisation des solides dégradés _____ | 209 |
| 3 | Modélisation chimique des essais de lixiviation _____ | 218 |
| 3.1 | HYTEC : principe du modèle _____ | 218 |
| 3.2 | Paramètres de la modélisation _____ | 219 |
| 3.3 | Résultats de la modélisation _____ | 223 |
| 3.4 | Bilan : analyse critique des résultats de modélisation _____ | 228 |
| CONCLUSION GENERALE _____ | | 230 |
| PERSPECTIVES _____ | | 235 |
| BIBLIOGRAPHIE _____ | | 237 |
| ANNEXE A Résultats complémentaires aux chapitres III, IV et V ____ | | A - 1 |
| ANNEXE B Techniques de caractérisation _____ | | B - 1 |
| ANNEXE C Base de données thermodynamiques _____ | | C - 1 |

NOTATIONS

Notations cimentières

| | |
|-----------------|--------------------------------|
| <i>C</i> | CaO |
| <i>Č</i> | CO ₂ |
| <i>A</i> | Al ₂ O ₃ |
| <i>F</i> | Fe ₂ O ₃ |
| <i>S</i> | SiO ₂ |
| <i>Š</i> | SO ₃ |
| <i>T</i> | TiO ₂ |
| <i>M</i> | MgO |
| <i>H</i> | H ₂ O |

Notation des phases cimentaires (Diffractogrammes et thermogrammes)

| <i>Notation</i> | <i>Formule</i> | <i>Nom</i> |
|------------------------------|---|--|
| <i>Y</i> | C ₄ A ₃ Š | ye'elinite |
| <i>G</i> | CŠH ₂ | gypse |
| <i>E</i> | C ₃ A.3CŠ.H ₃₂ | ettringite |
| <i>M</i> | C ₃ A.CŠ.H ₁₂ | monosulfoaluminate de calcium hydraté |
| <i>M₁₄</i> | C ₃ A.CŠ.H ₁₄ | monosulfoaluminate de calcium hydraté |
| <i>A</i> | AH ₃ | hydroxyde d'aluminium - gibbsite |
| <i>S</i> | C ₂ ASH ₈ | strätlingite |
| <i>Hc</i> | C ₃ A.½CČ.½CH.H ₁₁ | hemi-carboaluminate de calcium hydraté |
| <i>Hs</i> | C ₃ A.½CŠ.½CH.H ₁₂ | hemi-sulfoaluminate de calcium hydraté |
| <i>Hg</i> | C ₃ AS _x H _{6-2x} | hydrogrenat silicaté |
| <i>K</i> | C ₃ A.½CŠ.½CCL ₂ .H ₁₀ | sel de Kuzel |
| <i>F</i> | C ₃ A.CCL ₂ .H ₁₀ | sel de Friedel |
| <i>Q</i> | SiO ₂ | quartz |
| <i>P</i> | CaO.TiO ₂ | perovskite |

LISTE DES FIGURES

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Exemples de réalisations chinoises à base de ciments sulfo-alumineux (Sharp 1999; Zhang, L. 1999). | 7 |
| Figure 2 : Influence du gypsage d'un ciment sulfo-alumineux sur la nature et la quantité des hydrates formés (Glasser 2001a) (phase ferrite non prise en compte). | 18 |
| Figure 3: Influence du gypsage sur le rapport E/C minimal permettant l'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux (Glasser 2001a). | 18 |
| Figure 4 : Diagrammes des phases stables des systèmes (a) CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O et (b) CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O à 25°C, les axes sont gradués en racine 5 ^{ème} de la concentration, HG Si High = C ₃ AS _{0,8} H _{4,4} et HG Si low = C ₃ AS _{0,3} H _{5,4} ; C-S-H SI et SII = C-S-H de type I et II ayant respectivement un rapport C/S de 1,1 et 1,8, AH3 correspond à la gibbsite. | 19 |
| Figure 5 (a) à (d) : Points invariants du système CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -CaSO ₄ -H ₂ O à 25°C, représentés dans un repère [Ca]-[Al]-[Si] avec [SO ₄] fixé. Certaines parties des diagrammes n'ont pas été calculées mais simplement dessinées. | 22 |
| Figure 6 : Concentrations maximales en sulfate pour lesquelles les hydrates sont stables. | 22 |
| Figure 7 : Schéma de la structure de l'ettringite, (a) colonne [Ca ₃ (Al,Fe)(OH) ₆ .12H ₂ O ³⁺], (b) canaux entre les colonnes, modifié d'après Moore et Taylor (Moore 1970) et Struble (Struble 1987). | 23 |
| Figure 8 : Diagramme de phases du système CaO-Al ₂ O ₃ -CaSO ₄ -H ₂ O (Damidot 2005) | 25 |
| Figure 9 : Diagramme de phases simplifié montrant l'évolution de la concentration en sulfate pour les points invariants AH ₃ + C ₃ AH ₆ + Ettringite et AH ₃ + gypse + Ettringite en fonction de la concentration en sodium. | 25 |
| Figure 10: Représentation schématique de la structure d'une phase AFm : le monosulfoaluminate de calcium hydraté (Renaudin 1998). | 26 |
| Figure 11 : Motifs d'empilement des feuilletts d'hydroxyde d'aluminium dans la gibbsite et la bayérite (Renaudin 1998; Zhang, J. S. 2009). | 27 |
| Figure 12 : Solubilité de (a) l'hydroxyde d'aluminium amorphe et de (b) la gibbsite en fonction du pH à 25°C.* domaines d'existence de AlOH ²⁺ et Al(OH) ₂ ⁺ . Modifié d'après (Zhang, J. S. 2009). | 28 |
| Figure 13 : Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H (Nonat 2008) | 29 |
| Figure 14 : Représentation de l'évolution du rapport Ca/Si du solide en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre à température ambiante (Frizon 2006). | 29 |
| Figure 15 : Suivi des 24 premières heures d'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (Zhang, L. 2002), E/C = 0,44 – T = 25°C, (a) évolution du flux thermique instantané et du flux thermique cumulé au cours du temps ; (b) Evolution de l'intensité des raies de diffraction de la ye'elinite (d = 3.76 Å), de l'ettringite (d = 9.70 Å) et du gypse (d=7.60 Å). | 34 |
| Figure 16 : Représentation schématique de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux (Zhang, L. 2002). | 35 |
| Figure 17 : Evolution des teneurs en anhydres et en hydrates lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux riche en ye'elinite, teneurs correspondant à l'intensité des principales raies de diffraction des rayons X, ⁽¹⁾ les symboles indiquent l'intensité de la raie principale : +++++ = très élevée, +++ = élevée, ++ = moyenne, + = faible, (Bernardo 2006). | 36 |
| Figure 18 : Description de l'hydratation d'un grain de clinker de ciment sulfo-alumineux à l'aide d'un modèle de sphère rétrécissante (Zhang, L. 2002). | 39 |
| Figure 19 : Microstructure d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (E/C = 0,44) conservée pendant 24 h à 55 °C, composition du ciment dans le Tableau 10, (Zhang, L. 2002). | 39 |
| Figure 20 : Porosité de mortiers de ciments sulfo-alumineux et Portland conservés sous eau à température ambiante, gypsage 25,4%, E/C = 0,45 et S/C = 3, (Kalogridis 2000). | 40 |

| | |
|---|----|
| Figure 21 : Influence de la durée de cure sous eau sur le pH de la solution interstitielle d'éprouvettes de mortier, E/C de 0,45 et S/C de 3, gypsage 25,4 %, cure sous eau à $20 \pm 1,5^\circ\text{C}$ (Kalogridis 2000). | 41 |
| Figure 22 : Influence du dosage en gypse sur la quantité d'ettringite formée et sur le taux d'expansion du matériau, E/C = 0,3 (Wang 1992). | 43 |
| Figure 23 : Evolution de la résistance à la compression de bétons de ciments Portland (PC), alumineux (CAC) et sulfo-alumineux (SAC, FAC) (Quillin 2001), cure sous eau à 20°C , composition des bétons donnée dans le Tableau 18. | 46 |
| Figure 24 : (a) Comparaison de l'expansion longitudinale d'éprouvettes de ciment Portland (II) ou sulfo-alumineux (I) conservées sous eau à 20°C , E/C = 0,40 (Kasselouri 1995) ; (b) Expansion de bétons de E/C = 0,7 avec 0, 22 et 36% de gypse (Alaoui 2007b). | 49 |
| Figure 25 : Hygrométrie au sein d'éprouvettes de mortier conservés en sac étanche, composition Figure 2, gypsage : 18 %, S/C = 2,5 (Glasser 2001a) | 49 |
| Figure 26 : Illustration schématique des différents mécanismes permettant la solidification d'un déchet (Manceau 2002). | 51 |
| Figure 27 : (a) Pourcentage d'eau contenue dans les hydrates en fonction de la durée de l'hydratation, (b) Résultats des essais de lixiviation dans l'eau distillée et l'acide nitrique à pH 4, (Albino 1996) | 53 |
| Figure 28 : Concentrations en métaux lourds dans la solution de lixiviation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux âgée de 90 jours (Peysson 2005b). | 54 |

Chapitre II

| | |
|---|----|
| Figure 29 : Diffractogramme X du clinker sulfo-alumineux KTS 100 Belitex, les notations sont définies au début de ce mémoire. | 61 |
| Figure 30 : Microstructure du clinker KTS 100 Belitex, observation MEB (électrons rétrodiffusés) et pointés EDS (Energy Dispersive Spectrometry) | 61 |
| Figure 31 : Distribution volumique du diamètre des particules de clinker et surface BET, ⁽¹⁾ 1 ^{er} décile, médiane et 9 ^{ème} décile. | 63 |
| Figure 32 : Distribution volumique du diamètre des particules de gypse et surface BET comparées à celles du clinker, ⁽¹⁾ 1 ^{er} décile, médiane et 9 ^{ème} décile. | 64 |
| Figure 33 : Influence du rapport S/C sur l'échauffement de mortiers de clinker sulfo-alumineux. | 67 |
| Figure 34 : Granulométrie du mélange de sable utilisé pour formuler l'enrobé. | 68 |
| Figure 35 : (a) Exemple de l'évolution de la température au cœur d'un mortier sans chlorure de zinc et avec 10% de gypse en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant. (b) définition du cycle de température correspondant. | 71 |
| Figure 36 : Ecart de température existants entre la calorimétrie de référence et le cœur des éprouvettes dans l'étuve, formulation sans chlorure de zinc et avec respectivement (a) 10 % et (b) 20 % de gypse. | 71 |
| Figure 37 : Exemple de programme de température corrigé et de son application sur une pâte de ciment, formulation sans chlorure de zinc et avec 10% de gypse. | 72 |
| Figure 38 : Différences de températures entre des éprouvettes soumises à un cycle thermique et les matériaux de référence conservés à 20°C , formulation sans chlorure de zinc et avec 10% de gypse. | 72 |

Chapitre III

| | |
|---|----|
| Figure 39 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâte CEO pour des rapports E/C de 0,5 et 0,55 ; t = 0 min correspond au début du malaxage. | 78 |
| Figure 40 : Comparaison entre une pâte de ciment CEO après 5 minutes d'hydratation et le clinker sulfo-alumineux. DTG = dérivée des courbes d'analyse thermogravimétrique | 79 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figure 41 : Evolution de la proportion de ye'elimite et de la température interne dans une pâte de ciment CE0 pendant les 30 premières heures de l'hydratation, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.</i> | 81 |
| <i>Figure 42 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE0, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.</i> | 81 |
| <i>Figure 43 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE0, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 82 |
| <i>Figure 44 : Comparaison entre CE0 et YE0 à l'échéance de 7 j.</i> | 83 |
| <i>Figure 45 : Evolution de la minéralogie des pâtes CE0 et YE0 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).</i> | 85 |
| <i>Figure 46 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CE0t, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 86 |
| <i>Figure 47 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE0t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.</i> | 87 |
| <i>Figure 48 : Evolution de la proportion de ye'elimite et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique dans une pâte de ciment CE0t pendant les 30 premières heures de l'hydratation, 100% correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min.</i> | 87 |
| <i>Figure 49 : Comparaison entre CE0t et CE0 à l'échéance de 7 j.</i> | 88 |
| <i>Figure 50 : Evolution de la minéralogie des pâtes CE0 et CE0t au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).</i> | 90 |
| <i>Figure 51 : Diffractogrammes des formulations CE0 et CE0t enregistrés après arrêt d'hydratation aux échéances 7 et 360 j. Les diffractogrammes d'une pâte préparée à partir de ye'elimite (YE0) sont donnés à titre de comparaison aux échéances de 7 j et 90 j.</i> | 91 |
| <i>Figure 52 : Analyses thermogravimétriques des formulations YE0, CE0 et CE0t effectuées après arrêt d'hydratation aux échéances 7 et 360 j ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.</i> | 92 |
| <i>Figure 53 : Evolution de la proportion de ye'elimite dans les formulations YE0, CE0 et CE0t entre 2 h et 360 j, 100 % correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min.</i> | 92 |
| <i>Figure 54 : Diffractogramme et dérivée du thermogramme de la fraction solide d'une suspension de clinker (E/C = 10) maintenue sous agitation pendant 7 j à 25°C, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.</i> | 95 |
| <i>Figure 55 : Hydratation de C₂S dans un système gibbsite + C₃A.C\check{S}.H₁₂ + C₃A.3C\check{S}.H₃₂ obtenu en hydratant de la ye'elimite dans l'eau pure ; données d'entrée : [ye'elimite] = 0,2 mol/L ; calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, HgSiHigh = hydrogéné silicaté = C₃AS_{0,8}H_{4,4}.</i> | 96 |
| <i>Figure 56 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâtes CE0 et CE2 avec un rapport E/C de 0,5 t = 0 min correspond au début du malaxage.</i> | 98 |
| <i>Figure 57 : Comparaison entre des pâtes de ciment avec ou sans gypse après 5 minutes d'hydratation.</i> | 99 |
| <i>Figure 58 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CE2, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 100 |
| <i>Figure 59 : Evolution de la proportion de ye'elimite, de gypse et de la température interne dans une pâte de ciment CE2 pendant les 25 premières heures de l'hydratation, 100 % correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.</i> | 101 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figure 60 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE2, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.</i> | 101 |
| <i>Figure 61 : Comparaison entre CE0, CE1, CE2 et CE3,5 à l'échéance de 7 j</i> | 103 |
| <i>Figure 62 : Influence du dosage en gypse sur le flux thermique dégagé lors de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux, mesures effectuées en microcalorimétrie isotherme à 25°C.</i> | 105 |
| <i>Figure 63 : Minéralogie à 7 et 24 h d'une pâte de ciment CE2 placée en calorimétrie isotherme adiabatique (25°C).</i> | 106 |
| <i>Figure 64 Evolution de la minéralogie des pâtes CE0, CE1, CE2 et CE3,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).</i> | 108 |
| <i>Figure 65 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CE2t, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 109 |
| <i>Figure 66 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE2t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.</i> | 110 |
| <i>Figure 67 : Evolution de la proportion de ye'elimite, de gypse et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique dans une pâte de ciment CE2t pendant les 25 premières heures de l'hydratation, 100 % correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min.</i> | 110 |
| <i>Figure 68 : Comparaison entre CE0t, CE1t, CE2t et CE3,5t à l'échéance de 7 j</i> | 112 |
| <i>Figure 69 : Chaleur cumulée en fonction de la teneur en gypse, mesurée par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur 1575 g de mortier.</i> | 114 |
| <i>Figure 70 : Diffractogrammes X entre $2\theta = 5^\circ$ et $2\theta = 10^\circ$ de pâtes de ciment âgées de 7 j, préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C soit à un cycle thermique.</i> | 115 |
| <i>Figure 71 : Consommation de ye'elimite lors de l'hydratation de pâtes de ciment préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C soit à un cycle thermique.</i> | 116 |
| <i>Figure 72 : Thermogrammes de pâtes de ciment âgées de 7 j, préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C soit à un cycle thermique.</i> | 117 |
| <i>Figure 73 : Evolution de la minéralogie des pâtes CE0t, CE1t, CE2t et CE3,5t au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).</i> | 118 |
| <i>Figure 74 Evolution de la minéralogie des pâtes CE0, CE0t, CE2 et CE2t au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).</i> | 119 |
| <i>Figure 75 : Diffractogrammes des formulations CE2 et CE2t enregistrés après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.</i> | 120 |
| <i>Figure 76 : Analyses thermogravimétriques des formulations CE2 et CE2t effectuées après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.</i> | 120 |
| <i>Figure 77 : Evolution de la quantité de ye'elimite consommée en fonction du temps dans les pâtes préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C, soit à un cycle thermique ; pour chaque formulation, les traits en pointillés indiquent la quantité initiale de ye'elimite.</i> | 121 |
| <i>Figure 78 : Diffractogrammes et dérivées des thermogrammes des fractions solides d'une suspension de clinker et de la suspension d'un ciment avec 20 % de gypse (E/C = 10) maintenues sous agitation pendant 7 j à 25°C, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.</i> | 122 |
| <i>Figure 79 : Hydratation de C_2S dans un système gibbsite + $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ + $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$ obtenu en hydratant un mélange ye'elimite + gypse dans l'eau pure ; données d'entrée : $[ye'elimite] = 0,2 \text{ mol/L}$</i> | |

| | |
|--|-----|
| [gypse] = 0,1 mol/L ; calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, HgSiHigh = hydrogrenat silicaté = $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$. | 123 |
| Figure 80 : Microstructure des pâtes de ciments CE0t, CE1t et CE2t âgées de 7 j, observation MEB sur sections polies et microanalyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie.. | 126 |
| Figure 81 : Résistance en compression mesurée entre 1 et 360 j sur des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux (éprouvettes 4 x 4 x 16 cm ³ ; E/C = 0,55 ; S/C = 3) conservés dans des sacs plastiques scellés. | 127 |
| Figure 82 : Résistance en compression mesurée sur des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux (E/C = 0,55 ; S/C = 3) conservés dans des sacs plastiques scellés, (a) entre 1 et 7 j, (b) en fonction du dosage en gypse du ciment, « t » indique que le mortier a été soumis à un cycle thermique. | 128 |
| Figure 83 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de mortier conservées en sac à 21 ± 2 °C et gain de masse des éprouvettes de mortier conservées sous eau à 21 ± 2 °C. | 129 |
| Figure 84 : Variations dimensionnelles mesurées automatiquement des éprouvettes de mortiers conservées sous eau à 20 ± 1 °C, la Figure 168 en Annexe A présente les variations dimensionnelles mesurées avec un rétractomètre manuel. | 131 |
| Figure 85 : Microstructure d'une éprouvette ME2t conservée sous eau et couche d'ettringite recouvrant une éprouvette ME0t conservée dans les mêmes conditions. | 131 |

Chapitre IV

| | |
|---|-----|
| Figure 86 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâte CE0, CE2, CZ0 0,5 et CZ2 0,5 avec un rapport E/C initial de 0,5, t = 0 min correspond au début du malaxage, (b) le chlorure de zinc est ajouté après le début de la mesure, il est préalablement dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour que le rapport E/C de la pâte passe de 0,5 à 0,6, cette solution est ramenée à 20 ± 1 °C. | 136 |
| Figure 87 : (a) et (b) Comparaison entre des pâtes de ciment préparées avec ou sans chlorure de zinc après 5 minutes d'hydratation. (c) Diffractogrammes avant et après raidissement d'une pâte de type CZ2 0,5 dans lequel le déchet a été ajouté après 8 min (voir Figure 86.b). | 137 |
| Figure 88 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ0 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation. | 138 |
| Figure 89 : Evolution de la proportion de ye'elimate et de la température interne dans les pâtes de ciment CE0 et CZ0 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation, sur le graphique de droite les courbes sont lissées, (1) artefact causé par un défaut de régulation de l'enceinte climatique. | 139 |
| Figure 90 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ0 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B. | 139 |
| Figure 91 : Comparaison entre CE0 et CZ0 0,5 à l'échéance de 7 j. | 141 |
| Figure 92 : Evolution du pH lors de l'ajout de clinker dans de l'eau pure et dans une solution à 0,0275 mol/L de chlorure de zinc, rapport E/C = 10, solution thermostatée à 25°C. | 142 |
| Figure 93 : Hydratation de ye'elimate dans une solution de ZnCl ₂ , données d'entrée : [Zn ²⁺] = 0,5 mol/L [Cl] = 1 mol/L et calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, ZnO exclu de la base. | 143 |
| Figure 94 : Evolution de la minéralogie de la pâte CZ0 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange). | 146 |
| Figure 95 : Evolution de la proportion de ye'elimate et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant dans les pâtes de ciment CE0t et CZ0t 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation. | 146 |
| Figure 96 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ0t 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation. | 147 |

- Figure 97 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ0t 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B. _____ 148
- Figure 98 : (a) Comparaison entre CE0t et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j. _____ 149
- Figure 99 : Microstructure d'une pâte CZ0t 0,5 âgée de 7 j, observation au MEB sur section polie (électrons rétrodiffusés). _____ 150
- Figure 100 : Effet de différents sels solubles à 0,5 mol/L sur la vitesse d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux sans gypse, la température des solutions est amenée à 20 ± 1 °C avant le gâchage. 153
- Figure 101 : Evolution de la minéralogie des pâtes CZ0 0,5 et, CZ0t 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange). _____ 154
- Figure 102 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ2 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation. _____ 155
- Figure 103 : Evolution de la proportion de ye'elimite et de la température interne dans les pâtes de ciment CE2 et CZ2 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation, sur le graphique de droite les courbes sont lissées, (1) artefact causé par un défaut de régulation de l'enceinte climatique. __ 156
- Figure 104 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ2 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B. _____ 156
- Figure 105 : (a) Comparaison entre CE2 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j. _____ 157
- Figure 106 : Diagramme de phases simplifié du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C. $1-1-2\text{Cl} = \text{CaO.CaCl}_2.2\text{H}_2\text{O}$ et $3-1-15\text{Cl} = 3\text{CaO.CaCl}_2.15\text{H}_2\text{O}$, les étoiles se rapportent à la composition de la solution interstitielle indiquée Tableau 35. _____ 158
- Figure 107 : Hydratation de ye'elimite dans une solution de ZnCl_2 en présence de gypse, données d'entrée : $[\text{Zn}^{2+}] = 0,5 \text{ mol/L}$, $[\text{Cl}^-] = 1 \text{ mol/L}$ et gypse = 0,5 mol/L, calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, ZnO exclu de la base. _____ 160
- Figure 108: Evolution de la minéralogie des pâtes CZ0 0,5, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange). _____ 162
- Figure 109 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ2t 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation. _____ 163
- Figure 110 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ2t 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B. _____ 164
- Figure 111 : Evolution de la proportion de ye'elimite et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant dans les pâtes de ciment CE2t et CZ2t 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation. _____ 164
- Figure 112 : Comparaison entre CE2t et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j. _____ 165
- Figure 113 : (a) Comparaison entre CZ0t 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j. _____ 165
- Figure 114 : Section polie d'une pâte CZ2t 0,5, observation MEB (électrons rétrodiffusés). _____ 166
- Figure 115 : Microstructure d'une pâte CZ2t 0,5 âgée de 7 j, observation MEB, pointés EDS et cartographies élémentaires. _____ 167
- Figure 116 : Evolution de la minéralogie des pâtes CZ0 0,5, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange). _____ 169
- Figure 117 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâtes à base de clinker gâchées avec une solution de ZnCl_2 ou CaCl_2 à 0,5 mol/L et un rapport E/C initial de 0,5 ; les sels de zinc ajoutés sont

| | |
|---|-----|
| <i>préalablement dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour que le rapport E/C de la pâte passe de 0,5 à 0,55 (ces solutions sont ramenées à 20 ± 1 °C).</i> | 170 |
| <i>Figure 118 : Observation par microscopie électronique à balayage du composé λ, effectuée sur une pâte CZ0 0,5 après raidissement et arrêt d'hydratation.</i> | 170 |
| <i>Figure 119 : Thermogramme et image MEB de la phase $5ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 15H_2O$.</i> | 171 |
| <i>Figure 120 : Evolution de la quantité de ye'elinite consommée en fonction du temps avec ou sans $ZnCl_2$, gypse et cycle thermique, G = proportion de gypse dans le mélange.</i> | 173 |
| <i>Figure 121 : Diffractogrammes partiels des formulations avec $ZnCl_2$, avec ou sans gypse et cycle thermique, enregistrés après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.</i> | 174 |
| <i>Figure 122 : Hydratation de C_2S dans un système gibbsite + ettringite + sel de Kuzel + sel de Friedel + $CaZn_2(OH)_6$ obtenu en hydratant de la ye'elinite dans une solution de $ZnCl_2$; données d'entrée : ye'elinite = 0,4 mol/L, $[Zn^{2+}] = 0,5$ mol/L et $[Cl^-] = 1$ mol/L; calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C.</i> | 175 |
| <i>Figure 123 : Diffractogrammes et dérivées des thermogrammes des fractions solides de suspensions de clinker dans de l'eau pure et dans une solution de $ZnCl_2$ (E/C = 10) maintenues sous agitation pendant 7 j à 25°C, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.</i> | 176 |
| <i>Figure 124 : Diffractogrammes et dérivées des thermogrammes des fractions solides de suspensions clinker + 20 % de gypse dans de l'eau pure et dans une solution de $ZnCl_2$ (E/C = 10) maintenues sous agitation pendant 7 j à 25°C, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.</i> | 177 |
| <i>Figure 125 : Résistance en compression mesurée entre 1 et 360 j sur des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux préparés avec 0 ou 0,5 mol/L de $ZnCl_2$ dans la solution de gâchage (éprouvettes $4 \times 4 \times 16$ cm³; E/C = 0,55; S/C = 3) et conservés dans des sacs plastiques scellés.</i> | 179 |
| <i>Figure 126 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de mortier conservées en sac et variations pondérales des éprouvettes de mortier conservées sous eau à 21 ± 2 °C.</i> | 181 |
| <i>Figure 127 : Variations dimensionnelles mesurées automatiquement des éprouvettes de mortier conservées sous eau à 20 ± 1 °C, la Figure 180 en Annexe A présente les variations dimensionnelles mesurées avec un rétractomètre manuel.</i> | 182 |
| <i>Figure 128 : Microstructure d'une éprouvette MZ0t 0,5 conservée sous eau, observation MEB.</i> | 183 |
| <i>Figure 129 : Superposition des cartographies EDS du zinc (jaune) et du soufre (vert) réalisées au microscope électronique à balayage sur une pâte CZ2t 0,5 (2 h d'enregistrement).</i> | 190 |
| <i>Figure 130 : Particules d'ettringite déposées sur une grille de cuivre provenant de pâtes de ciment CZ2t 0,5 et CZ2 2, puis observées et analysées en STEM in MEB, le carbone provient du support de l'échantillon et le chrome du détecteur.</i> | 191 |
| <i>Figure 131 : Superposition des cartographies EDS du zinc (jaune) et du chlore (violet) réalisées au microscope électronique à balayage sur une pâte CZ2t 0,5 (2 h d'enregistrement).</i> | 192 |
| <i>Figure 132 : Particule de chloro-AFm déposée sur une grille de cuivre provenant d'une pâte de ciment CZ2t 0,5 observée et analysée en STEM in MEB, le carbone provient du support de l'échantillon et le chrome du détecteur.</i> | 192 |
| <i>Figure 133 : Diffractogramme et thermogramme de la surface dégradée d'une pâte CZ2t 0,5 ayant été lixiviée 90 j dans de l'eau à pH 7.</i> | 194 |
| <i>Figure 134 : Observation STEM in MEB et analyse EDS d'une particule provenant de la surface dégradée d'un échantillon de pâte CZ2t 0,5 après 3 mois de lixiviation à pH 7.</i> | 196 |
| <i>Figure 135 : Observation STEM in MEB et analyse EDS de particules provenant de la surface dégradée et de la zone saine d'un échantillon de pâte CZ2t 0,5 après 3 mois de lixiviation à pH 7.</i> | 198 |
| <i>Figure 136 : Observation MET et micro-analyse d'une particule provenant de la surface dégradée d'un échantillon de pâte CZ2t 0,5 après 3 mois de lixiviation à pH 7.</i> | 199 |

Chapitre V

| | |
|--|-----|
| <i>Figure 137 : Réacteur contenant les deux échantillons plongés dans l'eau pure.</i> | 204 |
| <i>Figure 138 : Observation MEB et analyse EDS du précipité présent dans la solution de lixiviation d'une pâte CZ2t 0,5.</i> | 206 |
| <i>Figure 139 : Quantités d'ions hydroxyde, calcium, sulfate et chlorure relâchés durant la lixiviation d'une pâte CZ2t 0,5 par de l'eau pure (pH 7, 20°C).</i> | 207 |
| <i>Figure 140 : Comparaison des quantités cumulées lixiviées d'anions hydroxyde, sulfate et de cations calcium relâchés lors de la lixiviation des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t.</i> | 208 |
| <i>Figure 141 : Zonation des pâtes de ciments CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C), d'après les données de DRX.</i> | 210 |
| <i>Figure 142 : Observations MEB et cartographies élémentaires de sections polies (coupes réalisées perpendiculairement à la surface dégradée) de pâtes de ciments CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).</i> | 211 |
| <i>Figure 143 : Diffractogrammes partiels de la zone dégradée d'une pâte CE0t après 3 mois de lixiviation à pH 7 et 20 °C.</i> | 213 |
| <i>Figure 144 : Cartographies élémentaires (Cl et Zn) enregistrées sur une coupe de la pâte de ciment CZ2t 0,5 après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).</i> | 214 |
| <i>Figure 145 : Thermogrammes des zones surfaciques des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).</i> | 216 |
| <i>Figure 146 : Diffractogrammes des zones surfaciques des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).</i> | 216 |
| <i>Figure 147 : Thermogramme de la zone dégradée de la pâte CZ2t 0,5 après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).</i> | 217 |
| <i>Figure 148 : Schéma du domaine utilisé pour la modélisation.</i> | 222 |
| <i>Figure 149 : Résultat de la simulation de la dégradation de la pâte CE0t après 90 j de lixiviation par de l'eau pure (pH = 7, 20 °C) ; les symboles → (stable jusqu'à) ∨ (diminue jusqu'à) ↗ (augmente jusqu'à) indiquent les variations des teneurs en hydrates en fonction de la profondeur (en mm).</i> | 225 |
| <i>Figure 150 : Résultat de la simulation de la dégradation de la pâte CE2t après 90 j de lixiviation par de l'eau pure (pH = 7, 20 °C) ; les symboles → (stable jusqu'à) ∨ (diminue jusqu'à) ↗ (augmente jusqu'à) indiquent les variations des teneurs en hydrates en fonction de la profondeur (en mm).</i> | 226 |
| <i>Figure 151 : Résultat de la simulation de la dégradation de la pâte CZ2t 0,5 après 90 j de lixiviation par de l'eau pure (pH = 7, 20 °C) ; les symboles → (stable jusqu'à) ∨ (diminue jusqu'à) ↗ (augmente jusqu'à) indiquent les variations des teneurs en hydrates en fonction de la profondeur (mm).</i> | 227 |

Annexe A

| | |
|---|---|
| <i>Figure 152: Diffractogrammes du mélange ye'elinite + eau YE0, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 2 |
| <i>Figure 153 : Analyses thermogravimétriques du mélange ye'elinite + eau YE0, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.</i> | 2 |
| <i>Figure 154 : Evolution de la proportion de ye'elinite et de la température interne dans le mélange ye'elinite + eau (YE0) pendant les 35 premières heures de l'hydratation, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.</i> | 3 |
| <i>Figure 155 : Diffractogramme et thermogramme du mélange ye'elinite + 20 % gypse + eau YE2, effectués après arrêt d'hydratation à 7 j.</i> | 3 |
| <i>Figure 156 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE1, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 4 |
| <i>Figure 157 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE3,5, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 4 |

| | |
|---|----|
| <i>Figure 158 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE1, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.</i> | 5 |
| <i>Figure 159 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE3,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.</i> | 5 |
| <i>Figure 160 : Evolution des proportions de ye'elinite et de gypse ainsi que la température interne dans les pâtes de ciment CE1et CE3,5 pendant les 25 premières heures de l'hydratation, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.</i> | 5 |
| <i>Figure 161 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE1t, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 6 |
| <i>Figure 162 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE3,5t, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.</i> | 6 |
| <i>Figure 163 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE1t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.</i> | 7 |
| <i>Figure 164 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE3,5t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.</i> | 7 |
| <i>Figure 165 : Evolution de la proportion de ye'elinite, de gypse et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique dans les pâtes de ciment CE1tet CE3,5t pendant les 25 premières heures de l'hydratation, 100 % correspond à la teneur en ye'elinite et en gypse à l'échéance de 5 min.</i> | 7 |
| <i>Figure 166 : Diffractogrammes des formulations CE1, CE3,5, CE1t et CE3,5t effectués après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.</i> | 8 |
| <i>Figure 167 : Analyses thermogravimétriques des formulations CE1, CE3,5, CE1t et CE3,5t effectuées après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.</i> | 8 |
| <i>Figure 168 : Variations dimensionnelles mesurées manuellement (rétractomètre) des éprouvettes de mortiers conservées sous eau à 21 ± 2 °C.</i> | 9 |
| <i>Figure 169 : Diffractogrammes partiels des mortiers ME0t et ME2t âgés de 1 an conservés sous eau et en sacs scellés.</i> | 9 |
| <i>Figure 170 : (a) Comparaison entre CE0t et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j.</i> | 10 |
| <i>Figure 171 : (a) Comparaison entre CE2 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j.</i> | 10 |
| <i>Figure 172 : (a) Comparaison entre CZ0t 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j.</i> | 10 |
| <i>Figure 173 : Courbes de flux thermiques enregistré par calorimétrie isotherme sur des pâtes sans gypse préparées avec des concentrations en chlorure de zinc de 0 et 0,01 mol/L.</i> | 11 |
| <i>Figure 174 : Courbes de chaleur cumulée mesurées par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers sans gypse préparés avec des concentrations en chlorure de zinc allant de 0 à 5 mol/L.</i> | 11 |
| <i>Figure 175 : Courbes de chaleur cumulée mesurées par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers avec gypse préparés avec des concentrations en chlorures de zinc allant de 0 à 5 mol/L.</i> | 11 |
| <i>Figure 176 : Evolution du pH lors de l'ajout de clinker ou d'un mélange clinker + 20 % de gypse dans de l'eau pure et dans une solution à 0,0275 mol/L de chlorure de zinc, rapport E/C = 10, solution thermostatée à 25°C.</i> | 12 |

| | |
|--|----|
| <i>Figure 177 : Effet de la présence de CaCl_2 et ZnCl_2 à 0,5 mol/L sur la vitesse d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux avec 20 % de gypse, la température des solutions est amenée à 20 ± 1 °C avant le gâchage.</i> | 12 |
| <i>Figure 178 : Diffractogrammes des formulations avec ZnCl_2, avec ou sans gypse et cycle thermique, enregistrés après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.</i> | 13 |
| <i>Figure 179 : Thermogrammes des pâtes de ciment CZ0 0,5, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 aux échéances de 7 et 360 j.</i> | 13 |
| <i>Figure 180 : Variations dimensionnelles mesurées manuellement (rétractomètre) des éprouvettes de mortiers conservées sous eau à 21 ± 2 °C.</i> | 14 |
| <i>Figure 181 : Diffractogrammes partiels des mortiers MZ0t 0,5 et MZ2t 0,5 âgés de 1 an conservés sous eau et en sacs scellés.</i> | 14 |
| <i>Figure 182 : Thermogramme de la simonkolleite, condition d'analyse en Annexe B.</i> | 15 |
| <i>Figure 183 : Quantités d'ions hydroxyde, calcium et sulfates relâchés durant la lixiviation d'une pâte CE2t par de l'eau pure (pH 7, 20°C).</i> | 15 |
| <i>Figure 184 : Quantités d'ions hydroxyde, calcium et sulfates relâchés durant la lixiviation d'une pâte CE2t par de l'eau pure (pH 7, 20°C).</i> | 15 |
| <i>Figure 185 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de ciment CZ2t 0,5 lixiviée pendant 3 mois à pH 7 et 20 °C.</i> | 16 |
| <i>Figure 186 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de ciment CE2t lixiviée pendant 3 mois à pH 7 et 20 °C.</i> | 16 |
| <i>Figure 187 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de ciment CE0t lixiviée pendant 3 mois à pH 7 et 20 °C.</i> | 17 |

Annexe B

| | |
|--|---|
| <i>Figure 188 : Représentation des teneurs en ye'elimite et en gypse de liants sulfo-alumineux avec 0, 10, 20 et 35 % de gypse, déterminée par DRX (sauf pour la valeur maximale de chaque série) en fonction de leur teneur en gypse.</i> | 1 |
| <i>Figure 189 : Thermogramme de l'ettringite pure</i> | 3 |
| <i>Figure 190 : Thermogramme du monosulfoaluminate de calcium hydraté quasi-pur (une petite quantité d'ettringite est présente).</i> | 3 |
| <i>Figure 191 : Outil de compression et dispositif expérimental pour l'extraction de solutions interstitielles.</i> | 7 |

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Composition chimique typique d'un ciment Portland et d'un ciment sulfo-alumineux, en pourcentage massique, (Gartner 2006; Janotka 1999; Neville 2000; Popescu 2003; Zhang, L. 1999; Zivica 2000). | 10 |
| Tableau 2 : Composition minéralogique d'un ciment Portland et d'un ciment sulfo-alumineux, en pourcentage massique ; $0,2 \leq x \leq 0,8$ et $y = 0$ ou 2 (Gartner 2006; Neville 2000; Odler 2000; Taylor 1997; Zhou 2006). | 10 |
| Tableau 3 : Matrice de compatibilité dans le système C-S-A-F- \check{S} , phases compatibles \bullet et non compatibles \times , la phase $C_5S_2\check{S}$ n'a pas été considérée mais peut se former au-delà de 850°C par réaction entre C_2S et $C\check{S}$; de la même façon C et C_2S peuvent réagir à haute température pour former du C_3S ; modifié d'après (Sahu 1993). | 11 |
| Tableau 4 : Rejets de CO_2 associés à la formation des principales phases cimentaires, (1) réaction à partir des oxydes, (2) réaction à partir de $C_{12}A_7$ (Feraille 2007; Sharp 1999) | 13 |
| Tableau 5 : Composition de la solution aux points invariants du diagramme de phases stables du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C . | 20 |
| Tableau 6 : Substitutions ioniques totales ou partielles admises dans la structure de l'ettringite. En gras : substitutions existant dans la nature ; en italique : substitutions suspectées mais non prouvées. Les autres sont des substitutions obtenues uniquement par synthèse. | 24 |
| Tableau 7 : Substitutions ioniques totales ou partielles admises dans la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté | 27 |
| Tableau 8 : Hydrates formés lors de l'hydratation d'un clinker sans gypse, les symboles indiquent l'intensité de la raie principale : +++ = élevée, ++ = moyenne, + = faible, (Peysson 2005a). | 32 |
| Tableau 9 : Nature des hydrates observés lors de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux riche en ye'elinite (Andac 1999). | 33 |
| Tableau 10 : Ciment utilisé pour les essais de Zhang et Glasser, surface spécifique : $384 \text{ m}^2/\text{kg}$, (1) minéralogie approximative, (2) mélange de gypse 17% et d'anhydrite 5% (Zhang, L. 2002). | 33 |
| Tableau 11 : Suivi de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux riche en bélite de 12 h à 90 j, ∇ consommation de l'anhydre, = teneur stable (Kasselouri 1995). | 35 |
| Tableau 12: Composition du ciment utilisé par Peysson, surface spécifique : $1 \text{ m}^2/\text{g}$, (Peysson 2005a; Peysson 2005b) | 36 |
| Tableau 13 : Porosité de mortiers conservés pendant 90 j à 20°C sous air humide (95-100% d'humidité relative), E/C de 0,5 et S/C de 3 (Janotka 2003). | 40 |
| Tableau 14 : Porosité totale accessible à l'eau mesurée sur des bétons âgés de 28j (Alaoui 2007b). | 41 |
| Tableau 15 : pH de la solution interstitielle de mortiers à base de ciment sulfo-alumineux riche en bélite, E/C de 0,5 et S/C de 3, (Janotka 1999; Janotka 2003). | 42 |
| Tableau 16 : pH et composition chimique de la solution interstitielle de pâtes de ciment sulfo-alumineux, concentrations de Na et K en mmol.L^{-1} , autres concentrations en $10^{-4} \text{ mmol.L}^{-1}$, E/C de 0,8 ; conservation à 20°C et 98-100% HR (Andac 1999). | 42 |
| Tableau 17: Composition du ciment utilisé pour les analyses de solutions interstitielles par Winnefeld. | 42 |
| Tableau 18 : Comparaison de l'ouvrabilité au cours du temps de bétons de ciment sulfo-alumineux ou Portland (Quillin 2001). | 45 |
| Tableau 19 : Influence de la surface spécifique du liant sur son temps de prise, rapport E/C = 0,3 (Fu 2003). | 45 |
| Tableau 20 : Chaleur d'hydratation de pâtes de ciments sulfo-alumineux (Lan 1996; Sudoh 1980; Zhang, L. 2002). | 46 |

| | |
|---|----|
| Tableau 21: Composition du ciment utilisé pour les essais de Sudoh (Sudoh 1980). _____ | 46 |
| Tableau 22 : Influence de la teneur en anhydrite sur la résistance en compression de mortiers, E/C = 0,65 ; S/C = 2 (Sudoh 1980). _____ | 47 |
| Tableau 23: Composition du ciment utilisé par Malami (Malami 1996). _____ | 50 |

Chapitre II

| | |
|--|----|
| Tableau 24 : Composition chimique et minéralogie du clinker KTS100 Belitex. _____ | 60 |
| Tableau 25 : Minéralogie du clinker KTS 100 Bélitex, (1) le reste inclut les éléments minoritaires ainsi que l'oxyde de fer et l'oxyde de calcium non consommés après le calcul de la minéralogie. __ | 62 |
| Tableau 26 : Résistance mécanique à 28 j d'un mortier normalisé préparé à partir du clinker KTS100 Belitex _____ | 63 |
| Tableau 27 : Détermination du E/C minimal, ⁽¹⁾ le rapport H/S des C-S-H considérés est de 1,7. __ | 67 |
| Tableau 28 : Récapitulatif et nomenclature des formulations étudiées dans la thèse, M = mortier ; C = pâte de ciment ; E = gâchée avec de l'eau ; Z = gâchée avec du chlorure de zinc ; t = cure avec cycle thermique. _____ | 76 |

Chapitre III

| | |
|--|-----|
| Tableau 29 : Minéralogie des pâtes CE1, CE2 et CE3,5 à 24 h et 7 j. _____ | 102 |
| Tableau 30 : Ye'elimité consommée (DRX) et quantité d'eau liée (ATG) en fonction du dosage en gypse à 5 h et 7 j. (1) teneur maximale en ye'elimité dans 100 g de ciment, (2) perte d'eau maximale atteinte si la totalité de l'eau apportée par le gypse et par la solution de gâchage a été consommée. _____ | 108 |
| Tableau 31 : Minéralogie des pâtes CE1, CE2 et CE3,5 à 24 h et 7 j. _____ | 111 |
| Tableau 32 : Ye'elimité consommée en fonction du dosage en gypse à 2 h et 7 j (DRX) et chaleur cumulée maximale (calorimétrie semi-adiabatique de Langavant), (1) teneur maximale en ye'elimité dans 100 g de ciment. _____ | 113 |
| Tableau 33 : Résultats des essais de calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers avec 1 à 35 % de gypse, T_{max} = température maximale, Q_{max} = chaleur cumulée maximale, t_{Tmax} = temps à la température maximale, t_{infl} = temps au point d'inflexion, t_{acc} temps à l'intersection de la tangente à l'origine et de la tangente au point d'inflexion, pouvant caractériser le début de la période d'hydratation accélérée. _____ | 113 |
| Tableau 34 : Composition minéralogique approximative, résistance mécanique et porosité totale (séchage à 60 °C détail en Annexe B) à 360 j des mortiers ME0t et ME2t conservés sous eau et en sac scellés, (1) $C_3A.C\check{S}.H_{14}$, les symboles indiquent l'amplitude de la raies de diffraction la plus intense : +++ = élevée, ++ = moyenne et + = faible. _____ | 132 |

Chapitre IV

| | |
|---|-----|
| Tableau 35 : Composition en mmol/L des solutions interstitielles de pâtes CE2 et CZ2 0,5 âgées de 1, 7 et 28 j, mesures réalisées par chromatographie ionique et ICP. _____ | 158 |
| Tableau 36 : Ye'elimité consommée à 5 h et 7 j (DRX) et chaleur cumulée maximale (calorimétrie semi-adiabatique de Langavant) pour les pâtes CE2t, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5, (1) teneur maximale en ye'elimité dans 100 g de ciment. _____ | 168 |
| Tableau 37 : Récapitulatif des données concernant la nature du composé λ _____ | 172 |
| Tableau 38 : Porosité accessible à l'eau des mortiers ME0t, MZ0t 0,5, ME2t et MZ2t 0,5 âgés de 360 j, (séchage à 60 °C, détails en Annexe B). _____ | 180 |
| Tableau 39 : Composition minéralogique approximative, résistance mécanique et porosité totale (séchage à 60 °C détail en annexe B) à 360 j des mortiers ME0t, MZ0t 0,5 et MZ2t 0,5 conservés sous | |

eau et en sac scellé, les symboles indiquent l'amplitude de la raie de diffraction la plus intense : +++ = élevée, ++ = moyenne et + = faible. _____ 184

Chapitre V

Tableau 40 : Flux cumulés de OH^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} et Cl^- lors de la lixiviation des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t. _____ 206

Tableau 41 : Epaisseurs dégradées (μm) des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation à pH 7 et 20 °C. _____ 209

Tableau 42 : Teneurs en hydrates et porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment utilisées comme données d'entrée pour la simulation HYTEC. _____ 222

Tableau 43 : Comparaison des quantités cumulées modélisées et expérimentales d'ions lixiviés pour les liants CE0t, CE2t et CZ2t 0,5 pour une lixiviation de 90 j à pH 7 et 20 °C. _____ 224

Annexe B

Tableau 44 : Pertes de masses des principales phases présentes dans les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux, sauf indication contraire ces données ont été déterminées expérimentalement au cours de cette thèse à partir de phases pures dans les mêmes conditions d'analyses que les pâtes de ciment; (1) **Ukrainczyk** 2007, (2) **Guirado** 1998, (3) **Wenda** 1984, (4) **Pöllmann** 1984 (5) **Fleischer** 1977, (6) **Saika** 2006, (7) **Rojas** 2006. _____ 2

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'objectif de la gestion à long terme des déchets radioactifs est de protéger l'homme et son environnement contre toute émission ou dissémination de matières radioactives. Les concepts de stockage, adaptés à chaque type de déchets, doivent isoler les matières radioactives de l'environnement pendant le temps nécessaire à la décroissance de la radioactivité, de même que pour les toxiques chimiques. Pour cela, il faut maîtriser tous les stades de la gestion des déchets radioactifs, de leur production à leur stockage définitif, en passant par leur conditionnement.

Cette étape consiste à mettre les déchets sous une forme solide, stable, monolithique et confinante. Pour ce faire, ils sont inclus dans un matériau (la matrice) qui est coulé dans un conteneur (en béton ou en acier suivant la nature et l'activité des déchets). Le colis ainsi obtenu doit satisfaire aux normes de manutention, de transport, d'entreposage intermédiaire et de stockage.

Les matériaux cimentaires silico-calciques (c'est-à-dire à base de ciment Portland) présentent de nombreux avantages pour le conditionnement des déchets de faible ou moyenne activité : coût modeste, mise en œuvre facile du liant à température ambiante, bonne tenue mécanique, résistance acceptable à l'irradiation, stabilité dans le temps du matériau durci et consommation de l'eau provenant des déchets aqueux pour hydrater le ciment. De plus, les principaux produits d'hydratation obtenus tamponnent la solution interstitielle de ces matériaux à des pH élevés (environ 13), ce qui permet d'insolubiliser un grand nombre de radionucléides.

Toutefois, ces déchets proviennent d'activités nucléaires très diverses et une part importante d'entre eux est susceptible d'interagir chimiquement avec les phases cimentaires. Il peut en résulter plusieurs conséquences négatives, tant au niveau de la mise en œuvre du matériau que de sa capacité à stabiliser le déchet. Ainsi, certains cations métalliques et notamment le zinc Zn^{II} sont connus pour fortement retarder, voire-même inhiber la prise des liants à base de ciment Portland (**Arliguie** 1985; 1990a; 1990b; **Arliguie** 1982). Le zinc Zn^{II} se rencontre dans les cendres d'incinération de déchets alpha contenant du PVC ou du néoprène, matériaux dans lesquels il est utilisé comme charge du polymère. Il entre dans la catégorie des métaux lourds, il est très toxique vis-à-vis de l'environnement aquatique et il présente une toxicité aiguë pour l'homme en cas de surdose (**INRS** 2002). Dans ces cendres, il est présent sous forme de chlorure et de phosphate de zinc ($ZnCl_2$ et $Zn_3(PO_4)_2$) à hauteur de 26 à 33 % en masse. Si le phosphate de zinc est très insoluble ($s = 5,90 \cdot 10^{-5}$ g/L à 25 °C

(**Benfield** 1990)), le chlorure de zinc se dissout par contre très rapidement dans l'eau ($s = 4,32 \cdot 10^3$ g/L à 25°C, (**Dean** 1999)). Pour une teneur en cendres de 10 % et un rapport massique eau sur ciment (E/C) égal à 0,5 dans l'enrobé, la concentration théorique de zinc Zn^{II} qui pourrait être atteinte dans l'eau de gâchage, en l'absence de reprécipitation, est de l'ordre de 0,5 mol/L. Or, une concentration de 0,1 mol/L suffit à retarder la prise d'un ciment Portland de plus de quatre jours (**Cau-Dit-Coumes** 2007). **Dans ces conditions, comment cimenter un déchet riche en zinc ?**

Plusieurs solutions sont envisageables.

- *L'utilisation d'un liant à base de ciment Portland surbroyé*, afin d'en augmenter la réactivité. Des essais conduits au CEA ont cependant montré que si le retard est réduit, il reste encore de plusieurs jours pour une concentration voisine de 0,2 mol/L dans la solution de gâchage (**Fiquet** 2004).
- *Le prétraitement du déchet (précipitation sous la forme d'hydroxyzincate de calcium)*, qui est une technique couramment utilisée pour limiter les interactions ultérieures entre le déchet et sa matrice. Cette solution est efficace (**Drouin** 1994), mais présente plusieurs inconvénients : complication du procédé, accroissement du volume de déchet à conditionner par ajouts des réactifs de prétraitement et augmentation des coûts.
- *L'utilisation d'un liant de chimie différente*, qui présenterait une meilleure compatibilité avec les déchets à conditionner et permettrait leur cimentation directe tout en conservant les qualités d'une matrice cimentaire. De fait, Cau-dit-Coumes (**Cau-Dit-Coumes** 2007) a mis en évidence que même une forte concentration en chlorure de zinc (1 mol/L) retarde peu l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux bélitique. De plus, l'utilisation de ces ciments présente un autre intérêt majeur : leur hydratation conduit en effet à la formation de deux phases, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté, qui sont connues pour admettre de nombreuses substitutions dans leur structure (**Gougar** 1996; **Renaudin** 1998). La littérature évoque ainsi la possibilité d'une substitution $Zn^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ dans la structure de l'ettringite (**Pöllmann** 1993a; **Poon** 1985) qui permettrait d'immobiliser le zinc Zn^{II} .

L'insertion du zinc Zn^{II} dans les phases issues de l'hydratation des ciments sulfo-alumineux bélitiques pourrait donc être une stratégie prometteuse pour assurer la stabilisation/solidification des déchets qui en contiennent sous une forme soluble. Cependant, ces liants sont des matériaux encore récents (leur production industrielle a débuté en Chine

vers 1970) et certains aspects de leur comportement sont encore mal connus (leur hydratation et leur durabilité par exemple). De plus, une étude approfondie de l'influence du chlorure de zinc sur leur évolution physico-chimique reste à réaliser.

L'objectif de ces travaux est donc d'évaluer le potentiel des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc Zn^{II} .

Ce mémoire présente le travail de recherche qui a été effectué au sein du Laboratoire d'Etude de l'Enrobage des Déchets (L2ED) et du Laboratoire d'Etude du Comportement des Bétons et Argiles (LECBA) du Commissariat à l'Energie Atomique, ainsi qu'au Département Génie Civil & Environnemental (DGCE) de l'Ecole des Mines de Douai.

Le chapitre I contient un état des connaissances actuelles sur les ciments sulfo-alumineux bélitiques, allant de leur origine à leurs applications dans le domaine du conditionnement des déchets. Ces données sont brièvement récapitulées et font l'objet d'une analyse critique en fin de chapitre.

Le chapitre II décrit et justifie la méthodologie de l'étude et son cadre expérimental. Il y est notamment question du choix du clinker, des formulations étudiées, ainsi que des conditions de cure et de suivi des matériaux.

Le chapitre III s'intéresse à l'hydratation des ciments sulfo-alumineux gâchés à l'eau pure et aux propriétés macroscopiques des matériaux qui en résultent. Les influences respectives de la teneur en sulfate de calcium et de la température y sont discutées. Les données acquises sur ces systèmes serviront par la suite de références pour l'étude de l'influence du chlorure de zinc.

Le chapitre IV traite de l'évolution physico-chimique des liants sulfo-alumineux lorsqu'ils sont hydratés par une solution contenant du chlorure de zinc. Les conséquences d'un ajout de chlorure de zinc sur leur hydratation et sur les propriétés macroscopiques des monolithes y sont présentées, ainsi que les mécanismes ayant trait à l'immobilisation du zinc Zn^{II} .

Enfin, le chapitre V apporte des informations relatives à la durabilité de ces matériaux (évolutions minéralogiques, mécanismes de dégradation) par le biais d'essais de lixiviation à pH contrôlé (pH 7, 20 °C) et à l'aide d'une première approche de modélisation réalisée avec le code de chimie-transport HYTEC.

Ce mémoire se termine par une synthèse des résultats obtenus et par la présentation des perspectives qui en découlent.

CHAPITRE I

**Etat des connaissances
sur les ciments sulfo-alumineux**

Etat des connaissances sur les ciments sulfo-alumineux

La littérature portant sur les ciments sulfo-alumineux est abondante et variée, mais reste beaucoup moins vaste que celle traitant des ciments Portland puisque les ciments sulfo-alumineux sont des liants hydrauliques relativement récents. En Europe, ces ciments sont encore peu connus autrement que par des spécialistes. Ce chapitre a pour objet d'établir une base de connaissances qui servira de référence pour l'interprétation des résultats obtenus lors de ce travail de thèse.

Ce chapitre est découpé en 7 parties. L'origine (§ 1.1 et 1.2) et les applications actuelles (§ 1.3) des ciments sulfo-alumineux font l'objet de la première partie de ce chapitre. La deuxième décrit leur procédé de fabrication (§ 2.1) en détaillant notamment leurs compositions chimiques (§ 2.2). Une part non négligeable de l'intérêt porté à ces ciments résultant des perspectives qu'ils offrent pour un développement durable de l'industrie cimentière, leur impact environnemental est aussi discuté (§ 2.3). L'hydratation des liants sulfo-alumineux est ensuite abordée, en incluant les équations bilans mises en jeu (§ **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**), les vitesses réactionnelles (§ 3.2) et les hydrates formés (§ 3.3). Ces derniers confèrent aux pâtes de ciment sulfo-alumineux une microstructure particulière (§ 4.1) qui conduit notamment à un durcissement (§ 4.2). Toutefois la durabilité, et en particulier la stabilité dimensionnelle (§ 5.2) ainsi que la résistance chimique (§ 5.3), restent encore largement mal connus. Enfin, la dernière partie présente quelques études dans lesquelles les ciments sulfo-alumineux sont utilisés pour le conditionnement de déchets (§ 6). Un récapitulatif des données de la littérature (§ 7.1), suivi d'un bilan détaillant les enjeux de ce travail de thèse (§ 7.2), terminent ce chapitre.

1 Origine et utilisation des ciments sulfo-alumineux

1.1 Les différentes sortes de ciments sulfo-alumineux

Les ciments sulfo-alumineux sont constitués d'un mélange de clinker sulfo-alumineux et de sulfate de calcium (hydraté ou non, gypse : $C\check{S}H_2$ ou anhydrite : $C\check{S}$). Cette dénomination recouvre une large gamme de compositions dont le point commun est la présence de sulfoaluminate de calcium ou ye'elimite ($C_4A_3\check{S}$). Le ciment Portland ordinaire, qui est massivement fabriqué et utilisé en génie civil dans le monde entier, peut servir de référence pour comparer ces différents liants. Rappelons qu'il est majoritairement composé de silicates de calcium, alite (C_3S , 50-65 %) et bélite (C_2S , 15-20 %) ainsi que d'aluminate tricalcique

(C_3A , 5-15 %) et de ferro-aluminate (C_4AF , 5-15 %). Une liste des différents types de ciments sulfo-alumineux a été dressée par Odler (**Odler** 2000) :

- *Le ciment sulfo-alumineux alitique* qui est caractérisé par la présence simultanée de ye'elimite et d'alite, mais sans bélite. Ce ciment est significativement plus résistant à la carbonatation que le ciment Portland.
- *Le ciment Portland modifié à la ye'elimite* qui est fabriqué en mélangeant 5 à 20% de ye'elimite produite séparément avec un clinker de Portland. Ce ciment possède des temps de prise plus courts et de meilleures résistances à court terme qu'un ciment Portland.
- *Le ciment ye'elimitique* qui est constitué d'un mélange de ye'elimite (15-50%), de sulfosilicate de calcium ou sulfopurrite ($C_5S_2\check{S}$, 25-77%) et d'anhydrite, mais sans silicates de calcium. La résistance mécanique de ce ciment se développe très vite mais ne s'améliore pas sur le long terme.
- *Les ciments sulfo-alumineux béliques* dont la ye'elimite et la bélite sont les principaux constituants du clinker. Ils ne contiennent pas d'alite et très peu d'aluminate tricalcique. Il en existe plusieurs catégories qui se distinguent par des proportions différentes en ye'elimite, bélite, ferrite et sulfate de calcium. Les limites entre catégories sont toutefois mal définies et leur dénomination est très variable selon les auteurs (**Odler** 2000; **Sharp** 1999). Ces liants ont été mis au point dans les années 60 et sont les plus étudiés dans la littérature.

La suite de cette étude bibliographique portera uniquement sur les ciments sulfo-alumineux béliques, lesquels font l'objet de ce travail de thèse.

1.2 Origine des ciments sulfo-alumineux béliques

La ye'elimite tient son nom de la localité de Har Ye'elim en Israël où elle a été observée pour la première fois. Elle est aussi appelée composé de Klein ou kleinite, du nom d'un chercheur américain (**Klein** 1958) qui a étudié ses propriétés hydrauliques vers 1960 avec Mehta (**Mehta** 1965). Elle avait cependant été décrite initialement par Ragozina en 1957 (**Bye** 1999). Les premiers ciments sulfo-alumineux béliques ont été développés par la suite en Russie et au Japon (**Budnikov** 1968; **Ikeda** 1980; **Okushima** 1968), mais il ne semble pas qu'ils aient alors été fabriqués à grande échelle (**Luz** 2009).

Le passage à l'échelle industrielle s'est fait en Chine, au cours des années 1970, à partir d'une formulation mise au point et industrialisée par la China Building Materials Academy

(CBMA) (Glasser 2001a). Cette première formulation, appelée CSA pour Ciment Sulfo-Alumineux, est basée sur un clinker contenant un mélange de ye'elinite, de bélite, de ferrite et d'anhydrite. Elle a été suivie d'une seconde, plus riche en ferrite, qui a été développée au début des années 1980 et dénommée CFA, pour Ciment Ferro-Alumineux (Zhang, L. 1999).

Le véritable essor des ciments sulfo-alumineux béliques date cependant des années 1990 où, après une période de maturation des technologies de production, le nombre et la taille des usines de production ont progressivement augmenté. Dans le même temps, le gouvernement chinois a financé plusieurs programmes de recherche sur ces matériaux, portant aussi bien sur les mécanismes d'hydratation que sur leurs applications. En 1999, il existait quinze cimenteries dotées d'une capacité de production cumulée de plus de 1 million de tonnes par an et dédiées à la fabrication de ces ciments. Si cette valeur reste très faible par rapport au milliard de tonnes de ciments de tous types produit en 2007 en Chine, l'intérêt suscité par ce type de liant a aujourd'hui dépassé les frontières de ce pays (Zhang, L. 1999).

1.3 Intérêt et utilisation des ciments sulfo-alumineux béliques

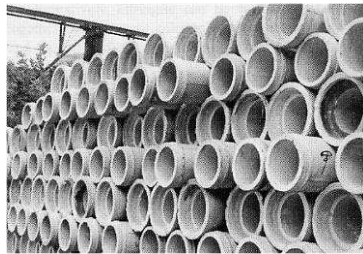
Les formulations de ciments sulfo-alumineux basées sur les CSA et les CFA sont utilisées en Chine pour une large gamme d'applications, notamment en génie civil. Ils présentent en effet plusieurs avantages par rapport au ciment Portland (Sharp 1999; Zhang, L. 1999) :

- un durcissement rapide et une résistance au jeune âge très élevée,
- une bonne résistance mécanique à long terme,
- des propriétés expansives ou non,
- une faible alcalinité,
- une faible perméabilité,
- une bonne durabilité en environnement agressif, en milieu marin ou en milieu sulfaté notamment.

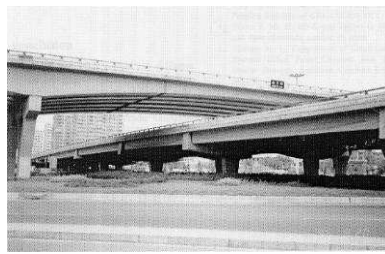
Ces propriétés sont obtenues à l'aide d'une gamme variée de formulations et à condition de prendre des précautions vis-à-vis des inconvénients potentiels de ces matériaux :

- *le fort dégagement de chaleur* qui accompagne l'hydratation de ces ciments est susceptible d'engendrer une fissuration des structures massives et ainsi de réduire leurs performances mécaniques et leur durabilité,
- *le temps de prise est très rapide*, ce qui peut poser des problèmes de maniabilité sur les chantiers, notamment quand le béton doit être pompé,
- *une expansion à moyen et long termes* peut générer de la fissuration et conduire à une forte dégradation de la résistance mécanique et de la durabilité de ces matériaux.

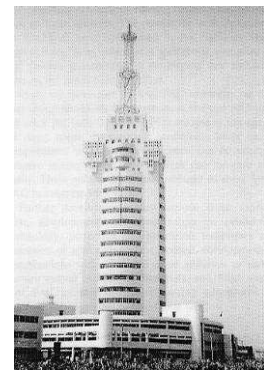
En Chine, ces liants remplacent le ciment Portland pour la fabrication d'éléments préfabriqués en béton comme des tabliers de ponts, ou pour la réalisation d'éléments précontraints ou auto-contraints comme des canalisations et des poutres en béton (Figure 1). Ces dernières sont utilisées dans de nombreux ouvrages comme le pont de Hangtian à Pékin. Ces ciments ont également été utilisés pour bâtir des structures plus importantes comme la tour des télécommunications longues distances de Shenyang qui est un immeuble de 103 m de haut, une dalle flottante de 1700 m³ (sur un à deux mètres d'épaisseur) ou encore la station antarctique chinoise. Dans ce dernier cas, la forte chaleur d'hydratation du liant a facilité le bétonnage par temps froid.



Canalisations préfabriquées en béton



Pont de Hangtian sur le 3^{ème} périphérique de Pékin



Tour des télécommunications longues distances de Shenyang

Figure 1 : Exemples de réalisations chinoises à base de ciments sulfo-alumineux (Sharp 1999; Zhang, L. 1999).

Hors de Chine, les ciments sulfo-alumineux bélitiques sont utilisés ou en voie de l'être pour des applications plus spécifiques : chapes et mortiers autonivelants sans retrait, bétons à très haute résistance au jeune âge ou encore des composites renforcés par des fibres de verre (rendus possibles par la faible alcalinité de ces ciments) (Pera 2004a).

Enfin, ces matériaux possèdent des qualités intrinsèques liées à leur mode de fabrication (Zhou 2006) :

- *une consommation d'énergie réduite* lors de leur fabrication ; un clinker de sulfo-alumineux est en effet plus friable et il est obtenu à plus basse température que celui d'un ciment Portland,
- *une forte réduction des émissions de CO₂* pendant la cuisson des matières premières, qui résulte de 2 facteurs :
 - un cru moins riche en calcaire (CČ),
 - une réduction des quantités de combustibles fossiles utilisées pour leur fabrication.

L'industrie cimentière participe aujourd'hui à près de 5% des émissions mondiale de CO₂ (**Pade** 2007). Alors que durant ces dernières décennies, la teneur en CO₂ atmosphérique s'est considérablement accrue, beaucoup de gouvernements prennent aujourd'hui des mesures dans le but de renverser cette tendance. L'industrie cimentière y participe en cherchant à élaborer de nouveaux liants hydrauliques qui produiraient moins de CO₂ durant leur fabrication (**Gartner** 2004). Dans ce contexte, les ciments sulfo-alumineux bélitiques paraissent prometteurs.

2 Fabrication et impact environnemental

2.1 Du cru au ciment

2.1.1 Matières premières

Le clinker est obtenu par calcination entre 1250 et 1350°C d'un cru composé d'un mélange de calcaire (CČ), de bauxite (minerai très riche en alumine, A) ou d'argiles plus ou moins riches en alumine et de gypse ou d'anhydrite (**Ikeda** 1980; **Okushima** 1968). La bauxite a un coût relativement élevé, mais des résidus industriels peuvent entrer dans la composition du cru et ainsi réduire le coût des matières premières : cendres volantes riches en fer et en alumine (**Majling** 1999; **Sahu** 1994; **Sharp** 1999), laitier (**Sherman** 1995), boues de laveurs et cendres d'incinération (**Arjunan** 1999), sous-produits du procédé Bayer de purification de l'aluminium (« red mud ») (**Glasser** 2001a), mâchefer et scories industrielles (**Gartner** 2006), phosphogypse et fines de bauxite (**Beretka** 1993).

2.1.2 Déroulement de la clinkérisation

La fabrication des clinkers sulfo-alumineux peut être réalisée dans les fours rotatifs conventionnels utilisés pour produire le clinker de ciment Portland (**Mudbhatkal** 1986; **Popescu** 2003). Les matières premières sont préalablement séchées (à l'exception du gypse) et finement broyées. Odler a décrit les différentes étapes de la clinkérisation (**Odler** 2000) :

- *De la température ambiante à 300°C* : déshydratation du gypse (CŠH₂) en anhydrite (CŠ).
- *De 700 à 900°C* : décarbonatation du calcaire (CČ) en chaux (C), qui s'accompagne d'une importante libération de CO₂.
- *A partir de 800 - 900°C* : formation de deux phases transitoires :
 - la géhlénite (C₂AS), dont la formation se poursuit jusqu'à 1100°C, et qui se déstabilise au-delà de 1250°C (**Mudbhatkal** 1986).

- du sulfosilicate de calcium ($C_5S_2\check{S}$) qui peut se former à partir de 850°C et qui se décompose en bélite (C_2S) et en anhydrite au-delà de 1200°C .
- *A partir de 1000 à 1100°C* : formation de l'aluminate de calcium (CA) qui réagit avec la chaux pour former de la mayenite ($C_{12}A_7$), et d'une phase de type ferrite (C_2F) qui peut intégrer de l'aluminium pour former C_4AF et éventuellement C_6AF_2 .
- *De 1000 à 1250°C* : formation de la ye'elinite ($C_4A_3\check{S}$) (**Ali** 1994) via une réaction à l'état solide entre la mayenite et l'anhydrite, ou directement à partir d'anhydrite et d'oxydes de calcium et d'aluminium. Une réaction hétérogène solide-gaz a aussi été identifiée par Strijac et Majling (**Strigac** 1997). L'aluminate tricalcique primaire qui se forme à partir de 1200°C (par réaction entre la chaux et la ye'elinite) réagit avec l'oxyde de soufre provenant de la dissociation thermique du sulfate de calcium pour donner de la ye'elinite.

La bélite (C_2S) se forme dans la même gamme de températures, jusqu'à 1200°C .

- *Au-delà de 1350 °C* : déstabilisation de la ye'elinite (**Mudbhatkal** 1986) et formation du silicate tricalcique (alite, C_3S), majoritaire dans les ciments Portland.

Le clinker est ensuite refroidi à l'air libre. Il est très poreux et particulièrement friable (**Andaç** 1995; **Ikeda** 1980; **Takuma** 1994). Sa texture se caractérise par la présence de cristaux bien développés de 1 à 10 μm de ye'elinite. Ces cristaux sont inclus dans une matrice de C_2S et de ferrite (**Odler** 2000).

Le clinker refroidi est ensuite cobroyé avec des quantités variables de gypse ou d'anhydrite pour obtenir un ciment sulfo-alumineux bélique. La teneur en sulfate de calcium de ces ciments (jusqu'à 25%) peut être très supérieure à celle des ciments Portland.

2.1.3 Optimisation du procédé et additifs :

Des additifs peuvent être ajoutés au cru afin de favoriser certaines réactions ou d'en abaisser les énergies d'activation. Ainsi, l'ajout de phosphogypse (sous-produit issu de la fabrication d'acide phosphorique) accélère la formation de ye'elinite (**Santoro** 1986). Le tétraborate de sodium (ou borax) est aussi connu pour stabiliser les formes α' et β du C_2S et pour diminuer la température de formation du C_4AF (**Chlae** 1996). Des crus très chargés en ferrite et en anhydride sulfurique permettent une réduction significative de la température de clinkérisation de 50 à 100 °C (**Popescu** 2003).

2.2 Composition chimique et minéralogique des ciments

La composition chimique des clinkers de ciments sulfo-alumineux bélitiques est très variable. Elle se distingue de celle des ciments Portland par plusieurs aspects (Tableau 1) :

- la présence de composés soufrés,
- un dosage supérieur et parfois très fort en alumine,
- une teneur réduite en silice et oxyde de calcium,
- un taux de ferrite supérieur pour certains clinkers.

| | SiO ₂ (S) | Al ₂ O ₃ (A) | Fe ₂ O ₃ (F) | CaO (C) | SO ₃ (Š) |
|-----------------------------------|----------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------|---------------------|
| Clinker sulfo-alumineux | 3-27 | 8-47 | 1-13 | 36-61 | 3-15 |
| Clinker de ciment Portland | 17-25 | 3-8 | 0,5-6 | 59-67 | / |

Tableau 1 : Composition chimique typique d'un ciment Portland et d'un ciment sulfo-alumineux, en pourcentage massique, (Gartner 2006; Janotka 1999; Neville 2000; Popescu 2003; Zhang, L. 1999; Zivica 2000).

Les clinkers contiennent aussi des espèces mineures en quantités faibles (de 0,1 à 5% massique) mais qui sont susceptibles de jouer un rôle significatif lors de l'hydratation : magnésium (M), titane (T), sodium, potassium, bore, phosphore, manganèse, zinc, chlore, fluor, et strontium (Gartner 2006; Quillin 2001).

Les minéralogies qui découlent de ces compositions chimiques reflètent leurs variétés (Tableau 2). Les différences majeures par rapport à un ciment Portland sont :

- la présence de ye'elinite,
- un dosage en sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) très supérieur,
- l'absence totale de C₃S et la très faible teneur en C₃A,
- une teneur en ferro-aluminate de calcium assez importante dans certains ciments.

| | C | C ₃ S | C ₂ S | C ₂ AS | C ₁₂ A ₇ | C ₃ A | CA | C ₂ A _x F _(1-x) | C ₄ A ₃ Š | CŠH _y |
|-------------------------------|------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------|--|---------------------------------|------------------|
| Ciment sulfo-alumineux | 0-25 | / | 5-62 | 0-16 | 0-10 | 0-1 | 0-10 | 0-40 | 5-70 | 0-25 |
| Ciment Portland | / | 50-70 | 15-30 | / | / | 5-15 | / | 5-15 | / | 1-5 |

Tableau 2 : Composition minéralogique d'un ciment Portland et d'un ciment sulfo-alumineux, en pourcentage massique ; $0,2 \leq x \leq 0,8$ et $y = 0$ ou 2 (Gartner 2006; Neville 2000; Odler 2000; Taylor 1997; Zhou 2006).

Sahu et Majling ont établi la matrice de compatibilité des phases susceptibles d'être présentes dans les clinkers sulfo-alumineux bélitiques au sein du système C-S-A-F-Š (Tableau 3).

| Phases | $C\check{S}$ | $C_4A_3\check{S}$ | C_2AS | F | C_4AF | CF_2 | CF | C_2F | CA | $C_{12}A_7$ | C_3A | C_3S_2 | C |
|-------------------|--------------|-------------------|---------|---|---------|--------|----|--------|----|-------------|--------|----------|---|
| C_2S | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● | ● |
| C | ● | ● | × | × | ● | × | × | ● | × | × | ● | × | |
| C_3S_2 | ● | × | ● | ● | × | × | × | × | × | × | × | | |
| C_3A | × | ● | × | × | ● | × | × | × | × | ● | | | |
| $C_{12}A_7$ | × | ● | × | × | ● | × | × | × | ● | | | | |
| CA | × | ● | ● | × | ● | ● | ● | × | | | | | |
| C_2F | ● | ● | × | × | ● | × | ● | | | | | | |
| CF | ● | ● | × | × | ● | ● | | | | | | | |
| CF_2 | ● | ● | ● | ● | × | | | | | | | | |
| C_4AF | ● | ● | × | × | | | | | | | | | |
| F | ● | ● | ● | | | | | | | | | | |
| C_2AS | ● | ● | | | | | | | | | | | |
| $C_4A_3\check{S}$ | ● | | | | | | | | | | | | |

Tableau 3 : Matrice de compatibilité dans le système C-S-A-F- \check{S} , phases compatibles ● et non compatibles ×, la phase C_3S_2 n'a pas été considérée mais peut se former au-delà de 850°C par réaction entre C_2S et $C\check{S}$; de la même façon C et C_2S peuvent réagir à haute température pour former du C_3S ; modifié d'après (Sahu 1993).

Certains de ces composés admettent des substitutions partielles dans leur structure. La ye'elinite peut contenir du fer et donner $C_4A_{(3-x)}F_x\check{S}$ avec x voisin de 0,15 (Chen. D 1993; Sharp 1999). Dans cette même phase, le calcium peut être totalement substitué par du strontium (Gilioli 1971). Ces ciments peuvent aussi contenir du périclase (MgO), de la pérovskite ($Ca(Ti,Al,Fe,Sr)O_3$) (Grenier 1976) et une phase vitreuse contenant une ou plusieurs des espèces mineures citées précédemment.

Cette diversité de compositions s'explique par la large gamme d'utilisations pour lesquels ces ciments sont formulés (§1.3). Odler et Sharp (Odler 2000; Sharp 1999) distinguent les ciments :

- à fort dosage en ye'elinite et faible teneur en bélite,
- à fort dosage en ye'elinite et faible teneur en bélite, mais avec une forte substitution de l'aluminium par du fer,
- à forte teneur en bélite et faible taux de ye'elinite,
- à forte teneur en bélite et faible taux de ye'elinite, mais avec une forte substitution de l'aluminium par du fer,
- sulfo-alumineux bélite à très haute teneur en fer.

Les deux premiers types correspondent aux formulations qui sont actuellement utilisées en Chine. Les deux suivants, à faible teneur en ye'elinite, sont plus proches des ciments Portland et correspondent aux formulations développées pour limiter l'impact

environnemental de l'industrie cimentière (comme le ciment Lafarge Belite-CSA-Ferrite, BC SAF).

2.3 Consommation énergétique et production de CO₂

Gartner a estimé que la production d'une tonne de ciment Portland par une cimenterie située en Amérique du Nord émet près de 851 kg de CO₂ pour une consommation d'énergie avoisinant les 4,5 GJ (Gartner 2004). Le processus de clinkérisation consomme environ 60% de l'énergie totale nécessaire pour produire un ciment. La production d'un clinker de ciment Portland nécessite théoriquement de 1,674 à 1,799 GJ/t en fonction de la composition du cru. Mais en pratique, il faut près de 3,1 à 3,9 GJ/t selon le type d'énergie utilisée (fioul, électricité, énergie hydraulique,...). La différence s'explique par des pertes énergétiques multiples, lors du dégazage, lors du refroidissement du clinker et par des phénomènes de convection et de radiation thermique au niveau du four (Popescu 2003). Les émissions de CO₂ s'équilibrent quant à elles entre celles provenant de la décarbonatation du cru (environ 60%) et celles dues à la combustion des énergies fossiles utilisées lors de la production (environ 40%).

La fabrication des ciments sulfo-alumineux béliques nécessite un apport d'énergie plus faible et émet moins de CO₂ que celle d'un ciment Portland. Plusieurs raisons expliquent cet état de fait (Gartner 2006; Popescu 2003):

- *l'absence d'alite (C₃S) et la plus faible teneur en chaux (C)* permettent de réduire la demande d'énergie nécessaire à la décarbonatation du calcaire (de 15 à 20% pour une teneur en chaux réduite de 10%). Les émissions de CO₂ sont également limitées (Tableau 4),
- *la température de clinkérisation plus basse de 100 à 200°C* permet de réduire la consommation énergétique du four de 3,845GJ/t pour un clinker de Portland à 3305 GJ/t pour un clinker sulfo-alumineux riche en bélite produit dans les mêmes conditions (Popescu 2003) ; les émissions de NO_x sont aussi réduites (Quillin 2001; Takuma 1994),
- *la plus grande friabilité du clinker* : le coût énergétique de l'étape de cobroyage est en effet plus faible pour un clinker sulfo-alumineux (de 20 à 30 kWh par tonne) que pour un clinker de ciment Portland (de 45 à 50 kWh par tonne) (Janotka 1999),
- *le remplacement d'une partie des matières premières par des résidus industriels* diminue la demande énergétique.

| <i>Phase</i> | <i>Rejet de CO₂</i> <i>(kg.t⁻¹ de clinker)</i> | <i>Phase</i> | <i>Rejet de CO₂</i> <i>(kg.t⁻¹ de clinker)</i> |
|-----------------------|---|------------------------------------|---|
| C₃S | 579 | C₄A₃Š | 216 ⁽¹⁾ /371 ⁽²⁾ |
| C₂S | 511 | C₄AF | 362 |
| C₃A | 489 | C₁₂A₇ | 381 |
| CA | 278 | | |

Tableau 4 : Rejets de CO₂ associés à la formation des principales phases cimentaires, (1) réaction à partir des oxydes, (2) réaction à partir de C₁₂A₇ (Feraille 2007; Sharp 1999)

Aussi ces ciments sont-ils référencés, dans la littérature anglo-saxonne, sous les dénominations de « low energy cements » ou « energy saving cement ». Les économies d'énergie réalisées sont comprises entre 15 et 25% (Quillin 2001; Sharp 1999) et les émissions de CO₂ sont réduites de 50% pour les ciments à haute teneur en ye'elinite (c'est-à-dire avec plus de 50 % en masse de ye'elinite dans le clinker) (Alaoui 2007a).

La production de ces ciments à grande échelle pourraient cependant poser des problèmes vis-à-vis de la disponibilité en matières premières (en particulier pour la source d'aluminium) et vis-à-vis des émissions de dioxyde de soufre (SO₂) (Odler 2000). La production des clinkers à forte teneur en ye'elinite nécessite en effet un apport important de sulfate de calcium. Or, ce dernier est instable à haute température et se dissocie en générant du SO₂, en particulier dans des conditions réductrices ou lorsque la pression d'oxygène est faible, ce qui est le cas dans les fours rotatifs (Gartner 2006). C'est notamment pourquoi les clinkers sulfo-alumineux bélitiques développés hors de Chine contiennent moins de ye'elinite, de 20 à 30%. Ces derniers sont plus compatibles avec les fours rotatifs actuels et les émissions de SO₂ peuvent être très limitées ou évitées en calcinant le clinker entre 1220 et 1320°C en atmosphère suffisamment oxydante (Gartner 2006).

Dans les ciments sulfo-alumineux bélitiques à faible teneur en ye'elinite, cette dernière joue le rôle d'un activateur de prise qui permet d'obtenir une bonne tenue mécanique à court terme. La résistance à plus longue échéance est due à l'hydratation du C₂S en silicates de calcium hydratés (C-S-H). Les ciments plus fortement dosés en ye'elinite (comme les liants chinois) vont majoritairement s'hydrater en ettringite (C₃A.3CŠ.H₃₂) et/ou en monosulfoaluminate de calcium hydraté (C₃A.CŠ.H₁₂), comme nous allons le voir dans la suite.

3 Hydratation des ciments sulfo-alumineux bélitiques

3.1 Réactivité et équations bilans

3.1.1 Réactivité du clinker et bilans d'hydratation

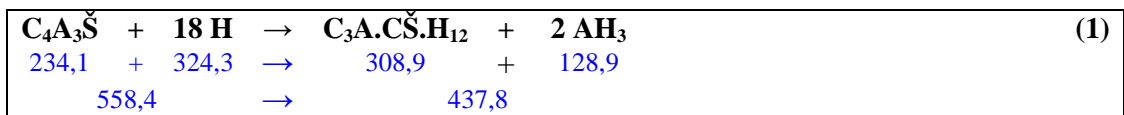
Toutes les phases composant un clinker sulfo-alumineux n'ont pas la même réactivité.

- *Ye'elinite* : c'est une des phases les plus réactives du clinker, en particulier en présence de chaux libre et/ou de sulfate de calcium (**Mudbhatkal** 1986; **Okushima** 1968).
- *Bélite* : les formes α' et β sont les plus courantes dans les clinkers sulfo-alumineux. Leur hydratation est nettement plus lente que celle de la ye'elinite (**Kasselouri** 1995). La forme α' est toutefois plus réactive que la forme β (**Taylor** 1997).
- *Aluminates de calcium* : les phases CA et $C_{12}A_7$ sont très réactives et s'hydratent rapidement (**Odler** 2000). Cuberos (**Cuberos** 2009) a notamment montré que la mayenite réagit plus rapidement que la ye'elinite.
- *Ferro-aluminates de calcium* : le C_6AF_2 est lent à s'hydrater (**Okushima** 1968; **Zhang, L.** 2002) alors que le C_4AF est considéré comme étant très réactif, plus que dans un ciment Portland (**Kasselouri** 1995; **Sharp** 1999). Dans ce dernier cas, la plus faible température de clinkérisation expliquerait cette réactivité accrue.
- *Géhlénite* : cette phase est inerte ou elle s'hydrate très lentement (**Zhou** 2006).
- *Pérovskite* : ce type de composé est considéré comme inerte (**Zhang, L.** 2002).
- *Chaux et anhydrite* : ces composés s'hydratent très rapidement au contact de l'eau (**Odler** 2000). Zang et Glasser (**Zhang, L.** 2002) considèrent cependant que l'anhydrite calcinée lors de la clinkérisation ne réagit pas immédiatement.

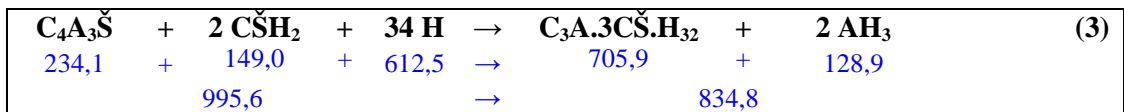
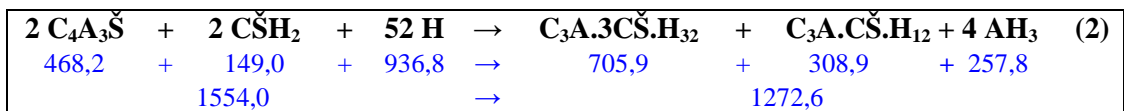
La solubilité de ces anhydres étant supérieure à celle des hydrates, l'hydratation du ciment se déroule via des phénomènes de dissolution-précipitation. Plusieurs auteurs ont récapitulé les différentes équations bilans résultant de l'hydratation des ciments sulfo-alumineux (**Alaoui** 2007a; **Glasser** 1998; **Hanic** 1989; **Kasselouri** 1995; **Odler** 2000; **Zhou** 2006). Dans le cas où le liant contient de l'anhydrite ($C\check{S}$) et/ou de la chaux libre (C), le mélange avec l'eau conduit à l'hydratation de ces phases, respectivement en gypse ($C\check{S}H_2$) et en hydroxyde de calcium (CH) qui sont par la suite consommés par d'autres réactions chimiques.

La ye'elinite s'hydrate différemment selon que le système contient ou non du gypse et/ou de l'hydroxyde de calcium. Le bilan volumique, en millilitres, est écrit en dessous des équations d'après les densités données par Balonis *et al.* (**Balonis** 2009).

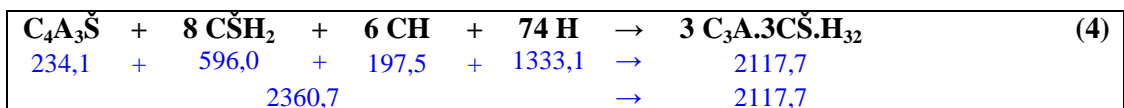
- Dans l'eau pure, les deux produits finaux de l'hydratation sont le monosulfoaluminate de calcium hydraté ($C_3A.C\check{S}.H_{12}$) et l'hydroxyde d'aluminium (sous forme de gibbsite) :



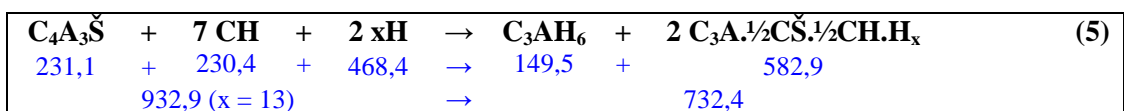
- Si le rapport molaire entre la ye'elinite et le sulfate de calcium est au minimum de 1/2, il se forme un mélange d'ettringite (ou trisulfoaluminate de calcium hydraté, $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$) et de monosulfoaluminate de calcium hydraté (équation-bilan 2). Si la teneur en sulfates augmente, seule l'ettringite se forme (équation-bilan 3). Dans les deux cas, de l'hydroxyde d'aluminium est produit simultanément :



- En présence de quantités suffisantes de gypse et de portlandite, l'ettringite est le seul hydrate formé (**Okushima** 1968):

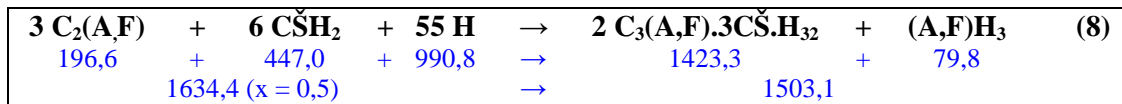
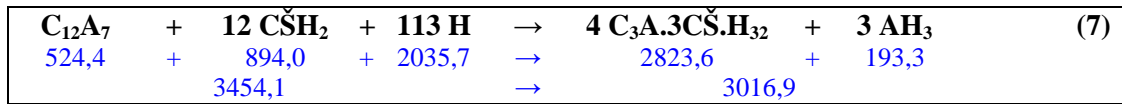
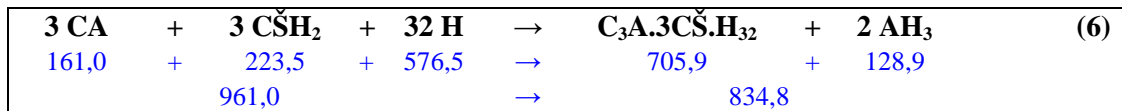


- En l'absence de gypse mais avec de la portlandite, il se forme de l'hydrogrenat (C_3AH_6) ainsi qu'un hydroxy-sulfoaluminate de calcium hydraté de composition approximative ($C_3A.1/2C\check{S}.1/2CH.H_x$) qui est une solution solide entre l'hydroxyaluminate de calcium hydraté et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (**Pöllmann** 1984) :

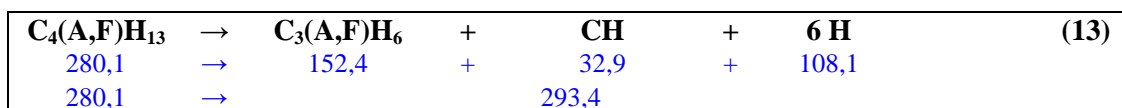
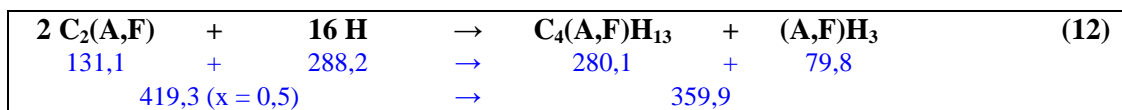
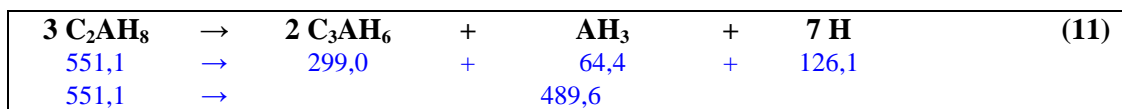
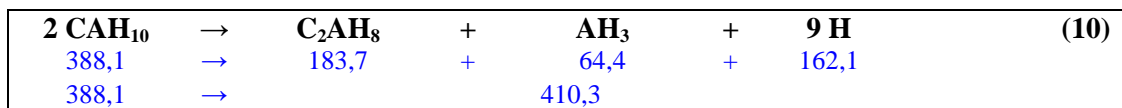
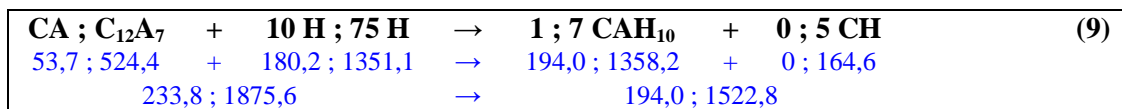


L'hydratation des aluminates de calcium (CA, $C_{12}A_7$) et des phases ferrites $C_2A_xF_{(1-x)}$ (avec $0 < x < 0,7$) dépend aussi de la présence ou non de sulfates dans la phase liquide.

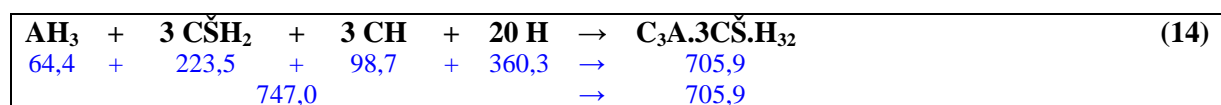
- En présence de gypse en quantité stœchiométrique vis-à-vis du rapport A/S de l'ettringite, il se forme de l'ettringite. Dans cette phase, l'aluminium peut être substitué par du fer (Christensen 2004) :



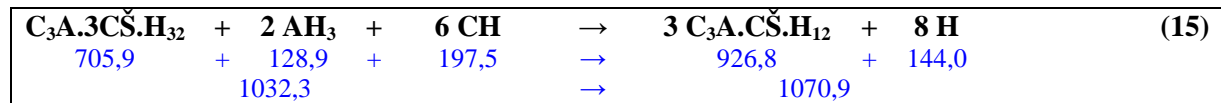
- Si la teneur en gypse est insuffisante, il se forme du monosulfoaluminate de calcium hydraté et de l'AH₃.
- En l'absence de gypse, il se forme des aluminates de calcium hydratés : CAH₁₀, C₂AH₈, C₃A.CH.H₁₂ ou C₄AH₁₃, C₃AH₆. Les trois premières sont métastables et peuvent évoluer en C₃AH₆ si les conditions d'humidité relative et de température le permettent (Das 1996; Gawlicki 1984; Glasser 1998; Jensen 2005; Rashid 1994; Taylor 1997) :



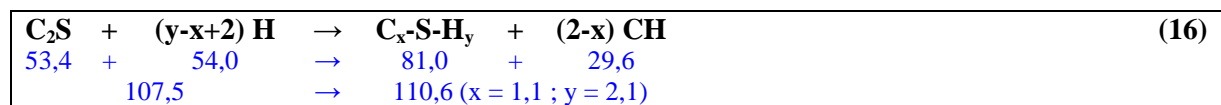
Si après l'hydratation complète de la ye'elinite, des aluminates de calcium et des ferro-aluminates de calcium, il reste encore du sulfate de calcium, la formation d'ettringite peut continuer, mais à une vitesse plus lente que précédemment, selon l'équation suivante :



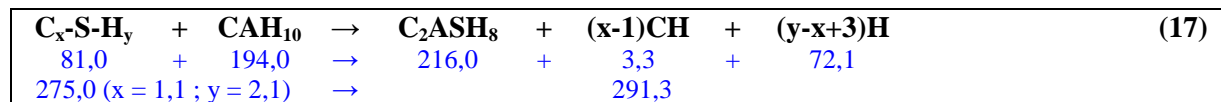
Si tout le sulfate de calcium a été consommé et si tout l'oxyde d'aluminium présent dans le ciment n'a été hydraté, du monosulfoaluminate de calcium hydraté peut se former à partir d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium selon l'équation suivante:



La bélite (C_2S) s'hydrate pour former des silicates de calcium hydratés (C-S-H, § 3.2.5) et de l'hydroxyde de calcium. Ce dernier peut être utilisé dans les équations bilans (4), (5) et (14) si le ciment ne contient pas initialement de chaux. Il s'agit dans ce cas d'un hydrate transitoire.



Les C-S-H ainsi formés sont susceptibles d'être consommés avec des aluminates de calcium hydratés pour former de la strätlingite (ou géhlénite hydratée, C_2ASH_8) (Murat 1982). Par exemple, avec du CAH_{10} :



Les principaux produits d'hydratation des ciments sulfo-alumineux sont donc les C-S-H pour les ciments contenant principalement de la bélite, et l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté pour ceux qui sont plus riches en ye'elinite. L'hydroxyde d'aluminium et la strätlingite sont les principaux produits secondaires. Il est à noter que l'équation-bilan (17) l'assemblage des produits formés est instable thermodynamiquement et donc susceptible d'évoluer (voir Figure 4, § 3.2.1).

Comme le montrent les équations précédentes, la teneur en gypse du ciment contrôle la répartition entre les produits issus de l'hydratation de la ye'elinite. Glasser et Zhang (Glasser 1998) ont calculé la répartition des hydrates au sein d'une pâte de ciment sulfo-alumineux en fonction du taux de gypse ajouté. Dans l'exemple présenté en Figure 2, l'ettringite devient majoritaire lorsque la teneur en gypse dépasse 14%. Si la quantité de gypse présent dans le ciment est supérieure à celle qui est nécessaire pour la conversion complète de la ye'elinite et des aluminates et ferro-aluminates de calcium, du gypse libre peut se retrouver dans le matériau hydraté. La décroissance des C-S-H s'explique par un effet de dilution.

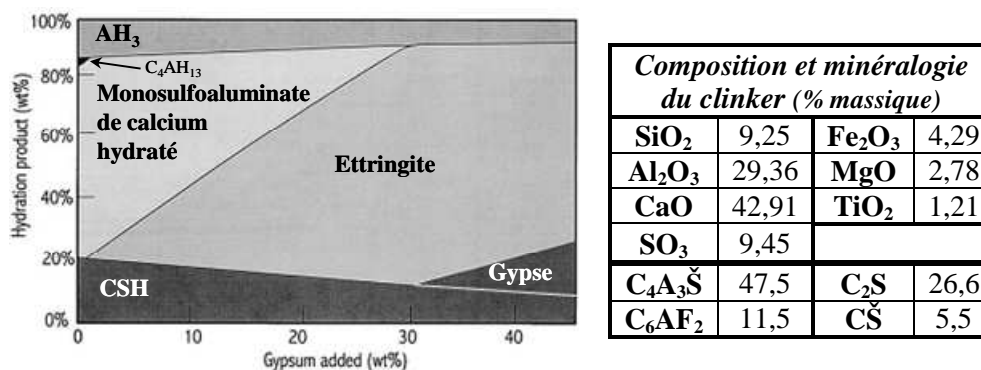


Figure 2 : Influence du gypsage d'un ciment sulfo-alumineux sur la nature et la quantité des hydrates formés (Glasser 2001a) (phase ferrite non prise en compte).

La pertinence des bilans décrits ci-dessus dépend des conditions expérimentales, notamment : de la température, de la vitesse d'hydratation, de la stabilité des différents hydrates et de la quantité d'eau mélangée au ciment.

3.1.2 Demande chimique en eau

L'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux nécessite plus d'eau que celle du ciment Portland. Le rapport eau/ciment (E/C) imposé par la stœchiométrie est fonction du gypsage du ciment. Dans le cas du liant étudié par Glasser et Zhang (Glasser 2001a), il passe par un maximum pour une teneur en gypse de 30% (Figure 3), valeur pour laquelle la quantité d'ettringite produite est maximale (Figure 2). Rappelons que l'ettringite est l'hydrate formé le plus riche en eau (consommation de 32 molécules pour chaque molécule d'ettringite formée).

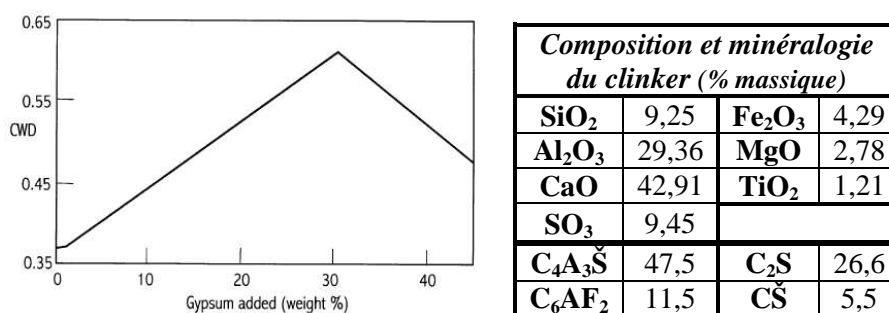


Figure 3: Influence du gypsage sur le rapport E/C minimal permettant l'hydratation totale d'un ciment sulfo-alumineux (Glasser 2001a).

Dans la pratique, les rapports E/C des mortiers et bétons à base de ciment sulfo-alumineux sont respectivement situés dans les intervalles 0,30-0,35, et 0,35-0,45. Ces matériaux contiennent donc une fraction de clinker qui reste non hydratée.

Dans un milieu riche en sulfates, la question suivante est posée : un déficit d'eau peut-il favoriser la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté (consommation de 12 molécules d'eau par molécule formée) au détriment de celle de l'ettringite ? Les observations

réalisées sur site ou en laboratoire sur des matériaux âgés de 10 à 15 ans apportent une réponse négative : l'ettringite se forme tant que de l'eau est disponible et sa précipitation s'arrête ensuite, l'ettringite coexistant avec le clinker non hydraté (**Glasser 2001a**). Une analyse thermodynamique du problème conduit au même résultat. L'auto-dessiccation qui en résulte conduit à une chute importante de l'humidité interne. En quelques mois, l'humidité relative interne passe de 100% à environ 80% pour un matériau (composition en Figure 3) préparé avec un E/C de 0,38 et tombe à 0,55% pour un E/C de 0,30. Il en résulte un assèchement partiel de la porosité (**Glasser 2001b**).

3.2 Caractéristiques des produits d'hydratation

Comme l'a montré la partie précédente, l'hydratation des ciments sulfo-alumineux peut conduire à former un large éventail de produits. Cette partie présente en premier lieu les différents assemblages minéralogiques possibles d'un point de vue thermodynamique, puis décrit dans un second temps la structure et les propriétés de ces hydrates.

3.2.1 Assemblages minéralogiques

L'assemblage minéralogique d'un ciment sulfo-alumineux peut être décomposé en deux sous-systèmes selon que l'hydratation se produit dans un environnement plutôt riche en silicium et en calcium ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, au voisinage de la bélite) ou au contraire dans un milieu plus riche en sulfate et en alumine ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, à proximité de la ye'elinite). Damidot et al. (**Damidot 1992; 1995**) ont déterminé les assemblages de phases thermodynamiquement stables dans chacun de ces systèmes (Figure 4).

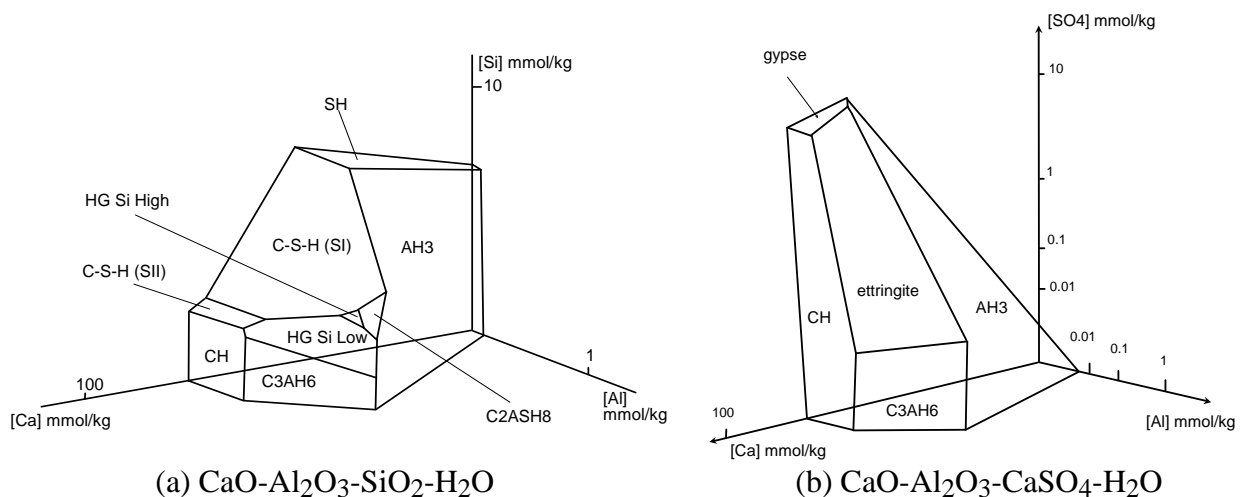


Figure 4 : Diagrammes des phases stables des systèmes (a) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et (b) $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C, les axes sont gradués en racine 5^{ème} de la concentration, HG Si High = $\text{C}_3\text{AS}_{0,8}\text{H}_{4,4}$ et HG Si low = $\text{C}_3\text{AS}_{0,3}\text{H}_{5,4}$; C-S-H SI et SII = C-S-H de type I et II ayant respectivement un rapport C/S de 1,1 et 1,8, AH3 correspond à la gibbsite.

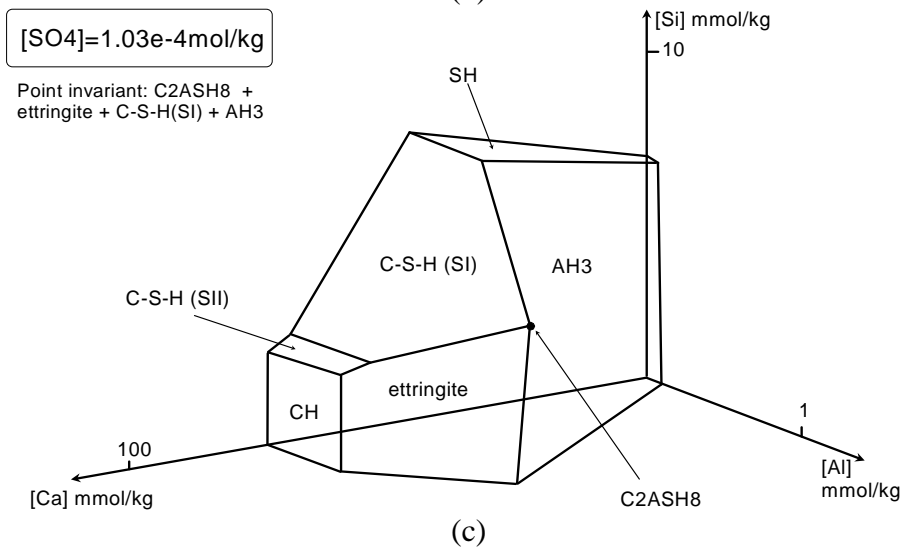
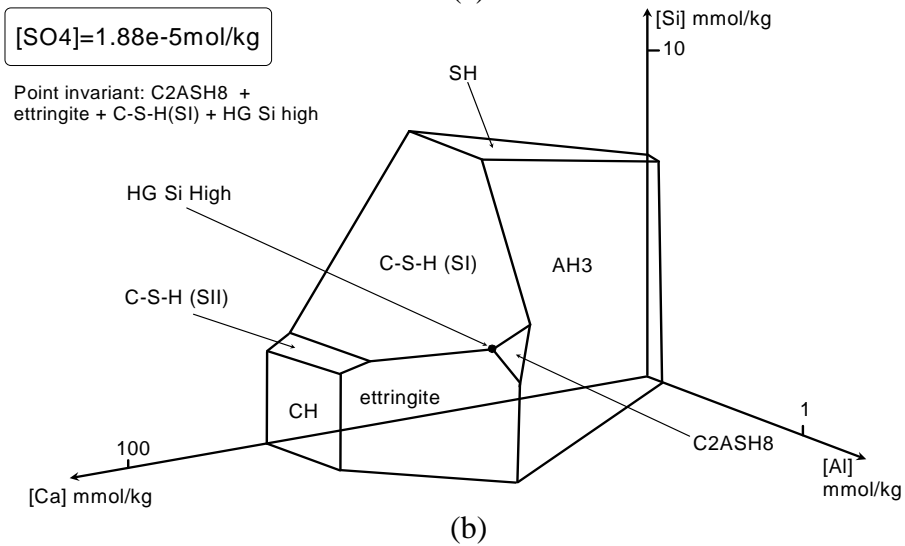
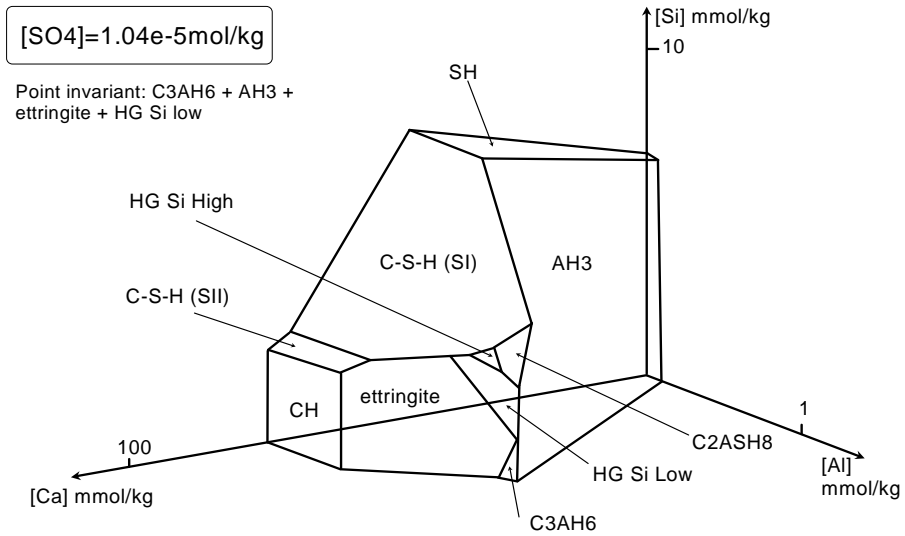
A partir du diagramme du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, il est possible d'estimer l'évolution de l'assemblage $\text{CH} + \text{C-S-H (SII)} + \text{HG Si Low}$ lorsque le système s'appauvrit en portlandite parce que cette phase est consommée dans certains des bilans décrits précédemment. On passe ainsi par 4 autres points invariants qui sont respectivement $\text{C-S-H (SII)} + \text{C-S-H (SI)} + \text{HG Si Low}$, $\text{C-S-H (SI)} + \text{HG Si Low} + \text{HG Si High}$, $\text{C-S-H (SI)} + \text{HG Si High} + \text{C}_2\text{ASH}_8$ et finalement $\text{C-S-H (SI)} + \text{C}_2\text{ASH}_8 + \text{AH}_3$ qui correspond au pôle riche en alumine. Il faut donc s'attendre à avoir une microstructure assez hétérogène avec des équilibres locaux qui dépendront des constituants initiaux qui se sont hydratés.

Il est possible de comprendre l'effet d'une concentration croissante en ions sulfates sur le système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ en considérant le diagramme de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Ce diagramme contient 91 phases ou assemblages stables avec la solution : 11 assemblages de 1 solide, 32 assemblages de 2 solides, 35 assemblages de 3 solides et 13 points invariants (4 solides) décrits dans le Tableau 5 (Damidot 2005).

| <i>Points invariants calculés à 25°C</i> | <i>[Ca] (mmol/kg)</i> | <i>[Al] (mmol/kg)</i> | <i>[Si] (mmol/kg)</i> | <i>[SO4] (mmol/kg)</i> | <i>pH</i> |
|---|---------------------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------|
| gypse + AH₃ + SiO₂gel + CSH (I) + aq | 1,60E+1 | 4,16E-3 | 3,60 | 1,47E+1 | 10,02 |
| gypse + AH₃ + CSH (I) + Ett + aq | 1,57E+1 | 6,93E-3 | 1,72 | 1,49E+1 | 10,24 |
| C₂ASH₈ + AH₃ + CSH (I) + Ett + aq | 2,85 | 1,64E-1 | 1,68E-1 | 1,03E-1 | 11,65 |
| C₂ASH₈ + HGSilow + AH₃ + Ett + aq | 4,88 | 3,01E-1 | 2,05E-2 | 1,60E-2 | 11,91 |
| C₂ASH₈ + HGSilow + HGSihigh + Ett + aq | 5,33 | 2,17E-1 | 3,50E-2 | 1,60E-2 | 11,95 |
| C₃AH₆ + HGSilow + AH₃ + Ett + aq | 5,61 | 3,47E-1 | 6,29E-4 | 1,03E-2 | 11,97 |
| C₂ASH₈ + HGSihigh + CSH (I) + Ett + aq | 5,61 | 1,42E-1 | 7,62E-2 | 1,88E-2 | 11,97 |
| HGSilow + HGSihigh + CSH (I) + Ett + aq | 7,05 | 9,39E-2 | 6,24E-2 | 1,45E-2 | 12,07 |
| gypse + CSH (I) + CSH (II) + Ett + aq | 3,16E+1 | 1,33E-7 | 3,21E-2 | 1,24E+1 | 12,44 |
| gypse + CH + CSH (II) + Ett + aq | 3,39E+1 | 1,01E-7 | 2,58E-2 | 1,23E+1 | 12,48 |
| HGSilow + CSH (I) + CSH (II) + Ett + aq | 1,97E+1 | 8,28E-3 | 3,37E-2 | 8,75E-3 | 12,48 |
| CH + C₃AH₆ + HGSilow + Ett + aq | 2,19E+1 | 7,59E-3 | 1,16E-2 | 7,60E-3 | 12,52 |
| CH + HG Si low + CSH (II) + Ett + aq | 2,19E+1 | 6,68E-3 | 2,70E-2 | 8,26E-3 | 12,52 |

Tableau 5 : Composition de la solution aux points invariants du diagramme de phases stables du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C.

L'évolution du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour des concentrations croissantes en ions sulfate, peut se faire à travers la représentation du diagramme de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ dans un repère $[\text{Ca}] - [\text{Al}] - [\text{Si}]$ avec plusieurs concentrations fixées en sulfates (Figure 5). A partir de ces diagrammes, il est facile d'observer que la surface de l'ettringite augmente petit à petit au détriment des surfaces d'équilibre de C_3AH_6 , HG Si low, HG Si high et C_2ASH_8 . Aux plus fortes concentrations en sulfates, le gypse apparaît et remplace progressivement les surfaces d'équilibre de C-S-H puis de l'ettringite.



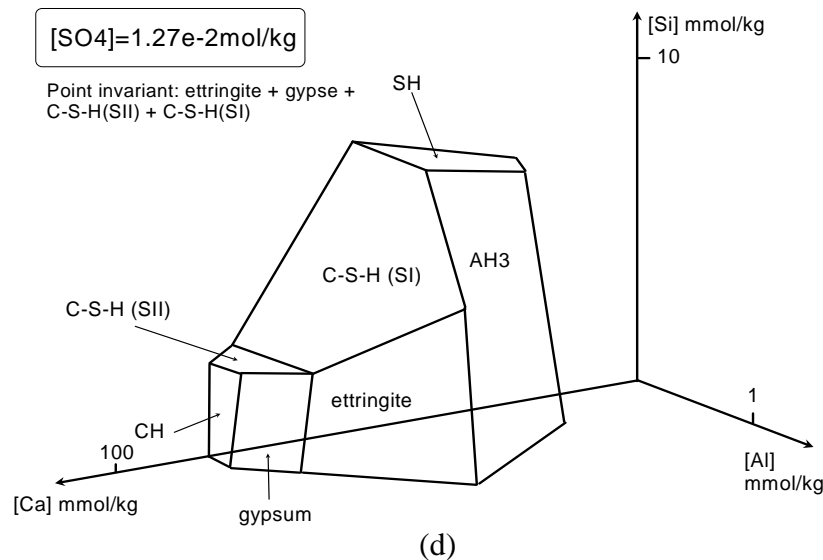


Figure 5 (a) à (d) : Points invariants du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à 25°C , représentés dans un repère $[\text{Ca}]\text{-}[\text{Al}]\text{-}[\text{Si}]$ avec $[\text{SO}_4]$ fixé. Certaines parties des diagrammes n'ont pas été calculées mais simplement dessinées.

HG Si low, HG Si high et C_2ASH_8 peuvent être en équilibre avec l'ettringite. Mais ces hydrates ne peuvent pas être en équilibre avec le gypse : ils se transforment en ettringite pour des concentrations modérées en sulfate (Figure 6).

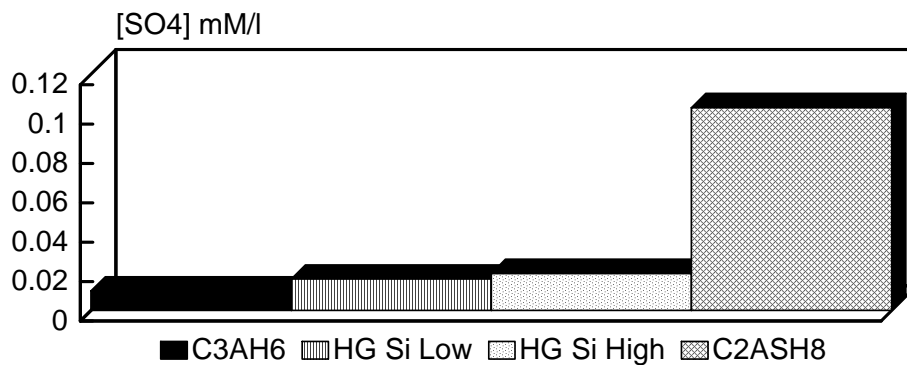


Figure 6 : Concentrations maximales en sulfate pour lesquelles les hydrates sont stables.

Il est à noter, que vis à vis du diagramme du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, certains auteurs comme Matschei (Matschei 2007) ont obtenu un petit domaine de stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté, qui conduit donc à avoir six points invariants au lieu de quatre. En conséquence, ceci induira des points invariants différents au niveau du diagramme de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

3.2.2 Phases AFt : ettringite

Les phases AF_t (Aluminate Ferrite trisubstitué) ont pour formule générale : $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{X}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{C}_3(\text{A,F}) \cdot 3\text{CX} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ avec $m = (n+30)$. X désigne deux anions monovalents, ou un anion bivalent afin de satisfaire l'électroneutralité du solide. Cette structure comporte trois groupements CX par groupement C₃A (**Taylor** 1997). La phase AF_t la plus courante dans les ciments (sulfo-alumineux ou Portland) est l'ettringite ($\text{X} = \text{SO}_4^{2-}$). Dans les ciments sulfo-alumineux, elle provient principalement de l'hydratation de la ye'elimate en présence de sulfate de calcium, mais peut aussi se former à partir d'autres constituants du ciment (§ 3.1.1).

L'ettringite se présente sous la forme de cristaux aciculaires à base hexagonale dont la structure a été établie par Moore et Taylor (**Moore** 1968). Elle est constituée de groupements $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{3+}]$ dans lesquels l'aluminium (en coordinence six) est entouré de six groupements OH⁻, et le calcium (en coordinence huit) est entouré de quatre molécules d'eau et de quatre anions OH⁻ partagés avec l'aluminium (Figure 7.a). Ces groupements, assemblés en colonnes, délimitent des canaux qui sont occupés par les anions et des molécules d'eau (respectivement trois et deux par unité structurale, Figure 7.b).

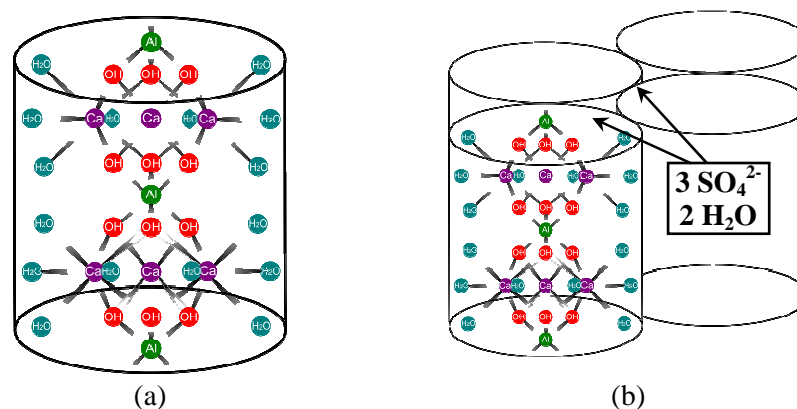


Figure 7 : Schéma de la structure de l'ettringite, (a) colonne $[\text{Ca}_3(\text{Al,Fe})(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}^{3+}]$, (b) canaux entre les colonnes, modifié d'après Moore et Taylor (**Moore** 1970) et Struble (**Struble** 1987).

L'ettringite peut admettre de nombreuses substitutions dans sa structure. Trois sites possibles ont été mis en évidence : l'aluminium, le calcium et les canaux situés entre les colonnes précédemment décrites. Les groupements hydroxyle ont peut-être aussi un certain potentiel (**Glasser** 1993). Gougar (**Gougar** 1996) a estimé la taille limite de ces sites (Tableau 6). Une revue bibliographique a permis d'établir la liste des substitutions totales ou partielles qui ont été mises en évidence ou qui sont suspectées (**Albino** 1996; **Atkins** 1992; **Bensted** 1976; **Bensted** 1971; 1972; **Berardi** 1997; **Bonen** 1994; **Chrysochoou** 2006; **Dunn** 1983; **Glasser** 1993; **Gougar** 1996; **Hassett** 1990; **Klemm** 2002; **Kumarathanan** 1990; **Mccarthy**

1992; Peacor 1983; Peysson 2005b; Pöllmann 1993a; Pöllmann 1993b; Pöllmann 1989; Schwiete 1968; Taylor 1973) (Tableau 6) :

| Site | Taille (Å) | Substitution totale ou partielle |
|-------------------------------|-------------|--|
| Ca ²⁺ | 0,90 à 1,42 | Cd ²⁺ , Sr ²⁺ , <i>Co²⁺, Ni²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺</i> |
| Al ³⁺ | 0,42 à 0,76 | <i>Si⁴⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Ti³⁺, Ni³⁺, Co³⁺, Ga³⁺</i> |
| SO ₄ ²⁻ | 0,62 à 3,71 | B(OH)₄⁻, CO₃²⁻, SO₃²⁻, OH⁻, CrO₄²⁻, SeO₄²⁻, VO₄³⁻, AsO₄³⁻, I⁻, HCOO⁻, <i>Cl⁻, BrO₃⁻, ClO₃⁻, IO₃⁻, MoO₄⁻</i> |

Tableau 6 : Substitutions ioniques totales ou partielles admises dans la structure de l'ettringite. **En gras** : substitutions existant dans la nature ; *en italique* : substitutions suspectées mais non prouvées. Les autres sont des substitutions obtenues uniquement par synthèse.

Dans le cas du zinc, la nature du site occupé dans la structure de l'ettringite n'a pas été clairement identifiée expérimentalement. La substitution Ca²⁺ ↔ Zn²⁺ est celle postulée dans les articles cités précédemment, mais l'ion zincate Zn(OH)₄²⁻ est la forme prédominante de Zn^{II} en milieu de pH > 12,5. Il est donc possible d'envisager une substitution Zn(OH)₄²⁻ ↔ SO₄²⁻.

La stabilité de l'ettringite dépend d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques et thermodynamiques.

- *pH* : le domaine de stabilité en pH indiqué dans la littérature est en général compris entre 10,5 et 13 (Chrysochoou 2006). Myneni (Myneni 1998) a cependant observé de l'ettringite à un pH de 9,5.
- *Température* : Damidot et Glasser (Damidot 1992; 1993a) ont établi, à partir de données thermodynamiques, des diagrammes de stabilité du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O à 25, 50 et 85°C (Figure 8). Il apparaît que la formation d'ettringite est favorisée par rapport à celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté pour des températures inférieures à 50°C. Au-delà, le monosulfoaluminate de calcium hydraté possède un domaine de stabilité qui croît avec la température. Certains auteurs, comme Matschei *et al.* (Matschei 2007), considèrent que le monosulfoaluminate de calcium hydraté peut être stable aux très faibles concentrations en ions sulfate vers 20°C. L'ettringite est cependant encore stable pour des teneurs en sulfates élevées. Clark et Brown (Clark 1999; 2000) ont observé expérimentalement de l'ettringite jusqu'à 90°C avec un ratio Š/A égal à 3. Pour un rapport Š/A de 1, l'augmentation de température favorise la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté.

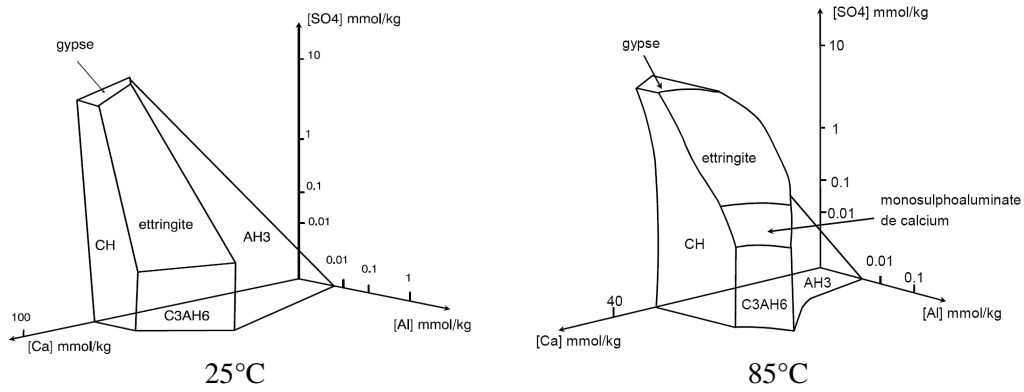


Figure 8 : Diagramme de phases du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Damidot 2005)

- *Concentration en alcalins* : Damidot et Glasser (Damidot 1993b; Damidot 1994b) ont mis en évidence que la présence de sodium et de potassium au sein du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ augmente considérablement (de plusieurs ordres de grandeurs) la concentration en sulfates nécessaire pour stabiliser l'ettringite (Figure 9).

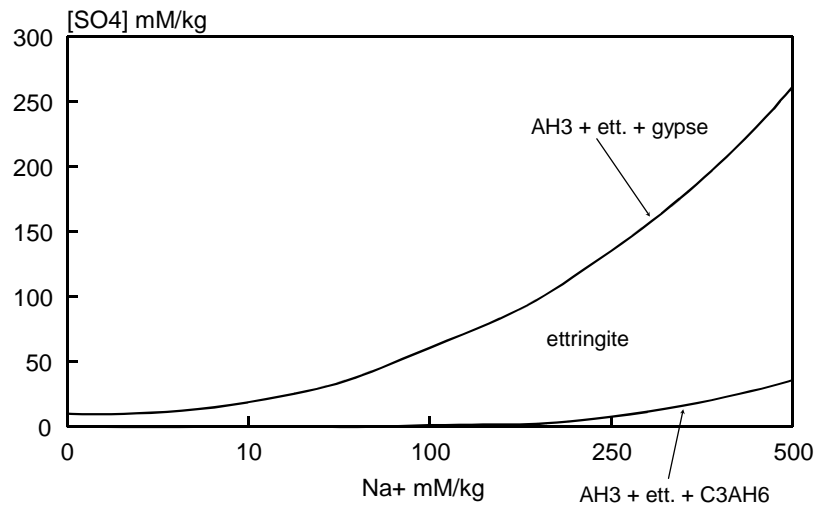


Figure 9 : Diagramme de phases simplifié montrant l'évolution de la concentration en sulfate pour les points invariants $\text{AH}_3 + \text{C}_3\text{AH}_6 + \text{Ettringite}$ et $\text{AH}_3 + \text{gypse} + \text{Ettringite}$ en fonction de la concentration en sodium.

- *Pression de vapeur d'eau* : Zhou et Glasser (Zhou 2001) ont étudié précisément l'influence de la pression de vapeur d'eau sur le nombre de molécules d'eau retenues dans la structure de l'ettringite. A faible pression, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 6 \text{ mmHg}$, l'ettringite perd en quelques jours près des deux tiers de l'eau qu'elle contient dès que la température dépasse 40°C . Pauri et al. (Pauri 1989) ont montré que dans ces conditions, l'ettringite n'était plus détectable par DRX. Toutefois, ces auteurs ont aussi mis en évidence que cette eau peut être reprise si l'ettringite est placée dans un milieu plus favorable (20°C , 100 % d'humidité par exemple). Ses raies de diffraction sont alors de nouveau détectées par DRX. Pour une pression partielle élevée, de 400 mmHg , l'ettringite conserve 30 molécules d'eau à 85°C . La structure de l'ettringite est donc

particulièrement sensible à la déshydratation. Si elle perd plus de 19 à 22 molécules d'eau, alors elle se décompose complètement.

3.2.3 Phases AF_m : monosulfoaluminate de calcium hydraté, C₄AH₁₃,

Les phases AF_m (Aluminate Ferrite monosubstitué) sont des aluminates de calcium hydratés de formule générale : [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆].X.nH₂O ou C₃(A,F).CaX₂.mH₂O avec m = 2(n+3). X désigne un anion monovalent, ou un demi-anion bivalent afin de satisfaire l'électroneutralité du solide (**Taylor** 1997).

Les composés de type AF_m se présentent sous la forme de fines plaquettes hexagonales. Ils possèdent une structure en feuillets qui dérive de celle de l'hydroxyde de calcium par remplacement d'un ion Ca²⁺ sur trois par un ion Al³⁺ (Figure 10.a).

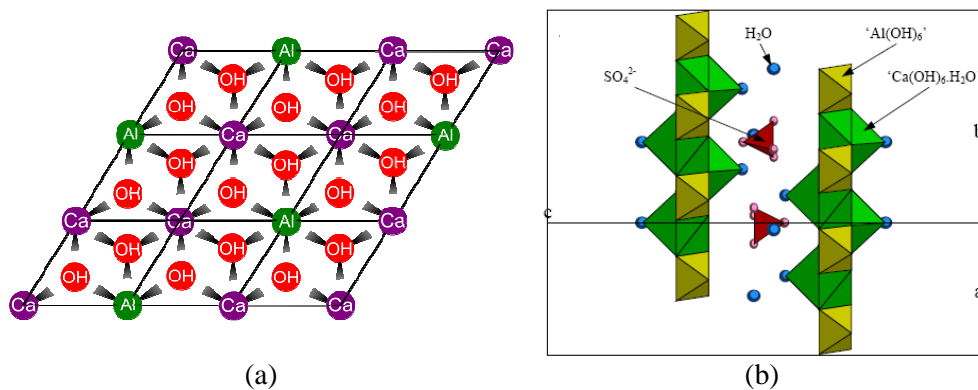


Figure 10: Représentation schématique de la structure d'une phase AF_m : le monosulfoaluminate de calcium hydraté (**Renaudin** 1998).

L'aluminium ou le fer sont en coordination six, entourés de six hydroxyles. En revanche, le calcium, éloigné de la position centrale à l'intérieur du feuillet, peut accroître sa coordination jusqu'à 7 en se rapprochant d'un atome d'oxygène provenant d'une molécule d'eau interfoliaire. La composition des feuillets, en tenant compte de ces molécules d'eau coordonnant le calcium est [Ca₂(Al,Fe)(OH)₆.2H₂O⁺], caractéristique quasi-invariante des phases AF_m. L'empilement de ces feuillets principaux génère des cavités octaédriques interfoliaires créées par trois molécules d'eau de deux feuillets adjacents. La distance interfoliaire est fonction de la nature de l'anion présent dans ces cavités, ainsi que de la quantité d'eau présente. Le nombre de molécules d'eau par unité formulaire est sensible à la température et à l'humidité relative (**Taylor** 1997).

La principale phase AF_m qui se forme dans les ciments sulfo-alumineux est le monosulfoaluminate de calcium hydraté C₃A.C \check{S} .H₁₂. D'après Gabrisova (**Gabrisova** 1991) cette phase n'est plus stable pour un pH inférieur à 11,6. Sa structure peut admettre de nombreuses substitutions (**Baur** 2003; **Renaudin** 1998) :

| Site | Substitution totale ou partielle |
|-------------------------------|---|
| Al ³⁺ | Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , Ti ³⁺ , Mn ³⁺ |
| SO ₄ ²⁻ | HBO ₃ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ , OH ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , IO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻ , CrO ₄ ²⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , WO ₄ ²⁻ , SeO ₄ ²⁻ , MoO ₄ ⁻ |

Tableau 7 : Substitutions ioniques totales ou partielles admises dans la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté

L'hydratation de la ferrite conduit à la formation de C₄(A,F)H₁₃ ou C₃(A,F).CH.H₁₃ qui est aussi une phase AFm (**Glasser** 1998). C'est une phase métastable qui tend à se convertir en C₃AH₆. Cette transformation est rapide au-delà de 50°C. Néanmoins, comme la ye'elimeite contient du soufre, son hydratation peut conduire à la formation d'une solution solide entre le monosulfoaluminate de calcium hydraté et l'hydroxy-AFm, C₄AH₁₃. Le taux de substitution maximum est de 50% à 25°C, 33% à 45°C, 17% à 60°C et nul à 80°C (**Taylor** 1997). **Moulin** (**Moulin** 1999a) a mis en évidence que le zinc sous forme Zn(OH)₄²⁻ (pH > 12,5) n'est que très faiblement retenue par C₄AH₁₃ et C₃A.CČ.H₁₁. Une interaction de type adsorption de surface en bordure des feuillets des phases AFm est cependant envisagé par cet auteur. Une substitution de type Zn(OH)₄²⁻ ↔ SO₄²⁻ est par contre improbable.

C₂AH₈ et la strätlingite sont aussi des phases AFm avec respectivement des ions aluminate et aluminosilicate dans l'interfeuillelet (**Taylor** 1997; **Ukrainczyk** 2007). Ces composés sont décrits par la suite.

3.2.4 Hydroxyde d'aluminium

L'hydroxyde d'aluminium peut exister sous une forme amorphe et sous trois formes cristallines : la gibbsite, la bayérite et la nordstrandite. Ces structures diffèrent seulement par un ordre d'empilement différent des feuillets d'hydroxyde d'aluminium (Figure 11). La structure de la nordstrandite est de type ABBABABA et est alternativement composée de gibbsite (ABBAABBA) et de bayérite (ABABABAB). Chaque aluminium est entouré de trois voisins en coordinance avec 2 groupements OH⁻. Les feuillets sont liés entre eux par des liaisons hydrogène (**Renaudin** 1998; **Zhang, J. S.** 2009).

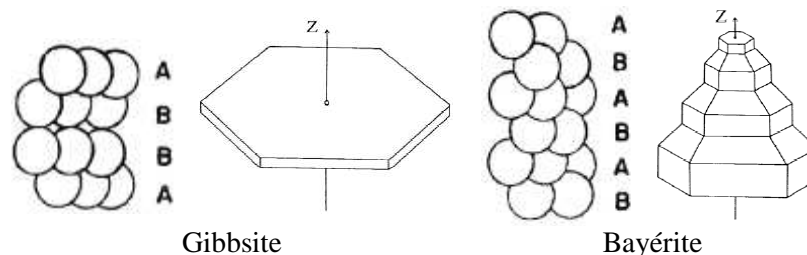


Figure 11 : Motifs d'empilement des feuillets d'hydroxyde d'aluminium dans la gibbsite et la bayérite (**Renaudin** 1998; **Zhang, J. S.** 2009).

Il est généralement admis que le type d' AH_3 qui se forme lors de l'hydratation d'un ciment est la gibbsite. Cette phase peut toutefois être très faiblement cristallisée au jeune âge. La formation de cet hydroxyde dépend notamment de la température et du pH. L' AH_3 est en effet une espèce amphotère qui se dissout pour donner Al^{3+} en milieu très acide et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en milieu fortement basique (Figure 12). Vermeulen *et al.* (Vermeulen 1975) indiquent qu'il est nécessaire de dépasser 40°C pour permettre de passer de la bayérite à la gibbsite. Toutefois, cela dépend fortement de la teneur en alcalins du système.

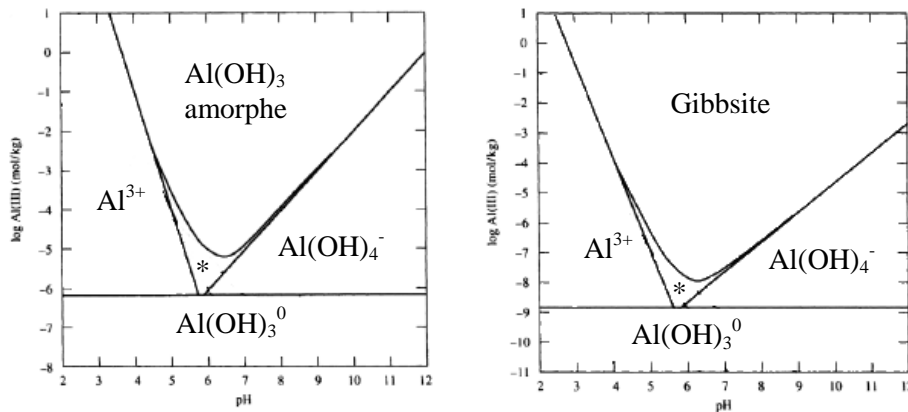


Figure 12 : Solubilité de (a) l'hydroxyde d'aluminium amorphe et de (b) la gibbsite en fonction du pH à 25°C . * domaines d'existence de AlOH^{2+} et $\text{Al}(\text{OH})_2^+$. Modifié d'après (Zhang, J. S. 2009).

3.2.5 Silicates de calcium hydratés (C-S-H)

Les silicates de calcium hydratés sont les produits de l'hydratation de la bélite (équation-bilan 16). Les C-S-H ont été très étudiés car ils constituent la majeure partie des hydrates du ciment Portland (ils proviennent aussi dans ce cas de l'hydratation de l'alite, C_3S). Nonat en donne la description suivante (Nonat 2008) : ce sont des composés nanocristallins constitués de particules nanométriques (de l'ordre de $60 \times 30 \times 5 \text{ nm}^3$) agrégées les unes aux autres. Elles présentent une structure lamellaire où chaque feuillet est constitué d'un double plan d'ions calcium coordonnés de part et d'autre par les oxygènes de tétraèdres de silicates (Figure 13). L'interfeuillet contient des molécules d'eau et des ions calcium. Le nombre de tétraèdres pontants et d'ions calcium dans l'interfeuillet dépend de la concentration de la solution interstitielle en hydroxyde de calcium. Il en découle l'existence de C-S-H avec des rapports C/S variables (Figure 14).

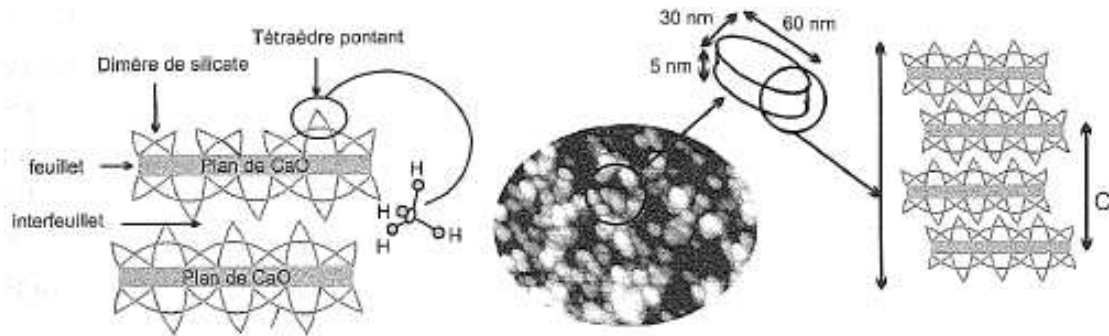


Figure 13 : Représentation schématique de la structure cristalline du C-S-H (Nonat 2008)

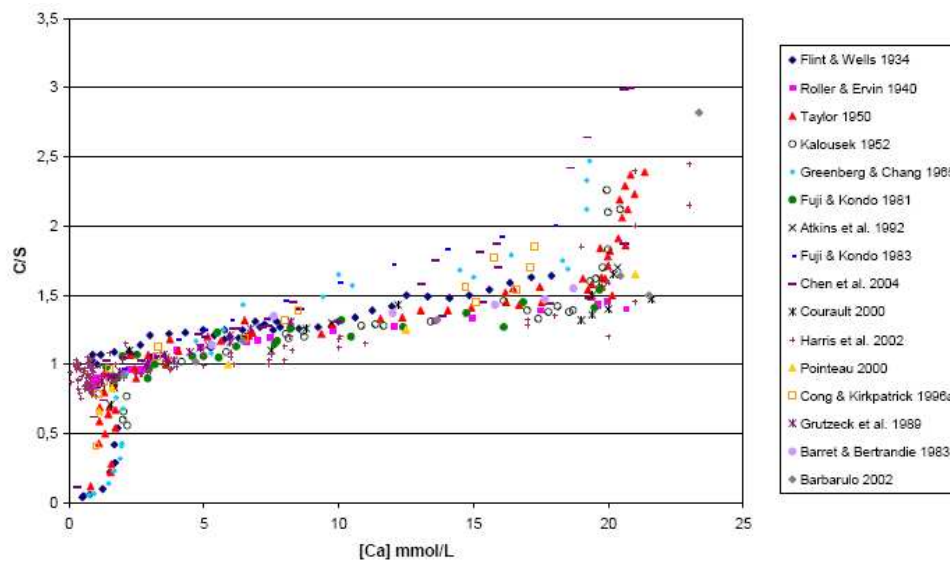


Figure 14 : Représentation de l'évolution du rapport Ca/Si du solide en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre à température ambiante (Frizon 2006).

Glasser et Zhang (Glasser 1998) rapportent que les recherches menées par la CBMA (China Building Materials Academy) montrent que les C-S-H produits lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux possèdent un rapport C/S bas, théoriquement compris entre 0,8 et 1,5. En pratique, il serait proche de 1,1 et donc inférieur à celui qui existe dans les ciments Portland (de l'ordre de 1,7). La quantité d'eau contenue dans des C-S-H de rapport C/S inférieur à 1,5 n'est pas très bien connue, mais elle devrait être de l'ordre de 1 à 2,5 moles par moles de C-S-H. Pour leur calcul sur l'hydratation des ciments sulfo-alumineux (Figure 2 et Figure 3), Glasser et Zhang ont considéré des C-S-H avec un rapport C/S de 1,1 et une teneur en eau de 1,7 moles par mole de C-S-H.

D'autre part, il faut noter qu'une partie du silicium présent dans la structure des C-S-H peut être substituée par de l'aluminium pour donner des C-A-S-H (Andersen 2003; Richardson 1993).

3.2.6 Aluminates de calcium hydratés : CAH_{10} , C_2AH_8 et C_3AH_6

L'hydratation, en l'absence de sulfate, des aluminates de calcium CA et $C_{12}A_7$ peut conduire à la formation de trois hydrates en plus d' AH_3 : CAH_{10} , C_2AH_8 et C_3AH_6 . Ce sont les principales phases qui se forment lors de l'hydratation des ciments d'aluminates de calcium (CAC). D'un point de vue thermodynamique, seul C_3AH_6 est stable pour une température supérieure à 10°C. CAH_{10} et C_2AH_8 sont des hydrates métastables qui se forment préalablement (respectivement pour des températures inférieures à 25°C et 50°C) car leur germination est plus facile. Néanmoins, ils tendront toujours à se transformer en C_3AH_6 . Ces hydrates étant moins denses que l'hydrogrenat (équations bilans (10) et (11)), leur conversion s'accompagne d'une modification de la microstructure et d'une augmentation de la porosité (Fryda 2008).

- CAH_{10} , s'il est suffisamment cristallisé, se présente sous la forme d'un réseau de fins prismes entrelacés (Scrivener 1990). Les cristaux de CAH_{10} ont une structure hexagonale dans laquelle l'aluminium est lié à des anions OH⁻. La plupart de l'eau contenue dans ce composé est très faiblement liée et dépend fortement de l'humidité relative. La perte d'eau commence à partir d'une humidité relative de 80% et le rapport H/A n'est plus que de 7 à 45% (Taylor 1997). Guirado *et al.* (Guirado 1998) postulent que cette phase est le mélange d'un gel de teneur en eau variable et d'une phase cristalline avec un rapport H/A de 6.

La température nécessaire pour former uniquement du CAH_{10} à partir de CA ou de $C_{12}A_7$ doit être inférieure à 20 - 25 °C. Pour des températures supérieures, il se formerait C_2AH_8 et, si la température dépasse 70°C, C_3AH_6 . Pour une température de 20 à 25 °C, la conversion du CAH_{10} est très lente et peut prendre plusieurs années (Guirado 1998; Singh 1999).

Peysson (Peysson 2005a) a détecté la présence de CAH_{10} lors de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux riche en ye'elime en l'absence de sulfate de calcium (composition du clinker : $C_4A_3\check{S}$ 53,5 % ; C_2S 21,2 % ; C_4AF 16,3 % ; CT 9 %). Le CAH_{10} est présent après 7 jours d'hydratation et persiste encore après une cure d'un an.

- C_2AH_8 se présente sous la forme de groupes de plaquettes hexagonales agrégées entre elles. Il est constitué de feuillet de structure $[Ca_2Al(OH)_6]^+$ et d'ions aluminate $[Al(OH)_4.3H_2O]^-$ dans l'interfeuillet (Ukrainczyk 2007). A 40°C, le C_2AH_8 se convertit en C_3AH_6 en moins de 7 jours. Au-delà de 70°C, la conversion est presque immédiate.

- *Le C_3AH_6 , ou hydrogrenat*, présente la même structure cristalline (cubique) que le grenat C_3AS_3 dans laquelle chaque tétraèdre de silicate est remplacé par quatre ions hydroxyde : $Ca_3Al_2(OH)_{12}$. Il existe en fait un domaine de solutions solides entre C_3AH_6 et C_3AS_3 (**Jappy 1992a; Jappy 1992b**). L'hydrogrenat est la forme la moins soluble des aluminates de calcium hydratés. Il se forme par conversion du C_2AH_8 et du CAH_{10} ou par hydratation de la ye'elimite en présence d'hydroxyde de calcium et en l'absence de sulfate de calcium (équation-bilan 5).

3.2.7 La strätlingite, C_2ASH_8

La strätlingite ou géhlénite hydratée se forme dans les CAC en présence de silice soluble entre 20 et 70°C (**Bentsen 1990**). Sa germination est relativement difficile, si bien que sa formation est précédée par celle des hydrates métastables CAH_{10} et C_2AH_8 (**Fryda 2008**). Sa précipitation limite alors la conversion des hydrates hexagonaux en C_3AH_6 .

Andac et Glasser ont observé la formation de strätlingite lors de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux en l'absence de gypse (**Andac 1999**).

3.2.8 Portlandite - Hydroxyde de calcium

L'hydroxyde de calcium (CH) est aussi appelé Portlandite. Ce dernier nom vient du fait que cette phase est présente dans le ciment Portland hydraté. C'est la phase la plus soluble du liant hydraté. Son équilibre de solubilité maintient un pH élevé dans la solution interstitielle (pH d'équilibre dans l'eau pure à 25 °C $\approx 12,5$). Elle cristallise sous la forme de cristaux hexagonaux. Ceux-ci sont constitués d'un empilement de feuillets, eux-mêmes composés de plans d'ions calcium dans un environnement octaédrique assuré par 6 ions OH^- situés de part et d'autre de ce plan.

Dans les ciments sulfo-alumineux bélitiques, l'hydroxyde de calcium provient principalement de l'hydratation de la chaux libre et/ou de l'hydratation de la bélite. La totalité ou la quasi-totalité de cette phase est consommée lors de l'hydratation de la ye'elimite (**Odler 2000**).

3.3 Vitesse d'hydratation

3.3.1 Hydratation du clinker sulfo-alumineux sans ajout de sulfate de calcium

Okushima (**Okushima** 1968) a étudié l'hydratation de ye'elinite seule. L'hydratation est complète en 12 à 24 h pour une poudre avec un diamètre granulaire compris entre 5 et 10 μm . Il se forme autour des grains un réseau complexe de couches de monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'hydroxyde d'aluminium. Lan et Glasser (**Lan** 1996) ont par contre observé la formation d'ettringite comme produit principal après 48 h d'hydratation à 20°C. Ils ont utilisé de la ye'elinite (2,6 m^2/g) préalablement préparée à partir d'un mélange d'alumine, de calcite et de gypse.

Un suivi par diffraction des rayons X (DRX, Tableau 8) et par thermogravimétrie (ATG) des 24 premières heures de l'hydratation d'un clinker (E/C = 0,25 ; composition Tableau 12) a été effectué par Peysson (**Peysson** 2005a). Après 6 heures, aucune phase hydratée n'est visible en DRX et la perte de masse en ATG est inférieure à 1%. L'avancement de l'hydratation est beaucoup plus important entre 16 et 24 h. Il se forme alors un mélange d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'hydroxyde d'aluminium. La perte de masse passe dans le même temps de 4 à 13%. CAH_{10} est visible à une échéance de 28 jours et, après 1 an d'hydratation, les phases présentes sont l'ettringite, le monosulfoaluminate de calcium hydraté, l'hydroxyde d'aluminium et le CAH_{10} . Il reste aussi des anhydres. Dans ce cas, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint. Cela pourrait résulter d'un blocage de l'hydratation à cause du très faible E/C utilisé.

| | 10 min | 3 h | 6 h | 16 h | 24 h | 28 j | 360 j |
|---------------------------|--------|-----|-----|------|------|------|-------|
| Ettringite | | | | + | ++ | +++ | +++ |
| SO₄-AFm | / | | | / | + | + | + |
| CAH₁₀ | | | | / | / | ++ | ++ |

Tableau 8 : Hydrates formés lors de l'hydratation d'un clinker sans gypse, les symboles indiquent l'intensité de la raie principale : +++ = élevée, ++ = moyenne, + = faible, (**Peysson** 2005a).

Une autre étude conduite par Andac et Glasser (**Andac** 1999) a mis en évidence la formation de strätlingite (C_2ASH_8) lors de l'hydratation d'un clinker (E/C = 0,8 ; composition Tableau 9). La totalité de l'ettringite a été formée dans les premières 24 h mais la quantité de phase AFm précipitée semble augmenter jusqu'au 7^{ème} jour de cure. Des observations par analyse thermique différentielle (ATD) montrent que la phase AFm serait en fait un mélange de deux solutions solides entre de l'hydroxy-AFm et du monosulfoaluminate de calcium hydraté (70% hydroxy-AFm – 30% sulfate-AFm et 10% hydroxy-AFm – 90% sulfate-AFm).

Des C-S-H sont détectés à l'échéance de 45 j, tandis que la présence de CAH₁₀ n'est pas observée.

| <i>Echéance</i> | <i>Nature des hydrates formés</i> | <i>Composition du clinker (% massique)</i> | | | |
|------------------|---|--|-------|------------------------------------|-------|
| 1 j | Ettringite + AFm | SiO₂ | 4,86 | Fe₂O₃ | 2,30 |
| 3 j – 7 j | AFm + C ₂ ASH ₈ + ettringite | Al₂O₃ | 37,44 | MgO | 1,58 |
| 45 j | AFm + C ₂ ASH ₈ + ettringite + C-S-H | CaO | 41,15 | Na₂O | 0,095 |
| | | SO₃ | 9,52 | K₂O | 0,295 |

Tableau 9 : Nature des hydrates observés lors de l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux riche en ye'elinite (Andac 1999).

3.3.2 Déroulement de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux avec gypse

La vitesse et les mécanismes d'hydratation des ciments sulfo-alumineux ont été étudiés par de nombreux auteurs (Ali 1994; Glasser 1998; Hanic 1989; Ikeda 1980; Janotka 2003; Kasselouri 1995; Lan 1996; Mudbhatkal 1986; Ogawa 1982; Okushima 1968; Palou 1996; 1997; Wang 1992; Zhang, L. 2002), mais ils restent moins bien connus que ceux des ciments Portland. Ces études ont été menées sur des pâtes de ciment, sur des suspensions et sur des systèmes reconstitués, ye'elinite + gypse ou ye'elinite + bélite + gypse.

Zhang et Glasser (Zhang, L. 2002) ont particulièrement étudié les vingt-quatre premières heures de l'hydratation d'un ciment riche en ye'elinite (Tableau 10). Ils ont utilisé la microcalorimétrie isotherme pour mesurer les chaleurs réactionnelles absorbées ou dégagées par une pâte de ciment au cours de son hydratation (Figure 15). Le maintien de conditions isothermes assure que la chaleur reçue ou dégagée par les réactions n'a pas d'influence sur leur vitesse, ni sur le type d'hydrates formés.

| <i>Composition et minéralogie⁽¹⁾ du ciment (% massique)</i> | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------------|------------|-----------------------|------------------------------------|------------|------------------------|---------------------|-------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SO₃</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>TiO₂</i> | <i>Perte au feu</i> | <i>C₄A₃S̄</i> | <i>C₂S</i> | <i>C₃S⁽²⁾</i> | <i>C₆AF₂</i> |
| 8,08 | 24,56 | 41,1 | 14,5 | 3,62 | 2,86 | 1,50 | 3,15 | 39 | 22 | 22 | 10 |

Tableau 10 : Ciment utilisé pour les essais de Zhang et Glasser, surface spécifique : 384 m²/kg, (1) minéralogie approximative, (2) mélange de gypse 17% et d'anhydrite 5% (Zhang, L. 2002).

La Figure 15 présente l'enregistrement du flux thermique dégagé lors de l'hydratation d'une pâte de ce ciment à 25°C.

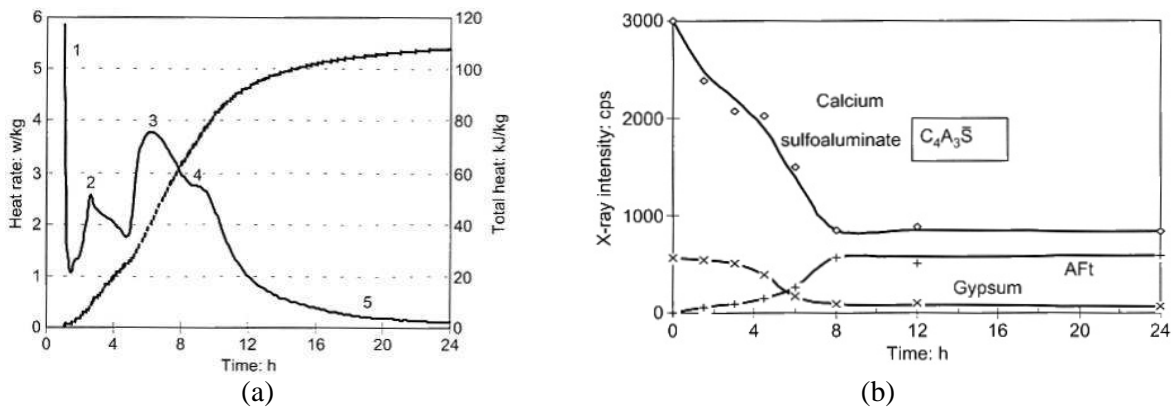


Figure 15 : Suivi des 24 premières heures d'hydratation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (Zhang, L. 2002), $E/C = 0,44$ – $T = 25^{\circ}\text{C}$, (a) évolution du flux thermique instantané et du flux thermique cumulé au cours du temps ; (b) Evolution de l'intensité des raies de diffraction de la ye'elinite ($d = 3.76 \text{ \AA}$), de l'ettringite ($d = 9.70 \text{ \AA}$) et du gypse ($d = 7.60 \text{ \AA}$).

Zhang et Glasser divisent le déroulement de l'hydratation en 5 étapes :

- *Premier dégagement de chaleur au moment du gâchage.* Au moins trois origines sont envisagées : le mouillage des grains, la relaxation diélectrique au sein de la phase aqueuse au fur et à mesure de la dissolution des solides et l'hydratation rapide et exothermique de l'hémihydrate ($\text{C}\check{\text{S}}\text{H}_{0,5}$) introduit dans le ciment lors du gypage. Le clinker contient de l'anhydrite mais ce dernier, calciné à 1250°C , ne serait pas réactif dans les tous premiers stades de l'hydratation.
- *Courte période d'inertie thermique*, de 10 à 20 minutes.
- *Deuxième pic exothermique*, de 2 h à 4 h, qui correspond à la dissolution des particules les plus fines du ciment : (a) précipitation d'ettringite et d'aluminate hydraté AH_3 (d'abord amorphe, puis sous forme de gibbsite) par hydratation de la ye'elinite en présence de gypse (équation-bilan (3), § 3.1.1) ; (b) raidissement de la pâte suite au développement des cristaux d'ettringite sous forme aciculaire.
- *Troisième pic exothermique*, de 4 h à 8 h, qui correspond à la consommation massive du gypse et de la ye'elinite : (a) poursuite de la formation d'ettringite et de gibbsite ; (b) prise, vers 6 h, (c) début du durcissement ; (d) appauvrissement du système en eau libre.
- *Ralentissement thermique*, au-delà de 8 h, qui traduit la poursuite de l'hydratation, mais à des vitesses de plus en plus lentes. Les réactifs doivent en effet d'abord diffuser à travers les couches d'hydrates formées autour des grains de clinker : (a) densification de la pâte par précipitation de C-S-H, d'ettringite, de monosulfoaluminate et de gibbsite, (b) durcissement.

Les étapes de l'hydratation d'un tel ciment sont récapitulées de façon schématique sur la Figure 16.

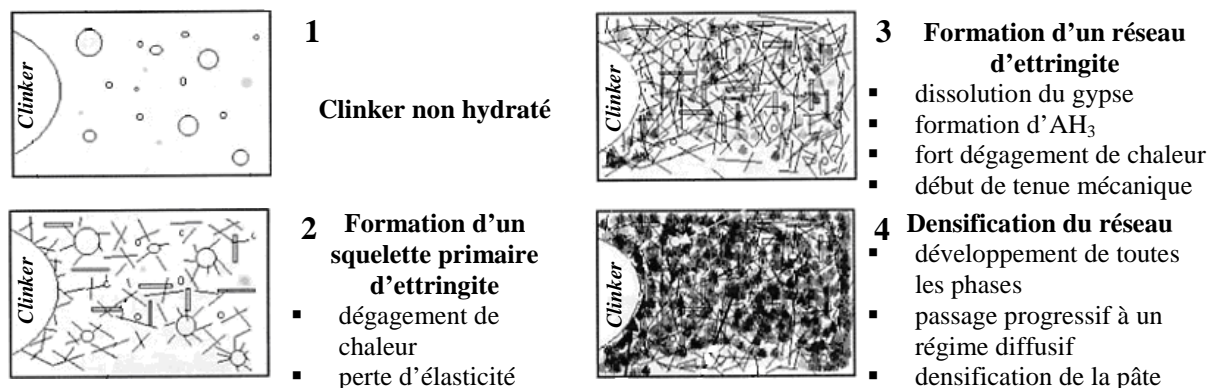


Figure 16 : Représentation schématique de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux (Zhang, L. 2002).

Le déroulement de l'hydratation à des échéances plus longues a été étudiée par Kasselouri (Kasselouri 1995) sur un liant sulfo-alumineux riche en bélite (Tableau 11). La ye'elinite est entièrement consommée après 7 jours d'hydratation pour former de l'ettringite, alors que la bélite commence à réagir. Une part importante du sulfate de calcium présent initialement n'a pas réagi. De 28 à 90 j, l'hydratation de la bélite progresse très lentement alors que la teneur en ettringite augmente légèrement. La plus grande partie de la bélite n'a pas encore réagi.

| <i>Echéance</i> | | <i>Evolution des teneurs en anhydres</i> | | <i>Composition et minéralogie du ciment (% massique)</i> | | | |
|------------------|--|--|--|--|------|------------------------------------|------|
| 12h - 1 j | | $C_4A_3\check{S} \nabla$; $C\check{S} \nabla$; $C_4AF \nabla$; $C_2S =$ | | SiO₂ | 16,7 | Fe₂O₃ | 4,6 |
| 2 j | | $C_4A_3\check{S}$ à l'état de traces | | Al₂O₃ | 13,0 | MgO | 0,6 |
| 7 j | | début de l'hydratation de C_2S | | CaO | 51,5 | SO₃ | 14,3 |
| 28 j | | hydratation lente de C_2S | | C₄A₃Š | 20,1 | C₂S | 47,1 |
| 90 j | | fraction résiduelle importante de C_2S et $C\check{S}$ | | C₄AF | 13,8 | CŠ | 19,8 |

Tableau 11 : Suivi de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux riche en bélite de 12 h à 90 j, ∇ consommation de l'anhydre, = teneur stable (Kasselouri 1995).

Pour un liant riche en ye'elinite, Bernardo *et al.* (Bernardo 2006) constatent qu'après 24h d'hydratation, la plus grande partie de la ye'elinite a réagi pour former de l'ettringite (Figure 17). Au-delà, de 1 à 28 jours, l'évolution de l'hydratation est très lente. La mayenite a réagi en moins d'une heure alors que la teneur en bélite à 28 j correspond à celle présente initialement dans le ciment.

| Echéance | Evolution des teneurs en anhydres et en hydrates ⁽¹⁾ (% massique) | | | | |
|-------------------------|--|-------|------|------|------|
| | 0 | 15min | 1h | 1j | 28j |
| $C_4A_3\check{S}$ | 53,0 % | ++++ | ++++ | +++ | +++ |
| $C\check{S}$ | 18,6 % | ++ | ++ | ++ | ++ |
| C_2S | 13,2 % | + | + | + | + |
| $C_{12}A_7$ | 10,3 % | + | / | / | / |
| $C_6A\check{S}_3H_{32}$ | / | + | ++ | ++++ | ++++ |
| AH_3 | / | / | / | + | + |
| $C\check{S}H_2$ | / | + | / | / | / |

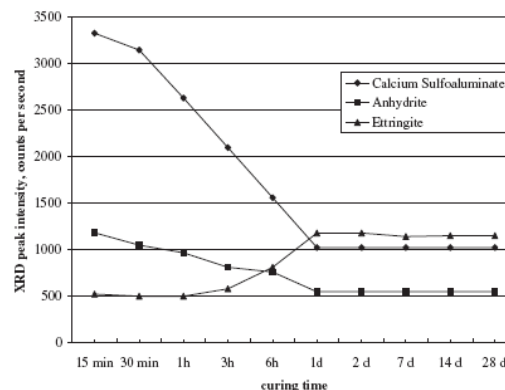


Figure 17 : Evolution des teneurs en anhydres et en hydrates lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux riche en ye'elinite, teneurs correspondant à l'intensité des principales raies de diffraction des rayons X, ⁽¹⁾ les symboles indiquent l'intensité de la raie principale : +++++ = très élevée, +++ = élevée, ++ = moyenne, + = faible, (Bernardo 2006).

Les travaux de Peysson (Peysson 2005a) portent notamment sur l'avancement de l'hydratation à 1 an de liants sulfo-alumineux riches en ye'elinite (E/C = 0,25 ; composition Tableau 12) contenant 10, 20, 30 et 40% de gypse. Après 1 an, une fraction de la ye'elinite n'a pas été hydratée et il reste du gypse pour les ciments qui en contiennent initialement au moins 20%. Dans ce cas, la teneur en ettringite continue d'augmenter entre 90 et 360j.

| Composition et minéralogie du clinker (% massique) | | | | | | | | | | | |
|--|-----------|-------|--------|-----------|-------|---------|--------------|-------------------|--------|-----|---------|
| SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | SO_3 | Fe_2O_3 | MgO | TiO_2 | Perte au feu | $C_4A_3\check{S}$ | C_2S | CT | C_4AF |
| 7,5 | 30,4 | 44,2 | 6,5 | 8,6 | 0,6 | 1,1 | 0,3 | 53,5 | 21,2 | 9,0 | 16,3 |

Tableau 12: Composition du ciment utilisé par Peysson, surface spécifique : 1 m²/g, (Peysson 2005a; Peysson 2005b)

3.3.3 Facteurs influençant la vitesse d'hydratation

Plusieurs facteurs influent sur la vitesse d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux.

- *Composition minéralogique* : les phases constitutives du liant non-hydraté ont des réactivités différentes (§ 3.1.1) qui impactent fortement les premiers stades de l'hydratation. Les écarts ultérieurs sont réduits car le processus d'hydratation est progressivement contrôlé par la diffusion des réactifs à travers la couche d'hydrates formée autour des grains de clinker (§ 3.3.2).
- *La présence de chaux et/ou de sulfate de calcium* : La présence de chaux (Okushima 1968) ou de sulfate de calcium accélère fortement le début de l'hydratation (Alaoui 2007b; Peysson 2005a; Wang 1992). D'autre part, le contrôle de la granulométrie, du degré de dispersion et de la teneur en sulfate de calcium permet de faire correspondre sa vitesse de dissolution à celle de la ye'elinite. Si celle-ci était trop faible, une phase AFm ou de l'hydrogrenat pourraient se former (Mudbhatkal 1986).

- *Granulométrie* : Palou et Majling (**Palou** 1997) ont suivi par calorimétrie l'hydratation d'un ciment modèle de composition fixée (45% de C_2S , 20% de $C_4A_3\check{S}$ et 35% de $C\check{S}$), mais de granulométrie variable (3 classes granulométriques possibles pour chacun des constituants : 0-5 μm , 5-20 μm , 20-40 μm). Il apparaît que :
 - la diminution de la granulométrie de la bélite augmente la période d'induction du liant ; la formation d'ettringite serait retardée par la présence en solution des ions Ca^{2+} et OH^- provenant de l'hydratation de la bélite,
 - la diminution de la granulométrie de l'anhydrite accélère la formation de l'ettringite, et donc la prise du liant,
 - la granulométrie de la ye'elinite influence le mode de formation de l'ettringite : pour de faibles tailles de grains la germination est plutôt homogène alors que pour des tailles de grains plus élevées elle devient hétérogène.
- *La température* : une augmentation de température accélère l'hydratation. Zhang *et al.* (**Zhang, L.** 2002) n'observent pas de modification de la nature et de la répartition des hydrates formés pour des cures réalisées entre 25 et 85°C (composition du ciment Tableau 10).
- *La présence de sels solubles dans l'eau de gâchage* : les sels de lithium (Li_2CO_3 , $LiCl$), ajoutés en faible quantité ($\approx 0,05$ % de la masse du ciment) lors du malaxage, accélèrent la prise du ciment (**Pera** 2004a). De même, Palou et Majling (**Palou** 1996) ont constaté que l'ajout d' $Al_2(SO_4)_3$ et de Na_2SO_4 accélère nettement l'hydratation grâce à l'apport de sulfates qui favorise la formation d'ettringite. Au contraire, l'acide citrique (**Bescher**), le lignosulfonate de calcium et la mélamine (**Fu** 2003) retardent l'hydratation par adsorption sur les sites calcium du clinker anhydre. De même, les chlorures pourraient induire un retard de prise (**Lan** 1996) : la formation de l'ettringite serait défavorisée au profit de celle du sel de Friedel. Ce monochloroaluminate de calcium hydraté, en précipitant à la surface des grains de clinker, formerait une barrière diffusionnelle qui ralentirait leur hydratation. L'action des chlorures serait donc très différente de celle observée en présence de ciment Portland (accélération de prise) ou de ciment alumineux (pas de modification de la vitesse d'hydratation). Palou et Majling (**Palou** 1996) attribuent l'effet retardateur de $CaCl_2$ à une diminution du pH qui retarderait la formation d'ettringite alors que, dans le cas d'un ajout d' $AlCl_3$, il se formerait une couche insoluble d'hydroxyde d'aluminium autour des grains de ye'elinite. D'une façon générale, Lan et Glasser (**Lan** 1996) constatent que

l'adjuvantation des ciments sulfo-alumineux reste très empirique et peut varier selon la composition du liant considéré.

4 Microstructure et propriétés macroscopiques

Comme pour le ciment Portland, le volume des hydrates est supérieur au volume initial du ciment, mais inférieur au volume ciment + eau. L'agencement des hydrates au niveau de leur localisation, de la taille des cristaux et de leur assemblage conduira à des microstructures spécifiques dont découleront les propriétés macroscopiques et notamment la résistance mécanique et le coefficient de diffusion de la pâte de ciment qui est un paramètre essentiel au niveau de l'échange de matière avec le milieu extérieur, en relation avec la durabilité.

4.1 Microstructure des ciments sulfo-alumineux bélitiques

4.1.1 Evolution de la microstructure au cours de l'hydratation

Zhang et Glasser (**Zhang, L.** 2002) proposent de décrire l'hydratation d'un grain de clinker de ciment sulfo-alumineux à l'aide d'un modèle de « sphère rétrécissante » (Figure 18) :

- *dans les premiers stades de l'hydratation*, la vitesse d'hydratation de la ye'elimité est très supérieure à celle de la bélite ; de l'ettringite et de la gibbsite précipitent en solution ainsi qu'à la surface du grain ;
- *le grain de clinker se recouvre d'une couche d'hydrates* ; lorsque c'est la diffusion à travers cette couche qui devient limitante, ye'elimité et bélite s'hydratent à des vitesses comparables ;
- *le front réactionnel se déplace progressivement vers le cœur du grain* ; les phases du clinker faiblement ou non réactives (§ 3.1.1) sont enrobées dans la gangue d'hydrates ;
- *la composition des hydrates formés évolue au cours du temps* : l'eau libre s'appauvrissant en sulfates, la proportion d'ettringite diminue au profit de celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

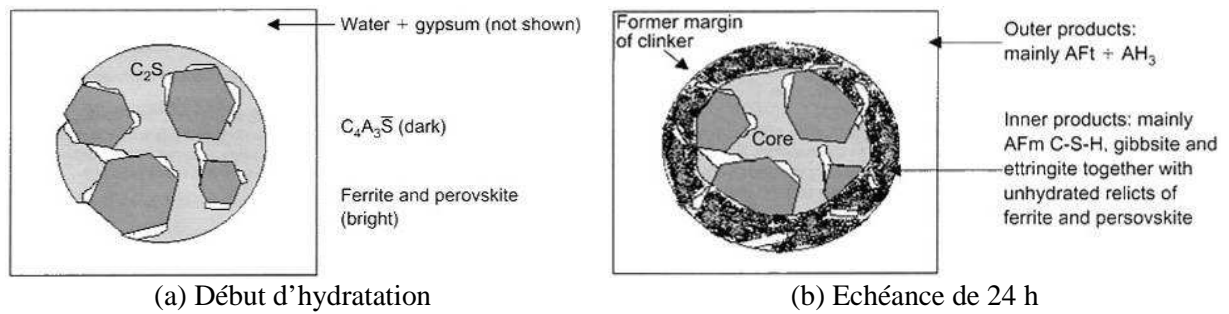


Figure 18 : Description de l'hydratation d'un grain de clinker de ciment sulfo-alumineux à l'aide d'un modèle de sphère rétrécissante (Zhang, L. 2002).

4.1.2 Caractéristiques de la porosité et de la distribution poreuse

Zhang et Glasser (Zhang, L. 2002) classent en trois catégories les pores d'une pâte de ciment sulfo-alumineux observée au microscope électronique à balayage (Figure 19) :

- *larges pores* vestiges des espaces intergranulaires (type 1),
- *porosité intermédiaire* entre les aiguilles d'ettringite (type 2),
- *pores les plus fins* au sein des gels de C-S-H et d' AH_3 (type 3).

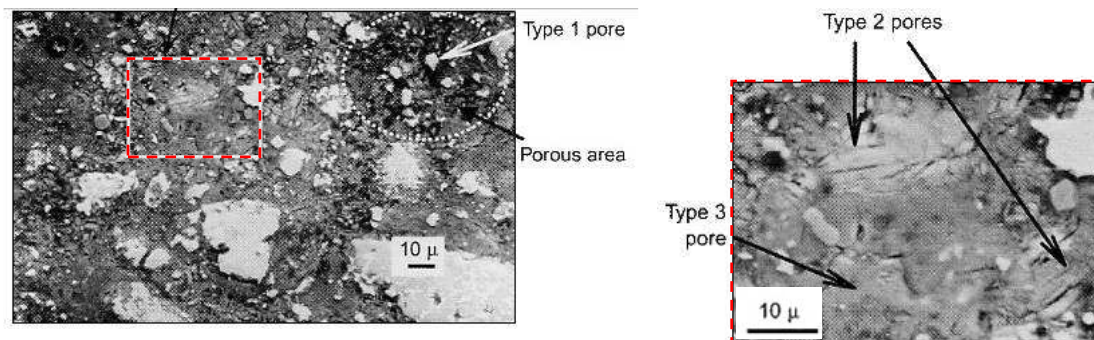
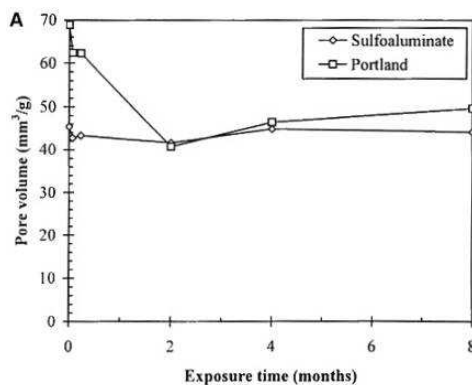


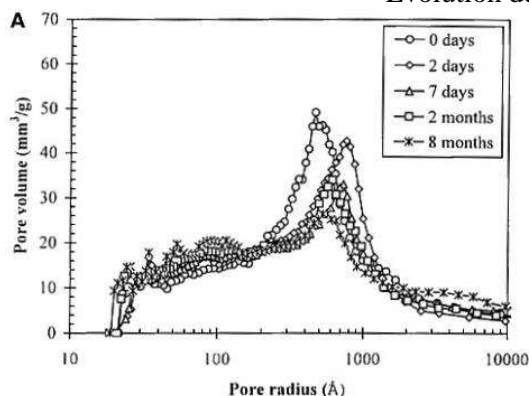
Figure 19 : Microstructure d'une pâte de ciment sulfo-alumineux ($E/C = 0,44$) conservée pendant 24 h à 55 °C, composition du ciment dans le Tableau 10, (Zhang, L. 2002).

D'un point de vue quantitatif, les données de la littérature présentent des divergences, vraisemblablement parce qu'elles se rapportent à des liants de compositions très différentes.

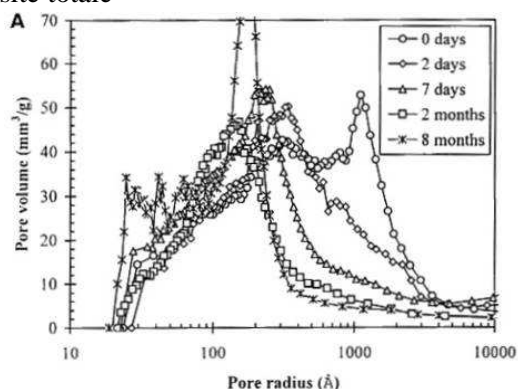
- Selon Kalogridis *et al.* (Kalogridis 2000), un mortier à base de ciment sulfo-alumineux (composition Figure 21) possède au jeune âge une porosité volumique totale inférieure à celle du même matériau élaboré à partir de ciment Portland ; les porosités deviennent ultérieurement comparables (Figure 20).



Evolution de la porosité totale



Distribution porale du mortier de ciment sulfo-alumineux



Distribution porale du mortier de ciment Portland

Figure 20 : Porosité de mortiers de ciments sulfo-alumineux et Portland conservés sous eau à température ambiante, gypsage 25,4%, E/C = 0,45 et S/C = 3, (Kalogridis 2000).

- Selon Janotka et al. (Janotka 2003), la porosité volumique totale de mortiers de ciment sulfo-alumineux après 90 j de cure (20°C, 100% HR) est deux fois plus importante que celle d'un témoin à base de ciment Portland (Tableau 13). Alaoui (Alaoui 2007a) obtient des résultats similaires sur des bétons à base de ciment sulfo-alumineux âgés de 28 jours.

| Type de mortier | Rayon poral médian (nm) | Porosité totale (3,75 nm – 200 µm) (%) | | | | |
|--------------------------|----------------------------------|--|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| Portland | 53,7 | 11,3 | | | | |
| Sulfo-alumineux 1 | 263,7 | 22,0 | | | | |
| Sulfo-alumineux 2 | 304,4 | 23,0 | | | | |
| Composition (% massique) | | | | | | |
| Phase | C ₄ A ₃ S̄ | C ₂ S | C ₃ S̄ | C ₄ AF | C ₃ S | C ₃ A |
| Clinker CSA 1 | 6,7 | 67,1 | 7,0 | 19,0 | / | / |
| Clinker CSA 2 | 5,8 | 69,7 | 7,1 | 19,6 | / | / |
| Ciment Portland | / | 5,1 | 5,9 | 10,6 | 67,6 | 9,2 |

Tableau 13 : Porosité de mortiers conservés pendant 90 j à 20°C sous air humide (95-100% d'humidité relative), E/C de 0,5 et S/C de 3 (Janotka 2003).

Il ressort toutefois que la porosité des mortiers de ciment sulfo-alumineux est moins fine que celle des mortiers de ciment Portland (Bernardo 2006; Kalogridis 2000).

L'augmentation de la teneur en gypse et du rapport eau/ciment tend à augmenter la porosité des bétons à base de ciment sulfo-alumineux (Tableau 14) (Alaoui 2007b).

| Gypse (% massique) | E/C | Porosité (%) | Composition et minéralogie du ciment (% massique) | | | |
|--------------------|-----|--------------|---|------|-------------------|------|
| 0 | 0,6 | 12,52 | SiO ₂ | 7,4 | MgO | 0,8 |
| 22 | 0,6 | 19,42 | Al ₂ O ₃ | 31,5 | TiO ₂ | 1,58 |
| 36 | 0,6 | 21,92 | CaO | 41,2 | Na ₂ O | 0,19 |
| 46 | 0,6 | 23,40 | SO ₃ | 13,8 | K ₂ O | 0,51 |
| 0 | 0,7 | 18,15 | Fe ₂ O ₃ | 1,65 | | |
| 22 | 0,7 | 22,94 | C ₄ A ₃ S̄ | 53 | C ₂ S | 18 |
| 36 | 0,7 | 19,46 | CŠ | 12 | Autres | 15 |
| 46 | 0,7 | 22,0 | | | | |

Tableau 14 : Porosité totale accessible à l'eau mesurée sur des bétons âgés de 28j (Alaoui 2007b).

4.1.3 Composition de la solution interstitielle

Les caractéristiques de la solution interstitielle d'un matériau à base de ciment sulfo-alumineux semblent dépendre fortement de la composition initiale de ce dernier. Aussi les résultats publiés dans la littérature sont extrêmement variés. Les solutions porales sont extraites sous forte pression de pâtes de ciment ou de mortiers.

Kalogridis *et al.* (Kalogridis 2000) ont extrait à échéances fixées sur une période de 8 mois la solution interstitielle d'éprouvettes cylindriques de mortier de ciment sulfo-alumineux immergées sous eau. Avant le démarrage des essais, les éprouvettes ont été conservées pendant 24 h à 20°C et 98% d'humidité relative puis démoulées, mises sous eau pendant 24 h, puis sous air pendant 24 h. La solution interstitielle présente initialement un pH de 8,5, qui diminue ensuite pour se stabiliser autour de 6 après lixiviation des alcalins (Figure 21). Ces valeurs de pH, particulièrement basses, apparaissent en contradiction avec le domaine de stabilité en pH de l'ettringite (entre 10,5 et 13 ; § 3.2.2) et de la plupart des autres hydrates contenus dans la pâte de ciment.

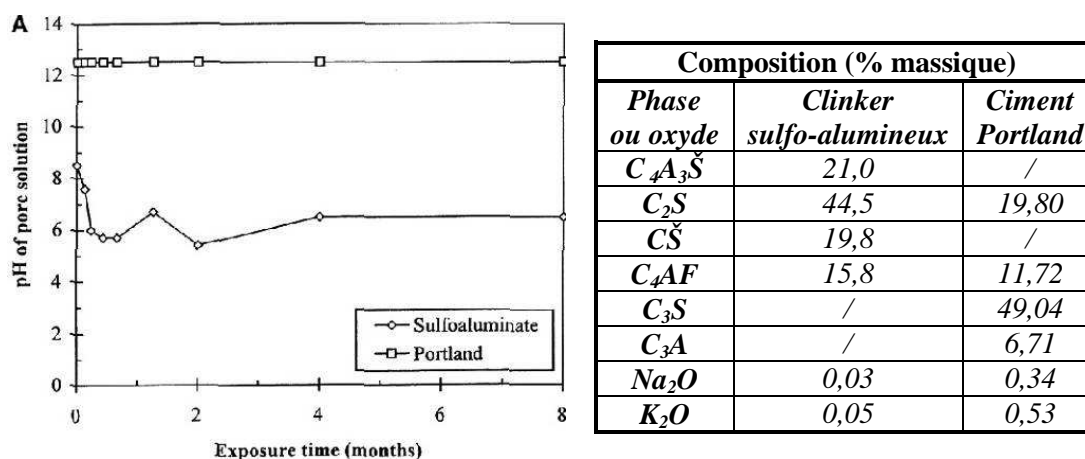


Figure 21 : Influence de la durée de cure sous eau sur le pH de la solution interstitielle d'éprouvettes de mortier, E/C de 0,45 et S/C de 3, gypsage 25,4 %, cure sous eau à 20 ± 1,5°C (Kalogridis 2000).

Selon Janotka *et al.* (Janotka 1999; Janotka 2003), la solution interstitielle de mortiers de ciment sulfo-alumineux riche en bélite possède un pH voisin de 11 après 90 j de cure à 20°C et 98-100% d'humidité relative (Tableau 15).

| <i>Composition (% massique)</i> | | | | | <i>pH de la solution interstitielle</i> |
|----------------------------------|-------------------|--------|--------------|---------|---|
| <i>Phase</i> | $C_4A_3\check{S}$ | C_2S | $C\check{S}$ | C_4AF | |
| Clinker sulfo-alumineux 1 | 10,0 | 56,3 | 16,1 | 15,0 | 11,3 |
| Clinker sulfo-alumineux 2 | 6,7 | 67,1 | 7,0 | 19,0 | 10,5 |

Tableau 15 : pH de la solution interstitielle de mortiers à base de ciment sulfo-alumineux riche en bélite, E/C de 0,5 et S/C de 3, (Janotka 1999; Janotka 2003).

Dans les expériences réalisées par Andac et Glasser (Andac 1999), le pH des solutions interstitielles extraites de pâtes de ciment est voisin de 13 (Tableau 16). Cette basicité élevée pourrait s'expliquer par la forte teneur en sodium et potassium du liant utilisé. Les oxydes alcalins du clinker, facilement solubilisables, imposeraient en effet le pH. Les auteurs notent que contrairement aux pâtes de ciment Portland, l'hydroxyde de calcium n'intervient pas dans le contrôle du pH, les pâtes de ciment sulfo-alumineux n'en contenant pas.

| <i>Age (j)</i> | <i>pH</i> | <i>Na</i> | <i>K</i> | <i>Ca</i> | <i>Al</i> | SO_4^{2-} | <i>Cl</i> | <i>Br</i> |
|----------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| 1 | 13,1 | 18,3 | 106 | 3,8 | 555 | 6,2 | 10,3 | / |
| 3 | 13,14 | 18,9 | 115 | 3,7 | 677 | 14,4 | 8,6 | / |
| 7 | 13,04 | 18,6 | 86 | 3,9 | 381 | 14,9 | 6,3 | / |
| 14 | 12,94 | 14,0 | 69 | / | 166 | 4,2 | 7,9 | / |
| 30 | 12,82 | 14,5 | 52 | 4,1 | 147 | 7,1 | 16,4 | 0,9 |
| 60 | 12,90 | 17,2 | 60 | 4,6 | 179 | 8,7 | 17,7 | 2,9 |

| <i>Composition du clinker (% massique)</i> | | | |
|--|-------|------------------------------------|-------|
| SiO₂ | 4,86 | Fe₂O₃ | 2,30 |
| Al₂O₃ | 37,44 | MgO | 1,58 |
| CaO | 41,15 | Na₂O | 0,095 |
| SO₃ | 9,52 | K₂O | 0,295 |

Tableau 16 : pH et composition chimique de la solution interstitielle de pâtes de ciment sulfo-alumineux, concentrations de Na et K en mmol/L, autres concentrations en 10⁻⁴ mmol/L, E/C de 0,8 ; conservation à 20°C et 98-100% HR (Andac 1999).

Winnefeld (Winnefeld 2009) a observé que le pH de la solution interstitielle d'une pâte de ciment sulfo-alumineux (composition Tableau 17) passe de 10,9 dans les premières heures après le gâchage à 12,9 après 28 j d'hydratation. L'augmentation du pH intervient une fois que toute l'anhydrite contenue dans le ciment a été consommée.

| <i>Composition et minéralogie du clinker (% massique)</i> | | | | | | | | | | | | |
|---|------------------------------------|------------|-----------------------|------------------------------------|------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-------------------|--------|--------------|---------------|
| <i>SiO₂</i> | <i>Al₂O₃</i> | <i>CaO</i> | <i>SO₃</i> | <i>Fe₂O₃</i> | <i>MgO</i> | <i>TiO₂</i> | <i>Na₂O</i> | <i>K₂O</i> | $C_4A_3\check{S}$ | C_2S | $C\check{S}$ | <i>Autres</i> |
| 6,9 | 26,8 | 41,2 | 19,5 | 0,88 | 0,75 | 1,2 | 0,13 | 0,40 | 54 | 17 | 22 | 7 |

Tableau 17: Composition du ciment utilisé pour les analyses de solutions interstitielles par Winnefeld.

4.2 Influence de la composition du liant sur les propriétés macroscopiques du matériau hydraté

4.2.1 Caractère expansif ou non-expansif du matériau

Les propriétés des ciments sulfo-alumineux sont très dépendantes de leur composition chimique et notamment du ratio molaire $C_4A_3\check{S}/C\check{S}$. Deux types de comportement ont été observés, conduisant à deux applications:

- des ciments à expansion contrôlée,
- des ciments non expansifs à durcissement rapide et résistance mécanique élevée.

Les propriétés des matériaux obtenus peuvent être ajustées à l'aide de deux paramètres principaux.

- *Le dosage en sulfate de calcium du ciment* : une expansion est observée pour les ciments très fortement dosés en gypse. A titre d'exemple, le ciment préparé à partir du clinker dont les caractéristiques ont été données en Figure 2 génère (Glasser 2001a) :
 - un faible retrait pour un ajout de gypse de 18%,
 - un retrait nul pour un ajout de gypse de 22 à 24%,
 - une expansion pour un dosage en gypse supérieur à 24%.

La quantité d'ettringite qui peut être produite au sein du matériau hydraté augmente avec le dosage en gypse (§ 3.1.1 ; Figure 22). Dans le cas du clinker utilisé par Wang *et al.* (Wang 1992), tant que la teneur en gypse reste inférieure à 15%, l'ettringite se forme majoritairement pendant le premier jour d'hydratation. Pour des dosages supérieurs à 25%, une fraction importante d'ettringite continue à précipiter après le 1^{er} jour, alors que la matrice est durcie, et elle engendre une expansion.

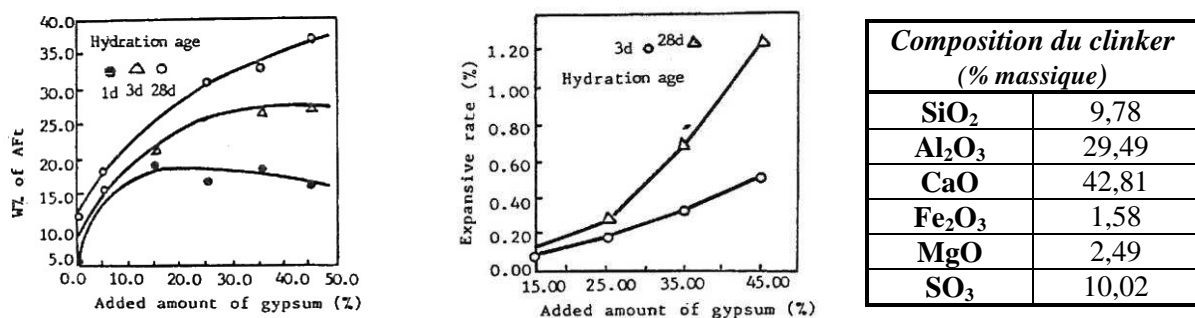


Figure 22 : Influence du dosage en gypse sur la quantité d'ettringite formée et sur le taux d'expansion du matériau, E/C = 0,3 (Wang 1992).

- *La teneur en chaux pendant l'hydratation* : de nombreuses études montrent que l'ettringite est expansive si la solution interstitielle à partir de laquelle elle précipite est saturée en chaux (Min 1994; Nakamura 1968; Okushima 1968). Ces résultats

pourraient être liés à l'augmentation de la vitesse de précipitation de l'ettringite, et donc à la réduction de la taille des cristaux, pour une plus grande teneur en chaux dans le milieu.

Deng et Tang (**Deng** 1994) signalent qu'une forte alcalinité est également favorable à l'expansion.

4.2.2 Influence du dosage en eau sur l'ouvrabilité et les propriétés macroscopiques

Le dosage en eau permettant d'assurer une ouvrabilité acceptable du matériau après malaxage est analogue pour les ciments Portland, alumineux et sulfo-alumineux (**Glasser** 2001b). Ainsi, en l'absence d'adjuvants, le rapport E/C d'un mortier contenant une masse de sable trois fois supérieure à celle du ciment ($S/C = 3$) doit être ajusté à une valeur voisine de 0,4 quel que soit le liant utilisé. Cependant, un rapport E/C de 0,4, qui permet théoriquement d'hydrater en totalité le ciment Portland, peut se révéler insuffisant dans le cas du ciment sulfo-alumineux (§ 3.1.2).

D'une façon générale, le rapport E/C des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux doit faire l'objet d'un compromis (**Beretka** 1996; **Bescher** 2004) :

- *un rapport E/C trop faible* entraîne une mauvaise ouvrabilité de la pâte ; par ailleurs, le déficit en eau limite la quantité d'hydrates formés, ce qui conduit à des résistances mécaniques médiocres ;
- *un rapport E/C trop élevé* provoque une chute des résistances mécaniques par augmentation de la porosité capillaire.

Selon Beretka *et al.* (**Beretka** 1996), un bon compromis est obtenu dans les conditions suivantes : rapport E/C de 0,35 à 0,50 pour un ciment contenant 30 à 40% de ye'elime et un rapport massique $C\check{S} / C_4A_3\check{S}$ de 0,5.

Après malaxage, les liants sulfo-alumineux sont caractérisés par une perte d'ouvrabilité plus rapide que celle du ciment Portland (**Quillin** 2001; **Zhang, L.** 1999). La pâte présente en effet un raidissement causé par la précipitation d'ettringite (§3.3.2) (Tableau 18).

| <i>Temps (min)</i> | <i>Affaissement au cône d'Abrams (mm)</i> | | <i>Composition du béton (kg.m⁻³)</i> | |
|------------------------|---|------------------------|---|-----|
| | <i>Ciment sulfo-alumineux</i> | <i>Ciment Portland</i> | | |
| 6 | 60 | 35 | ciment | 350 |
| 15 | 40 | 40 | granulats 10-20 mm | 802 |
| 30 | 25 | 30 | granulats 5-10 mm | 401 |
| 40 | 15 | 30 | sable 0-5 mm | 648 |
| 60 | 10 | 25 | eau | 197 |
| 80 | 5 | 20 | | |

Tableau 18 : Comparaison de l'ouvrabilité au cours du temps de bétons de ciment sulfo-alumineux ou Portland (Quillin 2001).

Les propriétés rhéologiques après malaxage peuvent néanmoins être ajustées à l'aide d'adjuvants retardateurs de prise et de plastifiants. Glasser (Glasser 2001a) note que les plastifiants efficaces avec les ciments alumineux le sont aussi avec les ciments sulfo-alumineux.

4.2.3 Temps de prise des liants sulfo-alumineux

Les temps de début et de fin de prise des ciments sulfo-alumineux commercialisés en Chine sont pour la plupart compris entre 25 et 180 min (Zhang, L. 1999). Ils diminuent lorsque la finesse du liant augmente (Tableau 19).

| <i>Surface spécifique (m².kg⁻¹)</i> | <i>Début de prise (min)</i> | <i>Fin de prise (min)</i> | <i>Composition du clinker (% massique)</i> | | | |
|---|---------------------------------|-------------------------------|--|-------|------------------------------------|------|
| 396.5 | 25 | 44 | SiO₂ | 8,73 | SO₃ | 9,44 |
| 437.2 | 20 | 40 | Al₂O₃ | 28,83 | Fe₂O₃ | 3,86 |
| 514.3 | 14 | 32 | CaO | 45,71 | MgO | 0,82 |

Tableau 19 : Influence de la surface spécifique du liant sur son temps de prise, rapport E/C = 0,3 (Fu 2003).

La vitesse initiale d'hydratation est accélérée par la présence de sulfate de calcium. Cependant, nous n'avons pas trouvé d'étude de l'influence de ce paramètre sur le temps de prise dans la littérature.

4.2.4 Evaluation de la chaleur dégagée lors de l'hydratation

Les ciments sulfo-alumineux se rapprochent par leur comportement thermique des liants alumineux : en l'absence d'adjuvantation, ils génèrent un dégagement rapide de chaleur dans les 10 premières heures après le gâchage et peuvent induire un échauffement significatif dans les pièces massives (Tableau 20). L'augmentation de la teneur en sulfate de calcium du liant réduit le flux de chaleur dégagé (Sudoh 1980).

| Flux maximal de chaleur et échéance | Chaleur dégagée à | | Température de l'isotherme | E/C | Composition du ciment | Teneur en Š |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|------|---|-------------|
| | 24 h | 48 h | | | | |
| 7,3 W.kg ⁻¹ à 1 h | 330 J.g ⁻¹ | 420 J.g ⁻¹ | 20°C | 0,5 | C ₄ A ₃ Š majoritaire C ₂ S | / |
| ≈ 6 W.kg ⁻¹ à 6 h | ≈ 110 J.g ⁻¹ | / | 25°C | 0,44 | Tableau 10 | 14,5 % |
| ≈ 42 W.kg ⁻¹ à 30 min | / | | 20°C | 0,6 | Tableau 21 | 10 % |
| ≈ 23 W.kg ⁻¹ à 3 h | | | | | | 20 % |
| ≈ 12 W.kg ⁻¹ à 5 h | | | | | | 30 % |

Tableau 20 : Chaleur d'hydratation de pâtes de ciments sulfo-alumineux (Lan 1996; Sudoh 1980; Zhang, L. 2002).

| Composition et minéralogie du clinker (% massique) | | | | | | | | |
|--|--------------------------------|------|-----------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|---|-------------------|
| SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | SO ₃ | Fe ₂ O ₃ | C ₄ A ₃ Š | C ₂ S | C | C ₄ AF |
| 11,2 | 28,1 | 52,0 | 7,1 | 1,6 | 54 | 32 | 9 | 5 |

Tableau 21: Composition du ciment utilisé pour les essais de Sudoh (Sudoh 1980).

4.2.5 Résistance à la compression à court et long terme

Les liants sulfo-alumineux développent rapidement des résistances mécaniques élevées (Bernardo 2006; Sherman 1995; Sudoh 1980). Quillin (Quillin 2001) montre que la vitesse de durcissement des ciments sulfo-alumineux est intermédiaire entre celle des ciments Portland et alumineux (Figure 23). Elle est toutefois beaucoup plus rapide que celle d'un ciment Portland. Pera et Ambroise (Pera 2004a) ont ainsi développé un béton à base de ciment sulfo-alumineux dont la résistance en compression est de 60 MPa après seulement 7 jours. Elle atteint 70 à 80 MPa à 60 jours.

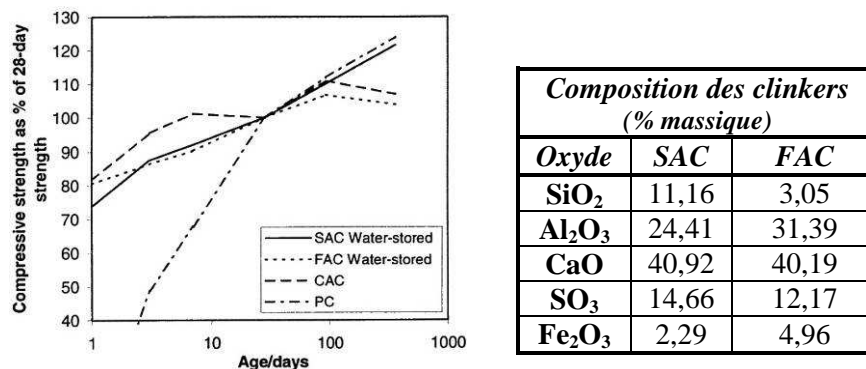


Figure 23 : Evolution de la résistance à la compression de bétons de ciments Portland (PC), alumineux (CAC) et sulfo-alumineux (SAC, FAC) (Quillin 2001), cure sous eau à 20°C, composition des bétons donnée dans le Tableau 18.

Sudoh (Sudoh 1980) a étudié les effets de l'augmentation de la teneur en sulfate de calcium sur la résistance en compression de mortiers préparés avec des rapports E/C et S/C respectifs de 0,65 et 2 (composition du ciment dans le Tableau 21). Quel que soit le dosage en anhydrite, la résistance en compression augmente rapidement durant les trois premiers jours de cure. Néanmoins, pour de faibles dosages en anhydrite, les performances des mortiers

n'évoluent plus ultérieurement. A l'opposé, une forte teneur en sulfate de calcium provoque des microfissures dues à l'expansion du matériau. Celui-ci est alors fragilisé et sa tenue en compression chute. Les meilleurs résultats sont obtenus pour des teneurs en anhydrite intermédiaires.

| <i>Teneur en \dot{S}</i> | <i>Résistance en compression (MPa)</i> | | | | | |
|---------------------------------------|--|------------|------------|------------|------------|-------------|
| | <i>3 h</i> | <i>7 h</i> | <i>1 j</i> | <i>3 j</i> | <i>7 j</i> | <i>28 j</i> |
| 10 | 7,4 | 10,0 | 13,7 | 13,6 | 13,9 | 12,7 |
| 15 | 18,5 | 25,0 | 32,0 | 37,4 | 40,0 | 40,4 |
| 20 | 27,4 | 38,4 | 48,5 | 52,1 | 53,8 | 58,8 |
| 25 | 17,9 | 30,3 | 51,2 | 60,1 | 70,8 | 74,4 |
| 30 | 14,5 | 25,7 | 38,4 | 43,3 | 25,4 | 18,4 |

Tableau 22 : Influence de la teneur en anhydrite sur la résistance en compression de mortiers, $E/C = 0,65$; $S/C = 2$ (Sudoh 1980).

Peysson (Peysson 2005a) a observé une augmentation linéaire de la résistance en compression entre 1 et 90 jours pour des ciments très dosés en gypse (30 et 40 %, composition du clinker dans le Tableau 12). Pour des teneurs plus faibles, 10 et 20 %, les résistances mécaniques tendent à se stabiliser après consommation totale du sulfate de calcium. Selon ces travaux, la résistance à la compression de mortiers sans gypse (70 MPa à 90 j) est supérieure à celle de matériaux en contenant (60 MPa à 90 j avec 30 % de gypse).

5 Durabilité des liants sulfo-alumineux

Les parties précédentes ont démontré que la microstructure d'un ciment sulfo-alumineux a une distribution poreuse moins fine que celle d'un ciment Portland et que les assemblages de phases sont souvent métastables, notamment en ce qui concerne le monosulfoaluminate de calcium hydraté à température ambiante. Ainsi, on peut supposer que ces derniers vont évoluer au cours du temps si les conditions le permettent, et notamment si un apport extérieur d'eau est possible. Toutefois, il convient aussi de signaler que le recul est encore faible quant à la durabilité de ces matériaux et qu'il est difficile d'avoir des échantillons de plus de 30 ans, ce qui est relativement jeune vis-à-vis du développement de certaines pathologies sur un ouvrage.

5.1 Microstructure et minéralogie de bétons sulfo-alumineux âgés

Zhang et Glasser ont étudié la microstructure de bétons à base de ciment sulfo-alumineux âgés de 8 et 27 ans (Zhang, L. 2005). Deux types de matériaux ont été étudiés :

- *un béton usuel*, (27 ans) provenant de la structure d'une grue, ≈ 30 MPa à 7 jours, E/C élevé (de 0,55 à 0,6 avec 1 % de NaNO_2 comme anti-gel), placé à l'extérieur et exposé à des températures variables entre -15 et 45°C (27 ans),
- *un béton haute-performance*, provenant d'un pilier, (8 ans) ≈ 80 MPa, E/C bas (de 0,26 à 0,3), exposé aux agressions extérieures sans protection particulière.

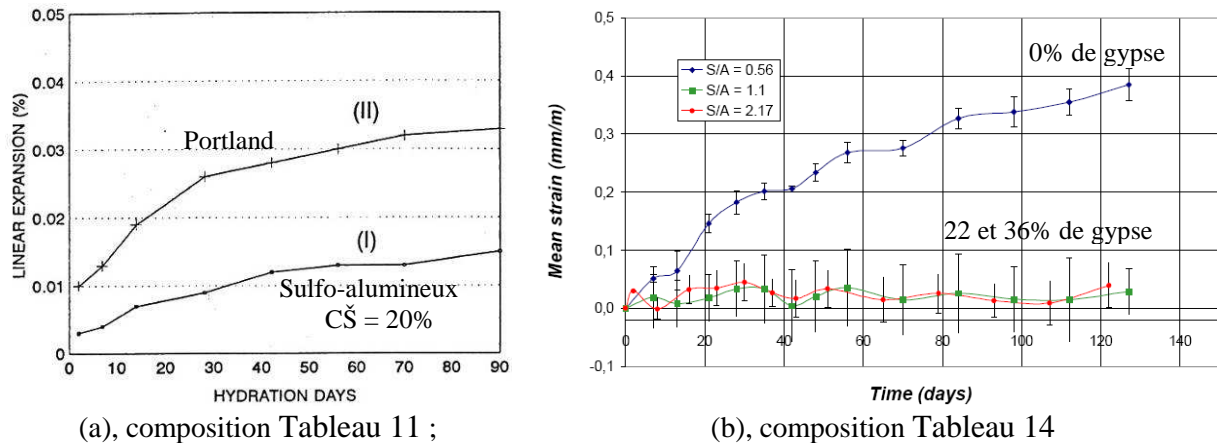
Les échantillons étudiés ne présentent aucun signe extérieur de détérioration. Leur minéralogie et leur microstructure ont été contrôlées par infrarouge, diffraction X et microscopie électronique à balayage :

- *le béton usuel*, est principalement composé d'ettringite, d' AH_3 et de strätlingite. Les restes de phases anhydres sont minimales. Sa microstructure est assez poreuse.
- *le béton haute-performance*, est constitué d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium hydraté, d' AH_3 et d'une quantité notable de ye'elimite et de $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Sa microstructure est très dense et il n'y a pas d'eau libre dans la porosité. Cette faible porosité rend le clinker résiduel presque impossible à hydrater, même après 1 à 2 ans passés sous eau. La microstructure et la minéralogie sont donc figées.

5.2 Stabilité dimensionnelle

Le gonflement des éprouvettes de ciment sulfo-alumineux conservées sous eau est inférieur (Figure 24.a) (Kasselouri 1995), ou équivalent (Sharp 1999) à celui des éprouvettes de ciment Portland. Cependant, ces résultats impliquent un dosage en gypse adapté à la

composition du clinker afin d'obtenir un liant non-expansif (§ 4.2.1). Alaoui (Alaoui 2007b) a notamment mis en évidence que l'absence de gypse peut produire un effet expansif similaire à celui obtenu avec un dosage trop important (Figure 24.b). Dans ce cas, l'utilisation d'un E/C plus faible augmente l'expansion du béton qui passe de moins de 0,4 mm/m pour un E/C de 0,7 à plus de 0,5 mm/m pour un E/C de 0,6 après 120 jours de cure sous eau.



(a), composition Tableau 11 ;

(b), composition Tableau 14

Figure 24 : (a) Comparaison de l'expansion longitudinale d'éprouvettes de ciment Portland (II) ou sulfo-alumineux (I) conservées sous eau à 20°C, E/C = 0,40 (Kasselouri 1995) ; (b) Expansion de bétons de E/C = 0,7 avec 0, 22 et 36% de gypse (Alaoui 2007b).

La littérature ne donne pas d'information sur le retrait endogène des ciments sulfo-alumineux non expansifs. Ces liants, qui consomment plus d'eau pour s'hydrater que les ciments Portland, pourraient être plus sensibles à l'auto-dessiccation. Glasser et Zhang (Glasser 2001a) ont montré que l'hygrométrie au cœur d'une pâte de ciment sulfo-alumineux conservée en sac étanche se stabilise à 90% si le rapport E/C initial est de 0,44, mais diminue à une valeur inférieure à 60% si le rapport E/C est de 0,3 (Figure 25).

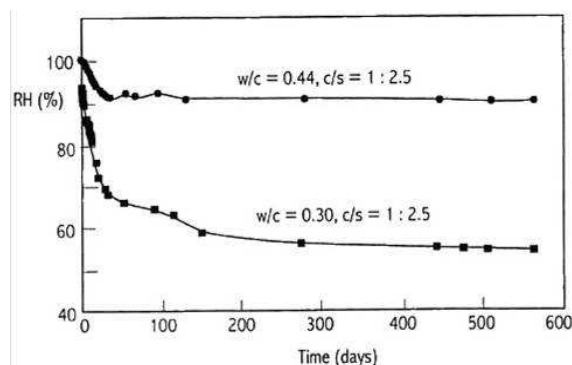


Figure 25 : Hygrométrie au sein d'éprouvettes de mortier conservés en sac étanche, composition Figure 2, gypsage : 18 %, S/C = 2,5 (Glasser 2001a)

Sherman *et al.* (Sherman 1995) ont enregistré des retraites d'environ 0,3 % sur des pâtes de ciment de rapport E/C 0,4 conservées à 20 °C et 67 % d'humidité relative. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus avec un ciment Portland.

5.3 Résistance aux agressions chimiques

Les ciments sulfo-alumineux présentent une résistance particulièrement élevée à certains types d'agression.

- *L'attaque sulfatique* : en raison de la nature sulfatée des hydrates qui les constituent, les pâtes de ciment sulfo-alumineux riche en ettringite présentent une bonne résistance à l'attaque sulfatique externe (**Zivica** 1999). Une cristallisation de gypse, voire de mirabilite ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), reste cependant possible.
- *L'attaque par l'eau de mer* : les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux présentent une bonne résistance à l'attaque par l'eau de mer. Glasser et Zhang (**Glasser** 2001a) ont examiné l'état, après 14 années de service, d'une canalisation en béton de faible rapport E/C (de l'ordre de 0,25) utilisée pour convoyer du gaz puis de l'eau. Cette canalisation, située dans une zone de marnage, est alternativement immergée à marée haute, et émergée à marée basse. Les clichés obtenus par microscopie sur une section font apparaître un phénomène de zonation :
 - présence en surface d'une couche discontinue mais fortement adhérente de CaCO_3 ,
 - zone altérée de 0.8 à 1 mm d'épaisseur seulement, dans laquelle le clinker est totalement hydraté, et qui présente un gradient de composition : **(a)** l'appauvrissement en calcium est d'autant plus important que l'on se rapproche de la surface, **(b)** dans les 5 à 20 μm externes, une fraction importante du calcium est substituée par du magnésium.
 - zone saine comportant de nombreux grains de clinker anhydres.

Selon les auteurs, une hydratation secondaire n'a lieu que dans la zone lixiviée. D'autre part, le cœur du matériau demeurerait dans un état d'auto-dessiccation qui lui conférerait une protection contre la corrosion des armatures.

Des essais menés par Malami *et al.* (**Malami** 1996) montrent la bonne résistance de pâtes et de mortiers à base de ciment sulfo-alumineux (composition dans le Tableau 23) plongés dans une solution de chlorure de sodium à 20 g/L pendant 90 jours. Les auteurs n'ont pas observé la formation de chloroaluminates (comme le sel de Friedel $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_{10}$), ni d'effet très marqué sur la résistance en compression du matériau.

| <i>Minéralogie du ciment (% massique)</i> | | | |
|---|----------------------|-------------|-----------------------|
| $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ | C_2S | CS | C_4AF |
| 20,1 | 47,1 | 19,8 | 13,8 |

Tableau 23: Composition du ciment utilisé par Malami (**Malami** 1996).

6 Application au conditionnement des déchets

La stabilisation des déchets consiste à réduire leur potentiel dangereux et leur lixivibilité en convertissant les contaminants qu'ils contiennent en des formes moins solubles, mobiles ou toxiques. La notion stabilisation est en général associée à celle de solidification : il s'agit de la stabilisation/solidification ou S/S d'un déchet. La solidification consiste à mettre le déchet sous une forme solide, stable, monolithique et confinante. Les ciments sont des matrices d'enrobage de déchets très utilisées. Il existe 4 principaux mécanismes de rétention des polluants (Figure 26) (**Deschamps** 2006) :

- *L'adsorption* : les atomes ou molécules qui constituent le déchet se fixent à la surface d'un substrat via des interactions électrostatiques (physisorption) ou des liaisons ioniques ou covalentes (chimisorption). Lorsqu'un ion métallique réagit avec un groupement anionique de surface comme avec un ligand, on parle de complexation de surface.
- *La précipitation* : les espèces dissoutes peuvent précipiter dans l'eau des pores ou à la surface des particules solides, si le produit de solubilité du précipité est dépassé. Les précipités métalliques les plus courants sont les hydroxydes et les carbonates.
- *L'inclusion ou piégeage mécanique* : les déchets sous formes de particules ou de précipités sont piégés mécaniquement dans la porosité fermée lors de la croissance des hydrates.
- *La substitution dans le réseau cristallin* : il s'agit de substituer un ou plusieurs atomes de la structure d'un hydrate par d'autres provenant du déchet. Leur taille et leur charge doivent être compatibles.

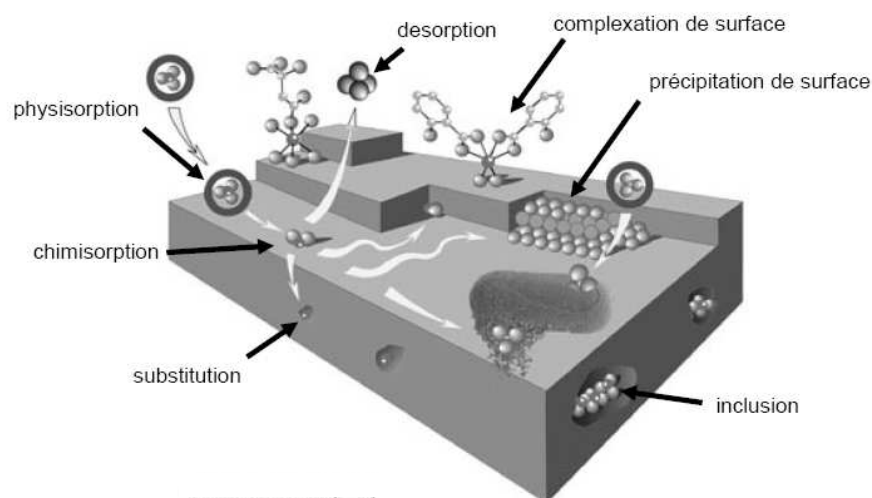


Figure 26 : Illustration schématique des différents mécanismes permettant la solidification d'un déchet (**Manceau** 2002).

Les principaux hydrates des ciments sulfo-alumineux riche en ye'elinite, l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté, sont connus (§ 3.2.2 et § 3.2.3) pour admettre de nombreuses substitutions dans leur structure. Ces ciments pourraient donc offrir des perspectives intéressantes pour la stabilisation de déchets : en participant à l'hydratation, certains éléments des déchets, présentant une toxicité chimique (métaux lourds par exemple) et/ou dégradant les propriétés des ciments Portland (borates, sulfates, certains métaux lourds...) pourraient se trouver incorporés dès le début de l'hydratation dans la structure solide du ciment, au sein de phases de faible solubilité.

Depuis quelques années, certains auteurs se sont intéressés au potentiel de ces liants pour le conditionnement ou la valorisation de déchets. Ainsi, des études ont démontré l'intérêt de ces ciments pour :

- la valorisation sous forme de granulats pour le bâtiment des résidus non-combustibles (30% de matières organique, quartz, calcite, ..., zinc et plomb) issus du démantèlement des automobiles (**Pera** 2004b),
- l'immobilisation des résidus de chantiers de démolition contenant du sulfate de calcium pollué (plâtre) (**Ambroise** 2008),
- la stabilisation des boues provenant des procédés de galvanoplastie au chrome (**Luz** 2007; 2006; 2009),
- l'enrobage de cendres d'incinération de déchets radioactifs contenant notamment du chlorure de zinc (**Cau-Dit-Coumes** 2007),
- le conditionnement des métaux lourds solubles (chrome, cadmium, zinc, plomb,...)(**Pera** 2004b; **Peysson** 2005a; 2005b).

Dans le cas des métaux lourds, des travaux précédents (**Albino** 1996; **Berardi** 1997) ont mis en évidence la très bonne résistance à la lixiviation de systèmes simplifiés ye'elinite + sulfate de calcium ayant été hydratés par des solutions contenant des métaux lourds. Les études sur l'immobilisation des métaux lourds, et en particulier du zinc (Zn^{II}), par des ciments sulfo-alumineux ont porté sur deux principaux points.

- *Les conséquences sur le déroulement de l'hydratation* : Albino et al. (**Albino** 1996) ont travaillé sur l'hydratation d'un mélange ye'elinite + anhydrite (proportions stoechiométriques par rapport à l'ettringite) par une solution contenant 0,334 mol/kg de nitrate de zinc (E/C = 0,66). Il en a résulté la formation d'un mélange d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium (équation-bilan 3). Les éprouvettes obtenues ont été stockées à 100% d'humidité à 25°C et analysés à 1, 3, 7, 14 et 28 jours. Les auteurs ont observé que le zinc a un effet catalytique sur l'hydratation de l'anhydrite en gypse

et qu'il retarde la formation de l'ettringite (Figure 27.a). Toutefois, aucune inhibition de prise n'a été observé lors de l'hydratation de ciment sulfo-alumineux (composition Tableau 12) en présence de sels de zinc à 0,5 et 0,069 mol/kg (**Cau-Dit-Coumes** 2007; **Peysson** 2005b). **Cau-Dit-Coumes** (**Cau-Dit-Coumes** 2007) a cependant noté que l'hydratation d'un clinker sulfo-alumineux est légèrement retardée (de quelques heures) par la présence de chlorure de zinc dès que sa concentration dépasse 0,005 mol/kg.

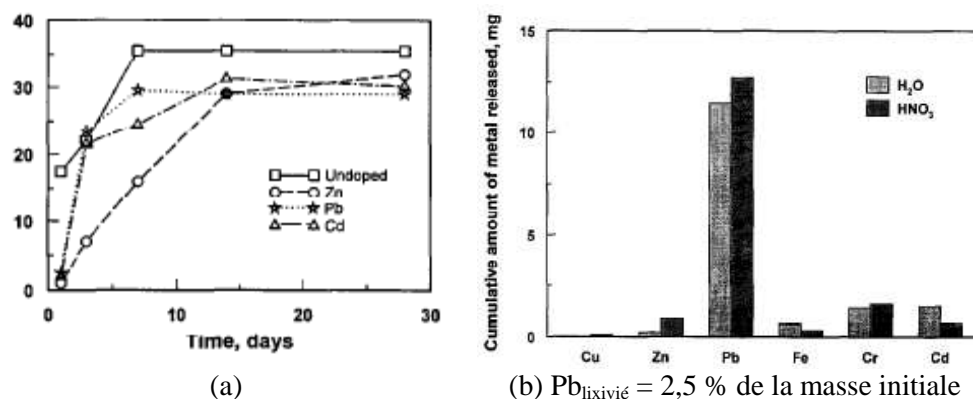


Figure 27 : (a) Pourcentage d'eau contenue dans les hydrates en fonction de la durée de l'hydratation, (b) Résultats des essais de lixiviation dans l'eau distillée et l'acide nitrique à pH 4, (**Albino** 1996)

- La résistance à la lixiviation des enrobés : **Albino et al.** (**Albino** 1996) et **Berardi et al.** (**Berardi** 1997) ont réalisé des essais de lixiviation sur des cylindres de pâte âgés de 28 jours, de dimensions $d \times h = 2 \times 3 \text{ cm}^2$. Les échantillons ont été préparés en hydratant des mélanges ye'elimite + anhydrite et ye'elimite + gypse + chaux avec des rapports E/C respectifs de 0,66, 0,6 et 0,334 mol/kg de nitrate de zinc. Ces éprouvettes ont été lixiviées pendant 72 à 96 h par deux types de solution : eau distillée et acide nitrique à pH 4. Dans ces conditions, moins de 1% du zinc (Zn^{II}) introduit a été lixivié (Figure 27.b). Cependant, même si plusieurs renouvellements des solutions ont été effectués, l'acidité est rapidement neutralisée. Le pH des solutions prélevées est en effet compris entre 7 et 10.

Des essais de lixiviation sur pâtes de ciment sulfo-alumineux broyées ($< 4 \text{ mm}$) âgées de 28 et 90 jours confirment la bonne tenue du zinc en lixiviation (**Peysson** 2005b). En effet, la quantité de zinc (Zn^{II}) lixivié à 24, 48 et 72 h est au maximum de 0,1 mg/L (Figure 28), soit un degré d'immobilisation de plus de 99%. Cette durée de lixiviation qui correspond à la norme française NF X 31-211 est toutefois particulièrement courte.

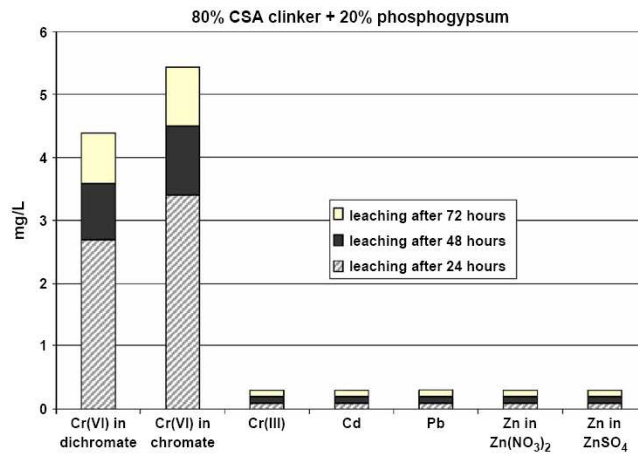


Figure 28 : Concentrations en métaux lourds dans la solution de lixiviation d'une pâte de ciment sulfo-alumineux âgée de 90 jours (**Peysson 2005b**).

Toutes les études sur l'immobilisation des métaux lourds font l'hypothèse que ces polluants, et en particulier le zinc, s'insèrent par substitution dans la structure de l'ettringite. Les cas du chrome (**Bensted 1972**) ou du cadmium (**Albino 1996**) sont bien démontrés mais même si la substitution $Zn^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ est souvent citée dans la littérature (§ 3.2.2) et dans les travaux cités ci-dessus, elle n'a pas clairement été mise en évidence.

7 Bilan de la revue bibliographique

7.1 Les ciments sulfo-alumineux bélitiques - Récapitulatif

Origine

La ye'elinite a été observée pour la première fois à Har Ye'elim en Israël

- **1958** : Découverte des propriétés hydrauliques de la ye'elinite.
- **1968** : Premières formulations de ciment (Russie, Japon).
- **1970** : Passage à l'échelle industrielle en Chine.

Fabrication et impact en environnemental

| Matières premières | Fabrication |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ calcaire, bauxite, gypse ▪ valorisation de résidus industriels (cendres volantes, scories,...) | <ul style="list-style-type: none"> ▪ calcination entre 1250 et 1350 °C ▪ cobroyage avec du gypse (jusqu'à 25 %) |
| <i>Avantages environnementaux par rapport à un ciment Portland</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ consommation d'énergie réduite de 15 à 25 % ▪ forte réduction des émissions de CO₂, jusqu'à 50 % | |

Composition du ciment

La composition des ciments sulfo-alumineux est très variable :

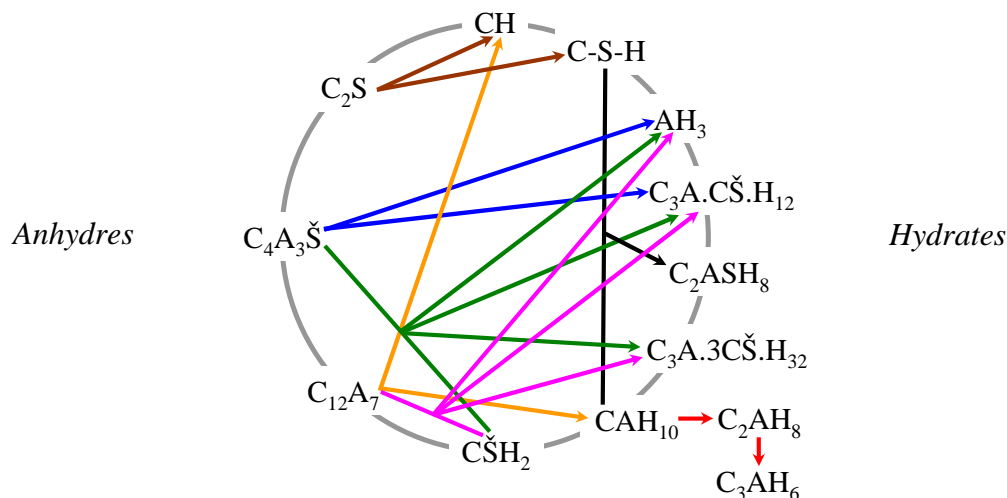
| C | C ₃ S | C ₂ S | C ₂ AS | C ₁₂ A ₇ | C ₃ A | CA | C ₂ A _x F _(1-x) | C ₄ A ₃ Š | CŠH _y |
|------|------------------|------------------|-------------------|--------------------------------|------------------|------|--|---------------------------------|------------------|
| 0-25 | / | 5-62 | 0-16 | 0-10 | 0-1 | 0-10 | 0-40 | 5-70 | 0-25 |

% massique, (0,2 ≤ x ≤ 0,8 et y = 0 ou 2)

Les phases principales sont la ye'elinite (C₄A₃Š) et la bélite (C₂S)

Hydratation

L'hydratation s'accompagne d'un dégagement de chaleur rapide dans les 1^{ères} heures



Le rapport E/C minimal pour une hydratation totale du liant est compris entre 0,35 et 0,6, il augmente avec la teneur en gypse

| <i>Sans sulfate de calcium</i> | <i>Avec sulfate de calcium</i> |
|--|--|
| Principaux hydrates : $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ et AH_3 Le C_2S s'hydrate en C-(A)-S-H et C_2ASH_8 en présence d'alumine | Principaux hydrates : $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$ et AH_3 |
| <i>Facteurs influençant la vitesse d'hydratation</i> | |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ différences de réactivité des anhydres et composition du liant ▪ présence de chaux et/ou de sulfate de calcium (effet accélérateur) ▪ granulométrie du ciment ▪ augmentation de la température (effet accélérateur) ▪ présence de sels solubles dans la solution de gâchage (LiCl : accélération ; $CaCl_2$: retard,...) | |

Microstructure

| |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ porosité moins fine et plus importante que celle d'un ciment Portland ▪ le pH de la solution interstitielle varie de 8,5 à 13 selon les études |
|---|

Propriétés macroscopique

| |
|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ durcissement rapide (en l'absence d'adjuvant) ▪ résistance au jeune âge élevée (ex : 60 MPa à 7 j pour un béton) ▪ bonne résistance mécanique à long terme (70 à 80 MPa à 60 j) ▪ expansif en présence d'un fort dosage en sulfate de calcium |
|--|

Durabilité

| |
|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ bonne résistance à l'attaque sulfatique externe et à l'agression par l'eau de mer ▪ gonflement sous eau contrôlé par la teneur initiale du liant en sulfate de calcium ▪ aucune donnée sur la tenue en lixiviation de ces matériaux |
|---|

Application au conditionnement des déchets

| |
|--|
| <p>Ettringite et phases AFm admettent de nombreuses substitutions dans leur structure. <i>certaines éléments toxiques ou incompatibles avec les ciments Portland peuvent être insolubilisés au sein de ces matériaux</i></p> <p style="text-align: center;">Exemples d'utilisation :</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ immobilisation de résidus de chantier (plâtre pollué) ▪ stabilisation des boues provenant des procédés de galvanoplastie au chrome ▪ conditionnement de métaux lourds |
| <i>Cas du chlorure de zinc</i> |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ Chlorures : substitution dans la structure d'une phase AFm probable ▪ Zinc (Zn^{II}) : substitution dans la structure de l'ettringite privilégiée, mais pas clairement mise en évidence ▪ Des essais de lixiviation courts et simplifiés (pH non contrôlé) ont conclu à l'immobilisation du zinc par ces liants. Le mécanisme n'est pas précisé. |

7.2 Conclusion et perspectives en vue du travail de thèse

Cette revue bibliographique a permis de mettre en évidence l'intérêt que la communauté scientifique et industrielle porte à ces nouveaux liants hydrauliques. Les ciments sulfo-alumineux bélitiques font l'objet de nombreuses études, allant de la fabrication du clinker jusqu'à des applications à haute valeur ajoutée. Les résultats obtenus dans chacun des cas restent cependant difficilement comparables par suite de la grande variabilité des ciments employés, tant au niveau de la nature minéralogique des phases qui les composent que de leurs proportions.

L'étude des potentialités des ciments sulfo-alumineux pour le conditionnement du zinc Zn^{II} sous forme de chlorure de zinc, nécessite d'abord de faire le choix d'une composition particulière de clinker et d'un dosage en sulfate de calcium adapté. Les données de la littérature sont incomplètes pour effectuer cette sélection. Ainsi, l'influence de la teneur en sulfate de calcium (en particulier lorsqu'elle est faible) sur la vitesse d'hydratation du liant et la nature des hydrates formés est mal documenté. Ce point fera donc l'objet d'un examen particulier dans cette thèse.

Les travaux effectués sur les ciments sulfo-alumineux ont par ailleurs principalement porté sur des éprouvettes de petite taille qui ne permettent pas de prendre en compte l'échauffement qui serait généré dans une structure massive. Or, les fûts de déchets peuvent contenir plusieurs centaines de litres d'enrobé cimentaire. L'échauffement survenant lors de l'hydratation d'une structure massive à base de ciment sulfo-alumineux devra donc être pris en compte dans cette étude. Dans le cadre d'un stockage à long terme, il est aussi nécessaire de connaître l'évolution du matériau sur une longue période. Or, très peu d'études sur ces matériaux à base de ciment sulfo-alumineux comportent des données à des échéances supérieures à 90 j.

D'autre part, la compréhension des mécanismes qui permettent d'immobiliser le zinc (Zn^{II}) est essentielle. L'hypothèse de sa substitution dans la structure de l'ettringite, bien que privilégiée, n'a pas clairement été démontrée. L'influence du zinc sur l'évolution physico-chimique des liants sulfo-alumineux reste aussi largement inconnue et doit être investiguée. Le devenir des contre-ions chlorure reste également à préciser. Dans ce cas, les données de la littérature montrent qu'une substitution dans la structure d'une phase AFm est probable.

Enfin, les études de lixiviation déjà effectuées ne portent que sur des durées très courtes et s'intéressent principalement à la phase aqueuse. Il est donc nécessaire de mener d'autres travaux afin de s'assurer de la capacité de ces matériaux à retenir le zinc, mais aussi pour

connaître les évolutions minéralogiques du matériau induites par la lixiviation et comprendre les mécanismes mis en jeu.

Le plan de ce manuscrit reprend cet ordre logique de compréhension.

Ainsi la méthodologie de l'étude, et notamment le choix du clinker, les formulations étudiées et les conditions de cure, sont décrits et justifiés dans le chapitre II. Les résultats expérimentaux sur l'hydratation et les propriétés macroscopiques des liants gâchés à l'eau pure sont rassemblés dans le troisième chapitre. Les influences respectives de la teneur en sulfate de calcium et de la température y sont discutées. L'effet du chlorure de zinc sur l'évolution physico-chimique des liants sulfo-alumineux au cours de l'hydratation et les hypothèses quant aux mécanismes de rétention impliqués sont examinés dans le quatrième chapitre. Pour finir, le cinquième chapitre apporte des informations relatives à la lixiviation à pH contrôlé des pâtes de ciment sulfo-alumineux. Une première tentative de modélisation des résultats expérimentaux à l'aide d'un code de transport réactif est également proposée.

Plusieurs questions sont abordées au cours de ce travail :

- **Quelles sont les conséquences d'un ajout de sulfate de calcium sur l'hydratation du clinker sulfo-alumineux choisi dans cette étude et les propriétés macroscopiques du matériau obtenu ?**
- **Quelle est l'influence des températures potentiellement élevées atteintes au cœur du matériau lors de l'hydratation de pièces massives ?**
- **L'évolution physico-chimique des liants sulfo-alumineux au cours de l'hydratation est-elle affectée par la présence de chlorure de zinc ? et si oui, de quelle façon ?**
- **Sous quelle forme le zinc se trouve-t-il dans le matériau ? Est-il immobilisé ?**
- **Ces liants hydratés constituent-ils des matrices de conditionnement durables vis-à-vis de la lixiviation ?**

CHAPITRE II

Méthodologie et cadre expérimental

Méthodologie et cadre expérimental

Les travaux menés au cours de cette thèse portent sur l'étude de l'influence de la teneur en gypse, de la concentration en chlorure de zinc et d'un cycle de température sur l'hydratation d'un liant sulfo-alumineux ainsi que sur les propriétés macroscopiques et la durabilité du matériau obtenu. L'analyse de la littérature a démontré que ces dernières sont très dépendantes du choix du ciment sulfo-alumineux. Une attention particulière a donc été portée sur la sélection du clinker (§ 1).

Les matériaux étudiés sont des mortiers et des pâtes de ciment. Ces dernières sont utilisées pour simplifier les analyses minéralogiques que la présence d'une importante quantité de sable rendrait délicate. Les caractéristiques des formulations étudiées et les raisons de leur choix sont présentées dans la deuxième partie de ce chapitre (§ 2).

Une des originalités de ce travail est la prise en compte de l'échauffement important généré par l'hydratation des liants sulfo-alumineux dès lors que des pièces massives (comme des fûts de déchets) sont considérées. Ainsi les éprouvettes, de petite taille, confectionnées lors de cette étude ont été soumises à un cycle thermique simulant l'échauffement généré par une pièce plus massive. Cette méthode a été développée spécifiquement dans le cadre de cette thèse (§ 3).

Un récapitulatif des formulations étudiées et des principaux paramètres de l'étude conclut ce chapitre (§ 4).

1 Type de clinker et préparation des ciments

Les compositions des clinkers sulfo-alumineux étant très variées, il est nécessaire de choisir le matériau le plus adapté aux objectifs de l'étude.

1.1 *Choix, composition et minéralogie du clinker sulfo-alumineux*

1.1.1 **Composition chimique et minéralogie**

L'hypothèse privilégiée pour immobiliser le zinc (Zn^{II}) est une substitution dans la structure de l'ettringite (Chap. I § 3.2.2). Il est donc nécessaire de choisir un clinker avec une forte teneur en ye'elimate afin que l'hydratation du ciment produise un maximum d'ettringite (équation-bilan 3 Chap. I). Ceci correspond aux liants qui contiennent un mélange de bélite et de ye'elimate (Chap. I). Notre choix s'est donc porté sur un clinker sulfo-alumineux bélite riche en ye'elimate.

D'autre part, les teneurs en anhydrite et en chaux du clinker ont été choisies les plus faibles possibles afin de maîtriser au mieux l'étude de l'influence du sulfate de calcium, sous

forme de gypse dans notre cas, sur l'hydratation du clinker, en particulier à très faible concentration. Le clinker utilisé dans cette thèse (réf. KTS100) a été importé de Chine par la Société Belitex. Sa composition chimique moyenne a été déterminée à partir de plusieurs analyses (Tableau 24).

| | <i>% massique</i> | <i>% molaire</i> |
|------------------------------------|-------------------|------------------|
| SiO₂ | 5,54 | 6,48 |
| Al₂O₃ | 39,23 | 27,05 |
| Fe₂O₃ | 1,21 | 0,53 |
| CaO | 42,75 | 53,59 |
| MgO | 1,50 | 2,61 |
| TiO₂ | 1,67 | 1,47 |
| MnO | 0,01 | 0,01 |
| P₂O₅ | 0,17 | 0,08 |
| Cr₂O₃ | 0,03 | 0,01 |
| SrO | 0,09 | 0,05 |
| Na₂O | 0,03 | 0,03 |
| K₂O | 0,14 | 0,10 |
| SO₃ | 8,99 | 7,89 |
| ZnO | 0,01 | 0,01 |
| Cl | 0,03 | 0,06 |
| Perte au feu | 0,42 | / |
| Total | 101,80 | 100,00 |

Tableau 24 : Composition chimique et minéralogie du clinker KTS100 Belitex.

La teneur en alcalins de ce ciment est particulièrement basse, le potassium étant prédominant sur le sodium. Le zinc y est présent seulement à l'état de trace, tout comme le chlore. Contrairement aux autres oxydes dosés, le dosage de l'anhydrite sulfurique (\check{S}) a donné des résultats assez dispersés en fonction des méthodes utilisées : 6,84 et 7,80 % en chromatographie ionique, 9,84 et 10,26 % en gravimétrie et enfin, 8,99 % en fluorescence X. Cette valeur a une grande importance, puisqu'en l'absence d'anhydrite ($C\check{S}$) elle permet de déterminer la teneur en ye'elinite ($C_4A_3\check{S}$) du clinker. La valeur intermédiaire obtenue par fluorescence X a été retenue, soit 8,99 %.

La minéralogie du clinker a été étudiée par diffraction des rayons X (Figure 29) et microscopie électronique à balayage. La ye'elinite est la principale phase identifiée. Le clinker contient aussi de la bélite (C_2S), probablement sous les formes α' et β , de la mayenite ($C_{12}A_7$) et de la pérovskite. Cette dernière serait majoritairement sous la forme CT d'après le diffractogramme, mais plutôt sous forme de C_2T d'après les résultats de microscopie. Des quantités minimales d'anhydrite ($C\check{S}$) et de quartz sont aussi présentes. Aucune phase spécifique au fer, comme de la ferrite C_2F ou C_4AF n'a été détectée. Toutefois, comme cet élément n'est présent qu'en quantité assez faible, il est probable qu'il soit substitué à

l'aluminium dans différentes phases comme la ye'elinite ou une phase de type pérovskite (Chap. I § 2.2).

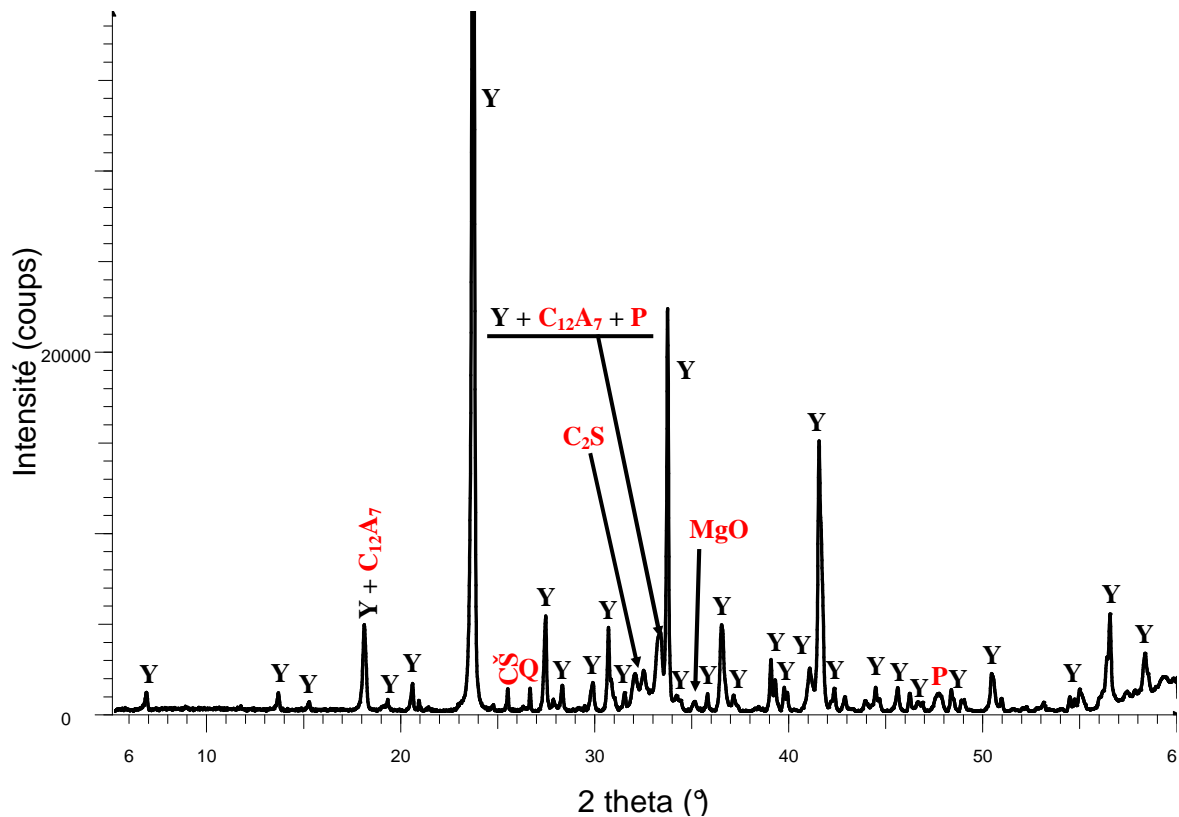
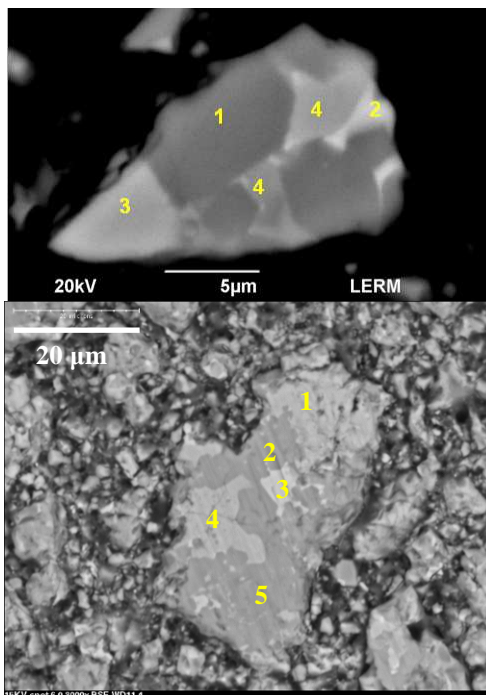


Figure 29 : Diffractogramme X du clinker sulfo-alumineux KTS 100 Belitex, les notations sont définies au début de ce mémoire.



Clinker dispersé dans de la résine

- 1 : ye'elinite
- 2 : pérovskite, plutôt de type C_2T
- 3 : bélite
- 4 : aluminat de calcium, probablement $C_{12}A_7$

Pastille de clinker compactée

- 1 : bélite
- 2 : ye'elinite
- 3 : pérovskite, plutôt de type C_2T
- 4 : bélite
- 5 : ye'elinite

Figure 30 : Microstructure du clinker KTS 100 Belitex, observation MEB (électrons rétrodiffusés) et pointés EDS (Energy Dispersive Spectrometry)

Ces données ont été utilisées pour calculer une minéralogie approximative du clinker (Tableau 25). Les règles de calcul sont les suivantes :

- tout l'anhydrite sulfurique provient de la ye'elinite $C_4A_3\check{S}$,
- tout l'oxyde d'aluminium restant est inclus dans la mayenite $C_{12}A_7$,
- toute la silice vient de la bélite C_2S ,
- tout l'oxyde de titane est présent dans la pérovskite de formule CT

Dans ce calcul, la présence de quartz et d'anhydrite a été négligée. L'oxyde de fer (1,2 %) n'a pas non plus été pris en compte.

| | <i>% massique</i> | <i>% molaire</i> |
|----------------------|-------------------|------------------|
| $C_4A_3\check{S}$ | 68,5 | 41,4 |
| C_2S | 15,9 | 34,0 |
| $C_{12}A_7$ | 9,5 | 2,5 |
| CT | 2,9 | 7,7 |
| MgO | 1,5 | 13,7 |
| Reste ⁽¹⁾ | 3,4 | |
| Total | 101,8 | |

Tableau 25 : Minéralogie du clinker KTS 100 Belitex, (1) le reste inclut les éléments minoritaires ainsi que l'oxyde de fer et l'oxyde de calcium non consommés après le calcul de la minéralogie.

Il existe un résidu de CaO non utilisé de 1,4 % massique. Ce reste est peut être ramené à 0,25 % en utilisant C_2T comme formule de la pérovskite (qui atteindrait alors 4 % massique du mélange). D'autre part, il faut noter que la teneur en mayenite ainsi calculée paraît très élevée pour ce type de clinker. Or, dans ce calcul, cette valeur dépend de la proportion en SO_3 du clinker, laquelle n'a pas pu être déterminée avec précision. Si cette dernière passait à 10 % (résultats de gravimétrie), il y aurait alors 2,0 % de mayenite et 76,2 % de ye'elinite. La proportion des autres anhydres resterait inchangée.

1.1.2 Granulométrie et surface spécifique

La granulométrie du clinker influe fortement sur la vitesse d'hydratation du ciment (Chap. I, § 3.3.3). La surface spécifique du clinker utilisé pour la thèse ($1,3 \text{ m}^2/\text{g}$, mesure par BET donnant des valeurs plus élevées que la mesure Blaine) correspond à celle d'un ciment Portland. Sa distribution granulométrique est trimodale :

- une première population, la moins représentée, ayant pour mode un diamètre de 0,9 μm ,
- une seconde population, plus importante, avec un mode de 7,7 μm ,
- la dernière et la plus représentée, avec un mode de 31 μm .

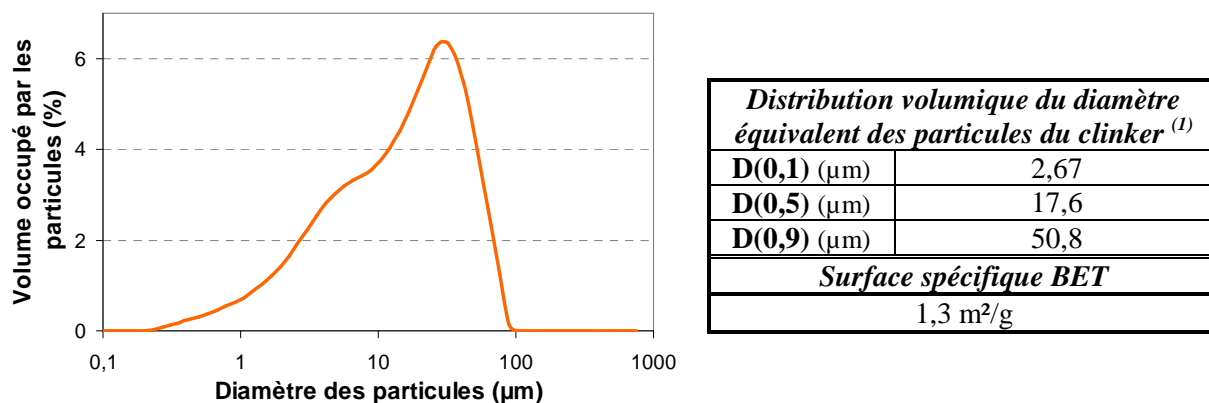


Figure 31 : Distribution volumique du diamètre des particules de clinker et surface BET, ⁽¹⁾ 1^{er} décile, médiane et 9^{ème} décile.

1.1.3 Performances mécaniques

Un test de résistance mécanique a été réalisé selon la norme EN 196-1 sur un mortier normalisé dont le liant est constitué à 100 % de clinker (E/C de 0,5 et S/C de 3 avec du sable normalisé). Le mortier a été conservé dans un sac plastique hermétiquement fermé. Les résultats à 28 j sont indiqués dans le Tableau 26.

| | |
|--------------------|----------------|
| Flexion | 7,2 ± 0,4 MPa |
| Compression | 75,9 ± 2,3 MPa |

Tableau 26 : Résistance mécanique à 28 j d'un mortier normalisé préparé à partir du clinker KTS100 Belitex

Les résultats de résistance en compression sont très supérieurs à ceux obtenus sur des mortiers normalisés de ciment Portland usuel (typiquement de 35 à 60 MPa). Ce matériau est aussi plus performant en flexion (de 3 à 6 MPa pour un ciment Portland).

1.2 Choix du sulfate de calcium et mode de préparation des ciments

1.2.1 Gypse ou anhydrite ?

Pour fabriquer le ciment, le clinker est mélangé à du sulfate de calcium. Dans la littérature (Chap. I), les études portent indifféremment sur des mélanges avec du gypse ou avec de l'anhydrite. Lors de l'hydratation du ciment, si elle n'est pas calcinée à haute température, l'anhydrite peut conduire à des dégagements de chaleur importants. Nous avons donc choisi d'utiliser du gypse pour limiter le dégagement de chaleur lors de l'hydratation et pour simplifier le dépouillement des diffractogrammes et des thermogrammes.

Il s'agit de gypse recristallisé (Prolabo Normapur). Le certificat d'analyse donné par le fournisseur indique un titre de 100 % ± 1 %. Les impuretés possibles sont des métaux lourds et du fer (en quantité inférieure à 20 ppm) ainsi que du chlore (moins de 100 ppm). L'analyse par diffraction des rayons X montre qu'il contient des traces d'hémihydrate (C \check{S} H_{0,5}), mais

pas d'anhydrite ni de calcite. Les trois lots de gypse utilisés au cours de la thèse ne diffèrent pas significativement les uns des autres.

1.2.2 Granulométrie, surface spécifique et mode de mélange

Tout comme celle du clinker, la finesse du gypse (Figure 32) influence sur sa réactivité. Une granulométrie plus faible accélère sa vitesse de dissolution. Pour un déroulement optimal de l'hydratation, la vitesse de dissolution du gypse doit être supérieure à celle de la ye'elimeite (Chap. I § 3.3.3). Sa répartition granulométrique présente deux modes :

- un premier, peu représenté, autour de 0,9 μm ,
- un deuxième, dominant, qui comporte des particules d'un diamètre voisin de 26 μm .

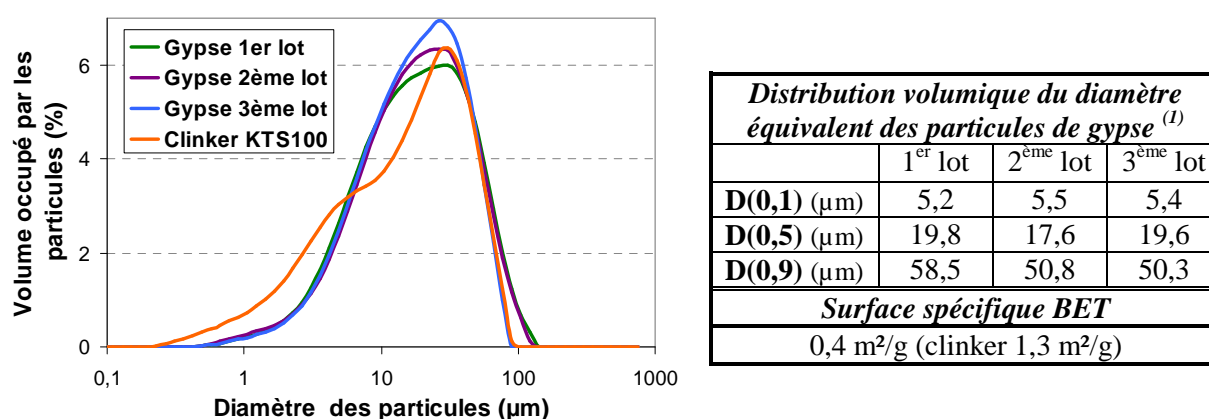


Figure 32 : Distribution volumique du diamètre des particules de gypse et surface BET comparées à celles du clinker, ⁽¹⁾ 1^{er} décile, médiane et 9^{ème} décile.

La surface spécifique du clinker est supérieure à celle du gypse. Cela s'explique par la présence dans le clinker de très fines particules. Il faut noter que, dans le cas d'un cobroyage, ce serait l'inverse. Les distributions granulométriques restent néanmoins proches. Le mélange clinker-gypse est assuré par une agitation de 15 minutes au Turbula pour les quantités de ciment inférieures à 1kg, ou par brassage dans un malaxeur de type Guedu d'une capacité de 20L pour des masses supérieures. Industriellement, le sulfate de calcium est cobroyé avec le clinker (Chap. I § 2.1.2) et contient une part plus importante de particules fines.

2 Choix et caractéristiques des formulations

Une fois la composition du clinker connue, il reste à déterminer les paramètres de formulation : dosage en gypse, concentration en chlorure de zinc dans la solution de gâchage, rapports E/C et S/C.

2.1 *Choix des paramètres variables de formulation*

Différents dosages en gypse et en chlorure de zinc ont été utilisés pour mener à bien cette étude. Ces paramètres ont été déterminés en s'appuyant sur l'étude bibliographique.

2.1.1 **Détermination des teneurs en gypse retenues pour l'étude**

Afin d'étudier l'effet du gypse sur l'hydratation du ciment, un liant de référence qui n'en contient pas, c'est-à-dire constitué de clinker sulfo-alumineux seul, est nécessaire. Ce type de liant a très peu été étudié dans la littérature (Chap. I, § 3.3.2) mais pourrait toutefois constituer une matrice de stabilisation/solidification intéressante. De nombreuses substitutions sont en effet possibles dans la structure du monosulfoaluminate de calcium hydraté qui est un des principaux produits d'hydratation du clinker. L'hypothèse d'une substitution $Zn^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ peut être retenue, même si elle n'est pas évoquée dans la littérature (Chap. I § 3.2.3).

La teneur maximale en gypse choisie pour cette étude est de 35 % de la masse du ciment (clinker + gypse). Cette valeur a été déterminée afin qu'il reste un excès de gypse après l'hydratation totale du clinker. Dans ce cas, la formation d'ettringite est maximale (Chap. I § 3.1.1). Des valeurs intermédiaires, de 10 et 20 %, permettent de compléter la gamme des teneurs étudiées en faisant varier les fractions d'ettringite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté au sein des matériaux hydratés. Si l'hydratation est totale, le gypse doit être entièrement consommé avec ces dosages.

En résumé, les teneurs en gypse retenues pour l'étude sont : **0, 10, 20** et **35** % de la masse du ciment.

2.1.2 **Choix des concentrations en chlorure de zinc dans la solution de gâchage**

Le chlorure de zinc utilisé pour simuler le déchet est de marque Prolabo Normapur. Le certificat du fournisseur indique un titre de 98 %. Les impuretés possibles sont des métaux lourds, du calcium et des sulfates (en quantité inférieure à 20 ppm) ainsi que du sodium (moins de 50 ppm).

Trois principales concentrations ont été étudiées:

- *une concentration nulle*, qui a servi de référence et permis l'étude de la seule influence du gypse.
- *une valeur faible*, de 10^{-2} mol/L à partir de laquelle le zinc a une action significative sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux (Chap. I § 6.1),

- *une valeur élevée* de 0,5 mol/L qui représente une concentration en zinc susceptible d'être atteinte dans la solution de gâchage lors de la stabilisation d'un déchet réel (cendres d'incinération riches en chlorure de zinc) (**Cau-Dit-Coumes** 2007).

Pour un E/C de 0,55, ces concentrations correspondent respectivement à 0, 0,023 et 1,2 % massique de zinc dans la pâte de ciment. Des concentrations plus élevées, notamment 2 mol/L (soit 4,6 % de zinc), ont été utilisées ponctuellement pour faciliter la détection de phases contenant du zinc lors des analyses (DRX, microscopie), sachant cependant que des concentrations différentes peuvent conduire à stabiliser des phases différentes.

Le déchet est simulé en dissolvant un sel de chlorure de zinc dans de l'eau distillée. La réaction étant fortement exothermique, la solution de chlorure de zinc est ramenée à la température de $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ avant de procéder au gâchage. La masse de chlorure de zinc est ajoutée en plus de la masse d'eau de façon à ce que le rapport eau/ciment reste constant quelle que soit la teneur en chlorure de zinc.

Les concentrations de chlorure de zinc retenues sont donc : **0, 0,01 et 0,5** mol/L dans la solution de gâchage.

2.2 Détermination des dosages optimaux en eau et en sable

L'étude de l'influence des rapports eau/ciment (E/C) et sable/ciment (S/C) ainsi que du type de sable utilisé ne fait pas partie des objectifs de cette thèse. Par conséquent, un rapport eau/ciment unique permettant d'avoir une maniabilité correcte, pas de sédimentation des échantillons aussi bien pour les pâtes que les mortiers, a été déterminé. De la même façon, un type de sable et un seul rapport sable/ciment ont été choisis pour tous les mortiers.

L'utilisation d'adjuvants organiques, comme des plastifiants par exemple, est exclue. Leurs interactions avec les ciments sulfo-alumineux en présence de chlorure de zinc constitueraient un sujet d'étude à part entière (Chap. I § 3.3.3). Par ailleurs, dans le domaine du conditionnement des déchets radioactifs, on cherche à minimiser les composants organiques qui, sous l'effet de l'irradiation, peuvent générer des complexants susceptibles d'accroître la solubilité des radionucléides.

2.2.1 Rapport S/C et limitation de l'échauffement des mortiers

Le rapport S/C des mortiers a été fixé à 3 afin de limiter leur échauffement au cours de l'hydratation. Cette valeur a été déterminée après des essais de calorimétrie semi-adiabatique menés sur des mortiers de clinker sulfo-alumineux (un des cas les plus pénalisants) préparés avec de l'eau pure et pour des rapports S/C allant de 1 à 3 (Figure 33).

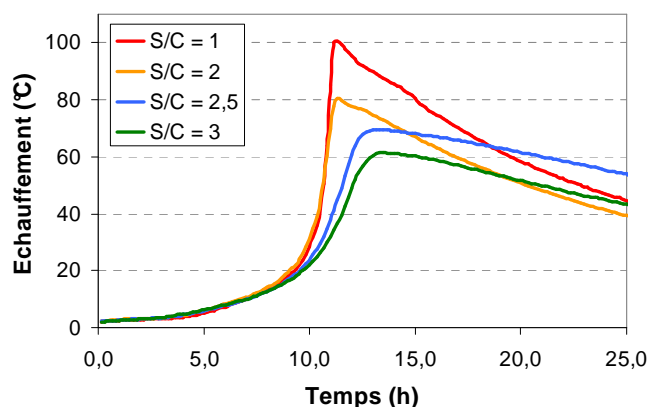


Figure 33 : Influence du rapport S/C sur l'échauffement de mortiers de clinker sulfo-alumineux.

Les enrobés de déchets réels présentent en général des rapports S/C très inférieurs à 3. Cependant, la nécessité de définir une formulation unique conduisant à des échauffements raisonnables pour toutes les formulations nous a conduit à choisir un dosage en sable assez élevé.

2.2.2 Rapport E/C, ouvrabilité, ressuage et choix du sable

La quantité d'eau mélangée au liant sulfo-alumineux doit permettre son hydratation tout en garantissant une ouvrabilité correcte et l'absence de ressuage à 24 h. Les pâtes de ciment et les mortiers ont été préparés avec un même rapport E/C. Le sable utilisé est composé à plus de 99% de silice cristallisée pour éviter toute interaction avec le liant et limiter l'absorption d'eau. Ainsi, la composition des pâtes de ciment étudiées correspond à celle du ciment hydraté enrobant les grains de sable dans les mortiers.

Le rapport E/C minimal nécessaire à l'hydratation totale d'un liant sulfo-alumineux augmente avec la teneur en gypse du ciment. Il passe par un maximum lorsque la quantité d'ettringite formée est maximale (Chap. I § 3.1.2). Dans cette étude, le ciment contenant 35% de gypse doit théoriquement générer la plus grande quantité d'ettringite. Sa demande chimique en eau est estimée à 0,57 (Tableau 27). Le rapport E/C doit donc être au moins égal à 0,57 de façon à permettre, théoriquement et en milieu fermé, une hydratation totale de tous les liants étudiés.

| Anhydres | % massique dans le ciment | Produits d'hydratation | $n(\text{H}_2\text{O})$ pour hydrater 1 mole d'anhydre | E/C |
|--------------------------------|---------------------------|--------------------------------|--|-------------|
| $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ | 68,5 | ettringite + AH_3 (3) | 34 | 0,45 |
| C_{12}A_7 | 9,5 | ettringite + AH_3 (7) | 113 | 0,09 |
| $\text{C}_2\text{S}^{(1)}$ | 15,9 | C-S-H + CH (16) | 2,6 | 0,03 |
| Total | | | | 0,57 |

Tableau 27 : Détermination du E/C minimal, ⁽¹⁾ le rapport H/S des C-S-H considérés est de 1,7.

Le sable utilisé est un mélange d'un sable fin (Sifracco NE 34 ou sable de Fontainebleau) et d'un sable plus grossier : le Sifracco DU 0,3/1,2. Pour un E/C de 0,6, l'utilisation du Sifracco NE 34 seul conduit à une ouvrabilité extrêmement mauvaise en raison de sa finesse. A l'opposé, l'utilisation de sables avec des tailles de grain plus importantes (normalisé ou Sifracco DU 0,3/1,2) provoque un ressuage de plus de 2 % à 3 h. D'autre part, pour éviter la présence de ressuage à 24 h lors de l'hydratation des pâtes de ciment, le rapport E/C ne doit pas dépasser 0,55.

Le meilleur compromis en termes d'ouvrabilité et de ressuage a donc été obtenu en utilisant un E/C de 0,55 et un mélange de ces deux sables (Figure 34) avec un rapport massique de quatre pour un.

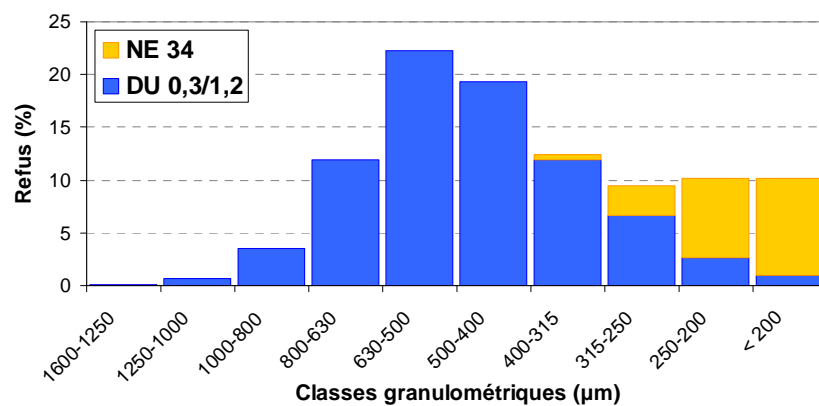


Figure 34 : Granulométrie du mélange de sable utilisé pour formuler l'enrobé.

L'utilisation de ce mélange de sable, dont la répartition granulométrique est assez mauvaise, pénalise la résistance mécanique des mortiers. La résistance en compression d'un mortier de clinker à 28 jours passe ainsi de 76 MPa avec du sable normalisé à 56 MPa avec ce mélange. Notons cependant que pour le conditionnement de déchets, la maximisation de la résistance de la matrice d'enrobage n'est pas l'objectif ultime. Des valeurs minimales de 8 à 20 MPa sont généralement requises selon les spécifications considérées. Elles sont largement dépassées dans cette étude.

Ce choix de sable permet d'utiliser des paramètres de formulation uniques pour tous les liants utilisés : $E/C = 0,55$; $S/C = 3$; $DU_{0,3/1,2}/NE_{34} = 4$.

2.3 Préparation des éprouvettes de pâtes de ciment et de mortier

2.3.1 Pâtes de ciments

L'eau ou la solution contenant le chlorure de zinc est mélangée au ciment à l'aide d'un malaxeur normalisé de laboratoire (EN 196-1), pendant trois minutes à vitesse lente, puis

deux minutes à vitesse rapide. Pour une gâchée typique, la masse totale du mélange est d'un peu plus de 500 g.

La pâte est ensuite coulée dans des pots en polystyrène hermétiquement fermés. Les éprouvettes ainsi constituées sont des cylindres 2,5 cm de diamètre sur 1,5 cm de haut (soit un volume de 7 cm³).

2.3.2 Mortiers

Les sables et le ciment sont mélangés à vitesse lente pendant cinq minutes dans le malaxeur normalisé. L'eau ou la solution de chlorure de zinc est ensuite ajoutée et l'ensemble est mélangé, de la même façon que pour les pâtes, pendant cinq minutes.

Les trente éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ nécessaires à l'étude de chaque formulation sont préparées par des gâchées successives au malaxeur normalisé, sur une durée d'une heure à une heure trente. Un raidissement du mélange, observé une dizaine de minutes environ après le malaxage, limite à 6 le nombre d'éprouvettes élaborées lors d'une gâchée. Un total de huit moules en polystyrène et de deux moules métalliques (qui contiennent les éprouvettes destinées aux mesures de variations dimensionnelles) est ainsi préparé. Il est exclu de n'utiliser que des moules métalliques car leur poids total (environ 75 kg) ne serait pas supporté par les enceintes de cure. Les moules sont ensuite recouverts d'un plaque de verre et placés dans un sac scellé en plastique.

3 Cure et suivi des matériaux étudiés

L'une des caractéristiques des ciments sulfo-alumineux est le fort dégagement de chaleur qui se produit pendant leur hydratation (§ 2.2.1). Cette sollicitation thermique subie par le matériau est mal prise en compte par les protocoles d'essais classiques. Ces derniers utilisent en effet des éprouvettes de petite taille (4 x 4 x 16 cm³) qui sont placées dans des enceintes régulées à 20 °C juste après leur préparation. Dans ces conditions, le matériau cimentaire n'arrive pas à la température qu'il atteindrait dans une structure massive comme celle d'un fût de déchets de plusieurs centaines de litres par exemple. Or, les températures de 70 à 90°C qui peuvent être atteintes dans un matériau à base de ciment sulfo-alumineux sont susceptibles de modifier la vitesse réactionnelle mais aussi de déstabiliser certaines phases (comme l'ettringite) ou de privilégier le développement de certains hydrates (Chap. I § 3.2). Par conséquent, une partie des formulations étudiées a été soumise à un traitement en température de 7 jours, ou cycle thermique, conçu pour simuler cet échauffement.

La détermination de l'influence du cycle thermique sur l'hydratation, les propriétés macroscopiques et la durabilité des liants sulfo-alumineux préparés constitue l'un des principaux objectifs de cette thèse. Deux périodes de cure ont donc été distinguées : les 7 premiers jours, durant lesquels les matériaux font l'objet de caractérisations très rapprochées et la période qui s'étend au-delà, où les échéances de caractérisation sont plus espacées.

3.1 Les sept premiers jours après le gâchage

3.1.1 Cure à 20°C et 95 % d'humidité

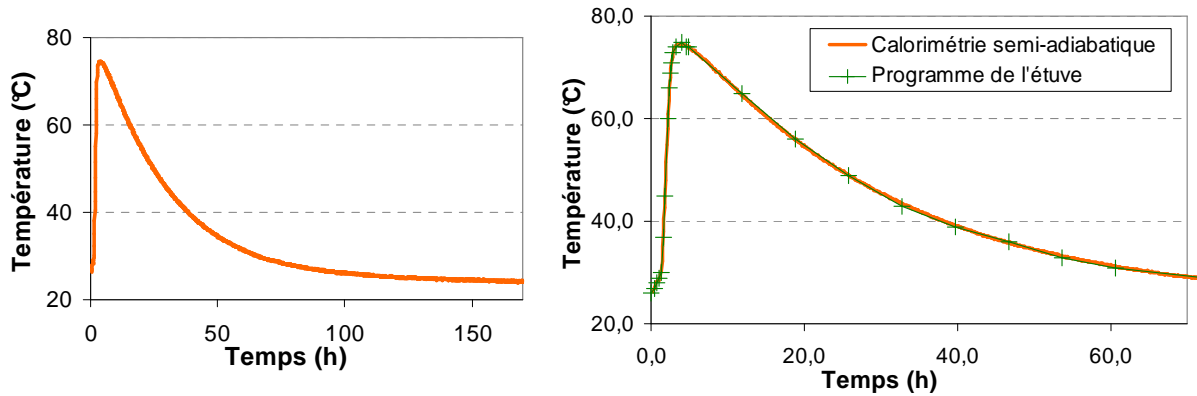
L'étude de l'influence des cycles thermiques nécessite la mise en place d'un système de référence. Dans notre cas, les formulations de référence ont été soumises à une cure à 20°C et 95% d'humidité pendant 7 jours avant d'être démoulées. L'augmentation de la température causée par l'hydratation du ciment a été ponctuellement mesurée afin de la comparer à celle obtenue lors du cycle thermique représentatif de pièces massives.

3.1.2 Cycle thermique

Les cycles thermiques sont des profils de températures qui simulent les variations de température subies par les matériaux cimentaires lors de l'hydratation dans une pièce massive. Ils ont été appliqués à l'aide d'une étuve programmable sur des éprouvettes juste après gâchage. Le matériau de référence pour le conditionnement du déchet étant le mortier, les pâtes ont été soumises aux mêmes cycles que les mortiers de formulations correspondantes.

Le cycle thermique subi par chaque formulation est estimé en enregistrant l'évolution de la température en fonction du temps d'un volume de 800 mL de mortier placé en conditions semi-adiabatiques dans un calorimètre de Langavant. Pendant ces essais, la température au cœur de l'enrobé est mesurée toutes les 300 s pendant 7 jours (Figure 35.a). Cette durée est nécessaire afin d'avoir le retour à la température ambiante des mortiers.

Les profils de température sont ensuite définis en interpolant en 40 segments maximum les courbes obtenues en calorimétrie à l'aide du logiciel *Origin 7.5*. (OriginLab Corporation). Il en résulte des programmes de température (Figure 35.b) qui sont appliqués aux éprouvettes de chaque formulation par une étuve dédiée (Memmert UFP500). Les moules sont emballés dans des sacs plastiques doublés et hermétiquement scellés pour éviter la dessiccation des éprouvettes.



(a) Calorimétrie semi-adiabatique sur 170 h (b) Segments interpolés du programme de température
 Figure 35 : (a) Exemple de l'évolution de la température au cœur d'un mortier sans chlorure de zinc et avec 10% de gypse en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant. (b) définition du cycle de température correspondant.

Des mesures de température effectuées au cœur des éprouvettes pendant les cycles thermiques ont montré que la température imposée par l'étuve n'était pas toujours correctement suivie par les matériaux. Ces écarts de température dépendent du type de liant :

- *mortiers* : la température atteinte au cœur des mortiers contenant du gypse est légèrement supérieure à celle attendue (Figure 36.a) mais reste acceptable. En l'absence de gypse, cet écart n'existe pas.
- *pâtes de ciment* : les premiers essais ont montré que la température au sein des pâtes de ciment subissant un cycle thermique peut dépasser 100°C pour des éprouvettes de gros volumes (Figure 36.b). La vitesse d'hydratation est aussi accélérée. Il a donc été nécessaire d'utiliser des éprouvettes de petite taille (§ 2.3.1) et d'adapter les programmes de température afin d'avoir une bonne correspondance (Figure 37).

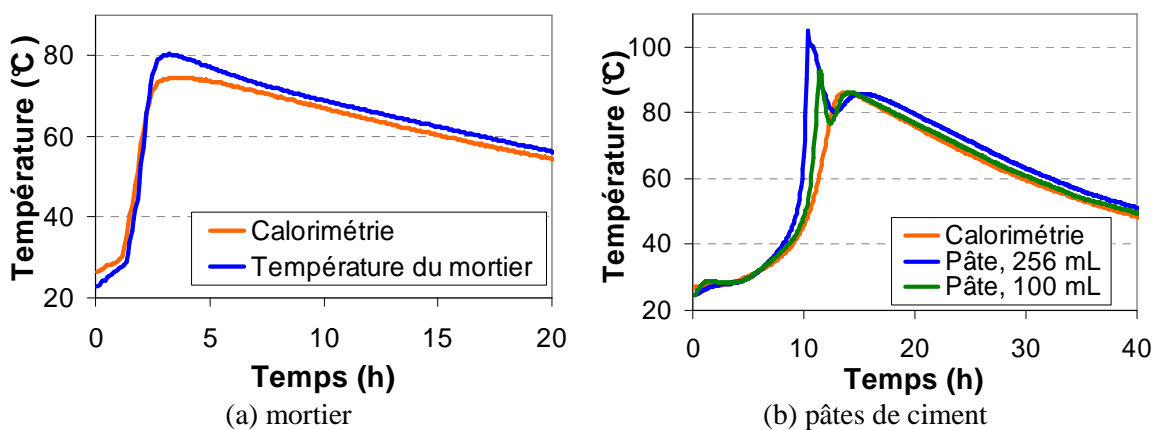


Figure 36 : Ecart de température existants entre la calorimétrie de référence et le cœur des éprouvettes dans l'étuve, formulation sans chlorure de zinc et avec respectivement (a) 10 % et (b) 20 % de gypse.

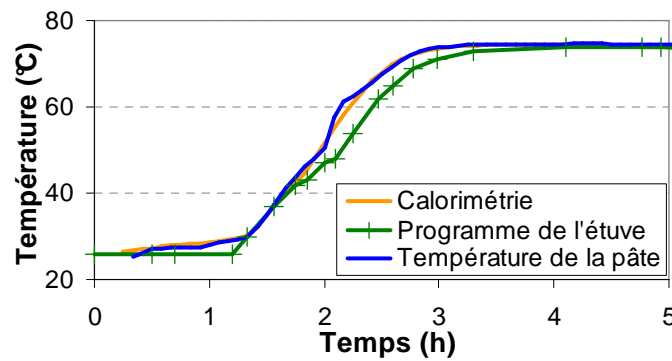


Figure 37 : Exemple de programme de température corrigé et de son application sur une pâte de ciment, formulation sans chlorure de zinc et avec 10% de gypse.

Simuler sur une pâte l'évolution thermique au jeune âge d'un mortier de ciment sulfo-alumineux se révèle donc complexe. La difficulté principale résulte dans le fait de vouloir imposer une température à des matériaux qui sont eux-mêmes en évolution. Des programmes adaptés à chaque formulation ont cependant permis d'obtenir des cycles thermiques proches des données de calorimétrie aussi bien sur mortier que sur pâte de ciment, permettant ainsi de comparer les résultats.

La Figure 38 illustre, sur un exemple, les différences de températures existant entre des éprouvettes placées en cure à 20°C ou soumises à un cycle thermique. Elle justifie de façon évidente la nécessité d'étudier l'influence de l'échauffement de ces liants sur leurs propriétés ultérieures, influence non prise en compte dans toutes les études antérieures à notre travail.

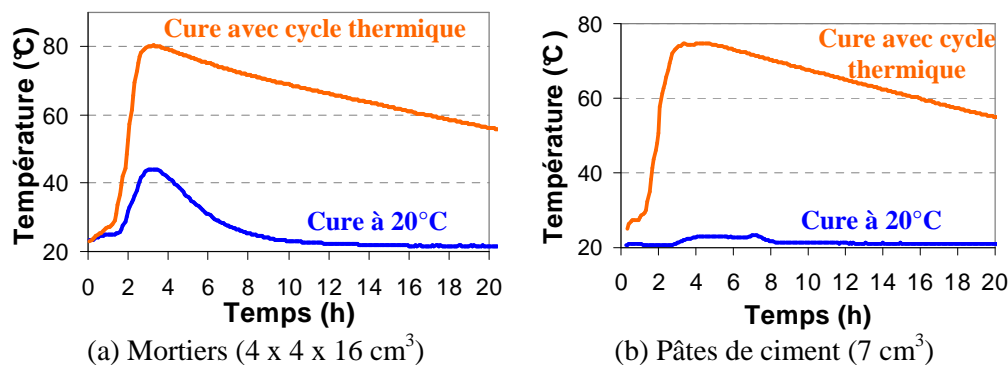


Figure 38 : Différences de températures entre des éprouvettes soumises à un cycle thermique et les matériaux de référence conservés à 20°C, formulation sans chlorure de zinc et avec 10% de gypse.

3.1.3 Suivi des matériaux étudiés

Les éprouvettes de mortier des différentes formulations étudiées ont été utilisées pour suivre l'évolution de la résistance mécanique (flexion et compression) dès l'échéance de 24 h. Le suivi des variations pondérales et dimensionnelles a débuté à partir du 7^{ème} jour. Un deuxième essai de tenue mécanique a été réalisé au même moment. Les techniques de caractérisation sont détaillées en Annexe B.

Les pâtes de ciment ont été utilisées pour des analyses minéralogiques après arrêt du déroulement de l'hydratation. Les méthodes utilisées pour éliminer l'eau de pâtes de ciment varient selon les auteurs. Un comparatif de ces méthodes a été réalisé dans le cas de pâtes de ciment Portland (**Collier** 2008).

- *L'étuvage à 105°C* affecte fortement la microstructure des pâtes de ciment. Les C-S-H et surtout l'ettringite perdent une quantité significative d'eau structurale. Cet effet existe, mais de façon moins marquée, à 60°C.
- *Le séchage sous vide* provoque des microfissures, augmente le volume poreux des pâtes de ciment sulfo-alumineux et dégrade l'ettringite et le monosulfoaluminate de calcium hydraté (**Zhang, L.** 2000).
- *La lyophilisation (avec trempe dans l'azote liquide)* provoque des dommages dans la porosité et ne permet pas toujours d'enlever complètement l'eau de la pâte. L'eau gelée est sublimée en conservant l'échantillon à basse température (-50°C typiquement) et sous vide.
- *Le remplacement de l'eau par un solvant* est susceptible d'affecter la composition et la microstructure des pâtes. Le solvant est évacué en plaçant les échantillons dans une enceinte sous vide. Le méthanol interagit fortement avec le ciment (réaction avec CH et adsorption sur les hydrates), contrairement à l'acétone ou à l'isopropanol. Ce dernier solvant est en général recommandé en préalable à une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) (**Collier** 2008).

Dans le cas des pâtes de ciment sulfo-alumineux, le principal risque concerne la dégradation de l'ettringite qui est instable à des températures relativement peu élevées et/ou quand la pression de vapeur d'eau est très basse (Chap. I § 3.2.2). Par conséquent, la méthode d'arrêt d'hydratation des pâtes de ciment qui a été retenue pour la thèse est un séchage à l'isopropanol, suivi d'une conservation des échantillons dans une enceinte à pression ambiante et hygrométrie contrôlée. Elle comprend les étapes suivantes :

- broyage grossier de l'échantillon,
- immersion dans l'isopropanol pendant quelques minutes, puis filtration sur Buchner,
- conservation (une semaine au minimum) dans une enceinte avec une humidité relative d'environ 23 % (à 21 ± 2 °C), fixée par une solution saturée d'acétate de potassium ; cette valeur a été choisie pour éviter une reprise d'eau par les échantillons ; il s'agit toutefois d'un compromis puisque, dans ces conditions, la structure de l'ettringite sera probablement affectée et une légère perte de ses raies de diffraction (DRX) est possible (Chap. I § 3.2.2),

- broyage et tamisage afin que la taille des grains de la poudre soit inférieure à 100 μm .

Les pâtes de ciment ainsi préparées ont été analysées par diffraction des rayons X et thermogravimétrie (voir Annexe B) aux échéances suivantes : 5 min, 1 h, 5 h, 24 h et 7 j. Les formulations contenant du gypse ont fait l'objet d'une caractérisation supplémentaire 2 h après le gâchage.

L'avancement de l'hydratation des pâtes de ciment a été suivi de plusieurs façons :

- *en déterminant la proportion de ye'elinite* (principale phase du clinker) restant dans le mélange à chaque échéance, l'analyse semi-quantitative des raies de diffraction de cette phase permet d'y parvenir avec une bonne fiabilité (Annexe B),
- *en suivant la température interne ou le flux thermique* qui renseigne sur la vitesse de dissolution du clinker sulfo-alumineux et donc sur la vitesse de précipitation des hydrates. Ce sont en effet les principales réactions exothermiques qui ont lieu lors de l'hydratation du ciment. Dans le cas d'une cure à 20°C, la température a été mesurée à l'aide d'un thermocouple inséré au cœur d'un échantillon de pâte. Dans le cas d'une cure avec cycle thermique, c'est le flux thermique qui est utilisé. Il est obtenu à partir des données de température mesurées en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant (Annexe B) sur un mortier de même formulation.
- *en quantifiant l'eau contenue dans les hydrates* ; les pertes de masse mesurées en ATG entre 30 et 600°C correspondent en effet à l'évaporation de l'eau contenue dans la structure des hydrates, l'eau non liée ayant préalablement été éliminée lors des arrêts d'hydratation.

La minéralogie de la pâte a été déterminée en combinant les résultats des analyses DRX et ATG. Les dérivées des courbes d'ATG ont été utilisées pour différencier les pertes de masse correspondant à chaque hydrate et pour mesurer les températures de décomposition. Une étude bibliographique, ainsi que des analyses sur des phases pures synthétisées dans le cadre de cette thèse, ont permis d'établir une table de référence des températures de décomposition, des hydrates présents dans les pâtes de ciment sulfo-alumineux (Tableau 44 Annexe B). D'autre part, quand les quantités des hydrates qui se décomposent augmentent, ces températures se décalent vers des valeurs plus élevées à cause de la montée en température rapide (10 K/min) du four. La superposition des pertes de masse des principaux hydrates complique l'analyse quantitative des résultats des analyses thermogravimétriques.

3.2 *Au-delà d'une semaine*

3.2.1 Conservation des éprouvettes

Les 30 éprouvettes de mortier préparées pour chaque formulation ont été démoulées après sept jours de cure. Trois d'entre elles ont été conservées sous eau et les 27 autres ont été emballées dans du papier aluminium et conservées à température ambiante (environ 22°C) dans des sacs plastiques scellés afin de limiter les échanges avec le milieu extérieur.

Les échantillons de pâte de ciment ont été stockés à température ambiante dans les pots étanches en polystyrène qui ont servi de moules.

3.2.2 Suivi des matériaux étudiés

Les mortiers ont été caractérisés à 28 j, 90 j, 180 j et 360 j. En plus des essais cités précédemment (§ 3.1.3), des mesures ponctuelles de porosité totale accessible à l'eau ont été effectuées. De plus, pour chaque formulation, les variations dimensionnelles d'une des éprouvettes conservées sous eau ont été suivies en continu (une mesure toutes les 30 min) à l'aide d'un dispositif dédié (voir Annexe B). Les propriétés mécaniques des éprouvettes conservées sous eau n'ont pas été régulièrement suivies.

Les pâtes ont été caractérisées aux mêmes échéances que les mortiers par DRX et ATG.

4 Récapitulatif des formulations étudiées

L'étude systématique de toutes les combinaisons des paramètres étudiés (4 teneurs en gypse, 3 concentrations en chlorure de zinc, 2 types de cure et 2 sortes de matériaux, pâtes/mortiers) génèrerait 48 formulations à préparer et à caractériser. Ce nombre étant trop important, le cadre expérimental de la thèse a été resserré autour de l'étude de 16 principales formulations de pâtes et de 11 formulations de mortier (soit 330 éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³) (Tableau 28).

Les critères de choix ont été les suivants :

- privilégier une cure avec cycle thermique pour les mortiers, ces conditions étant plus représentatives d'un enrobé réel (§ 3),
- limiter l'étude de l'influence du chlorure de zinc à des formulations avec 0 et 20 % de gypse, dosages pour lesquels la minéralogie est très différente (Chap. I § 3.1.1).

Une nomenclature spécifique a aussi été définie afin faciliter le référencement des échantillons :

- C ou M pour pâte de ciment ou mortier,
- E ou Z xx pour eau ou chlorure de zinc à la concentration en mol/L spécifiée,
- un chiffre pour la quantité massique de gypse divisée par 10 : 0 (0 %), 1 (10 %), 2 (20 %) ou 3,5 (35 %),
- t pour cycle thermique.

| <i>Paramètres invariants</i> | | | | | | | | |
|--|-----------|---|-----------------------------------|--------|-----------------|-------|-----------------|--|
| E/C = 0,55 | | | S/C = 3 | | | | | |
| <i>Minéralogie du clinker (% massique)</i> | | | | | | | | |
| $C_4A_3\bar{S}$ | C_2S | $C_{12}A_7$ | CT | K_2O | Na_2O | Autre | | |
| 68,5 | 15,9 | 9,5 | 2,9 | 0,14 | 0,03 | 4,73 | | |
| <i>Formulations étudiées</i> | | | | | | | | |
| Mortiers | Pâtes | Dosage en gypse (% massique) | Concentration en $ZnCl_2$ (mol/L) | | Type de cure | | | |
| ME0 | CE0 | 0 | 0 | | 20°C 95 % HR | | | |
| ME1 | CE1 | 10 | | | | | | |
| ME2 | CE2 | 20 | | | | | | |
| / | CE3,5 | 35 | 0 | | | | | |
| | CZ0 0,01 | 0 | | | | | 0,01 | |
| | CZ0 0,5 | | | | | | 0,5 | |
| | CZ2 0,01 | 20 | | | | | 0,01 | |
| | CZ2 0,5 | | | | | | 0,5 | |
| ME0t | CE0t | 0 | 0 | | | | Cycle thermique | |
| ME1t | CE1t | 10 | | | | | | |
| ME2t | CE2t | 20 | | | | | | |
| ME3,5t | CE3,5t | 35 | | | | | | |
| MZ0t 0,01 | CZ0t 0,01 | 0 | | | 0,01 | | | |
| MZ0t 0,5 | CZ0t 0,5 | | | | 0,5 | | | |
| MZ2t 0,01 | CZ2t 0,01 | 20 | | | 0,01 | | | |
| MZ2t 0,5 | CZ2t 0,5 | | | | 0,5 | | | |
| <i>Echéances de caractérisation</i> | | | | | | | | |
| Pâtes de ciment | | 5 min, 1 h, 2 h, 5 h, 24 h, 7 j, 28 j, 90 j, 180 j, 360 j | | | | | | |
| Mortiers | | 24 h, 7 j, 28 j, 90 j, 180 j, 360 j | | | | | | |

Tableau 28 : Récapitulatif et nomenclature des formulations étudiées dans la thèse, M = mortier ; C = pâte de ciment ; E = gâchée avec de l'eau ; Z = gâchée avec du chlorure de zinc ; t = cure avec cycle thermique.

CHAPITRE III

**Evolution physico-chimique des ciments
sulfo-alumineux lors de l'hydratation
par l'eau pure**

Evolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux lors de l'hydratation par l'eau pure

L'étude de l'hydratation des ciments sulfo-alumineux en présence de chlorure de zinc ne peut être entreprise sans une connaissance préalable de leur comportement lorsqu'ils sont gâchés avec de l'eau pure. La revue bibliographique présentée au début de ce mémoire a montré que ce comportement est encore mal compris. La complexité de l'hydratation tient à plusieurs facteurs :

- la nature polyphasique du clinker et sa grande diversité de compositions,
- le gypsage variable des ciments,
- la forte influence de la température sur la vitesse des réactions et la nature des produits formés.

Ce chapitre répond donc à un double objectif :

- déterminer l'influence que les températures élevées (70 à 90°C), susceptibles d'être atteintes dans une structure massive à base de ciment sulfo-alumineux, peuvent avoir sur l'hydratation et les propriétés macroscopiques des matériaux,
- mieux comprendre les effets d'un ajout de gypse dans ces systèmes (notamment dans le cas du clinker sélectionné).

Les deux premières parties portent sur l'étude de l'hydratation de ciments sulfo-alumineux constitués de clinker seul (CE0 et CE0t, § 1) ou en mélange avec du gypse (CE1, CE1t, CE2, CE2t, CE3,5 et CE3,5t, § 2). Dans chacun des cas, le suivi de l'hydratation est effectué sur trois périodes de temps :

- *les premières minutes qui suivent le gâchage*, pendant lesquelles la température des échantillons reste voisine de 20°C,
- *les 7 premiers jours*, qui correspondent à la durée de la cure initiale (20°C ou cycle thermique) et pendant lesquels l'avancement de l'hydratation est le plus important ; les mélanges placés en cure à 20°C sont étudiés en premier lieu et servent de référence à l'étude de l'influence du cycle thermique,
- *la période s'étendant de 7 jours à un an*, pendant laquelle les échéances de caractérisation sont plus espacées car l'hydratation se produit plus lentement.

Les évolutions minéralogiques des pâtes de ciment sont principalement caractérisées par diffraction des rayons X et thermogravimétrie, tandis que le déroulement global de l'hydratation est suivi par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant ou par la mesure de la température au sein des pâtes de ciment (détails Chap. II § 3.1.2).

Les propriétés mécaniques (résistance en compression) et la stabilité dimensionnelle des liants hydratés sont étudiées sur mortiers et font l'objet de la troisième partie (§ 3). Les influences du gypse et de la température y sont notamment discutées. Enfin, la dernière partie (§ 4) dresse un bilan des résultats acquis dans ce chapitre.

1 Hydratation du clinker seul

La formulation à base de clinker seul et placée en cure à 20°C (CE0) constitue la référence par rapport à laquelle ont été comparées ultérieurement toutes les autres formulations. Elle fait donc l'objet de ce premier paragraphe.

1.1 Comportement du liant dans les premières minutes de l'hydratation

A la fin du malaxage (c'est-à-dire 5 minutes après le mélange avec l'eau), les pâtes de ciment CE0 et CE0t sont très fluides du fait de leur rapport E/C élevé (0,55). Un léger raidissement de la pâte intervient cependant une dizaine de minutes après le début du gâchage (Figure 39). Plus précisément mis en évidence par une mesure de couple sur une pale maintenue en rotation à vitesse constante dans la pâte (Annexe B), ce raidissement augmente logiquement quand le rapport E/C diminue, mais n'est pas décalé dans le temps.

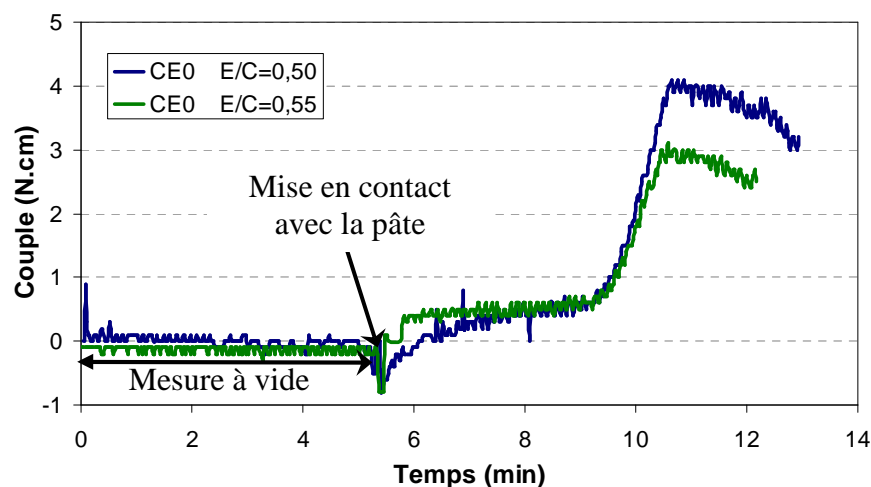


Figure 39 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâte CE0 pour des rapports E/C de 0,5 et 0,55 ; $t = 0$ min correspond au début du malaxage.

Il pourrait s'expliquer par la précipitation d'un ou plusieurs composés, ou par une brusque agglomération des grains du clinker suite à une modification des charges électrostatiques à leur surface (Jiang 1995). Les diffractogrammes X et les thermogrammes de la pâte de ciment avant et après le raidissement ne diffèrent pas les uns des autres. Une raie de diffraction à $2\theta = 9,1^\circ$ de très faible intensité, déjà visible avant le raidissement (à $t = 5$ min), peut être attribuée à la précipitation d'ettringite (Figure 40.a). Une analyse thermogravimétrique

effectuée à la même échéance confirme qu'une précipitation d'ettringite a lieu dès les premiers instants de l'hydratation (Figure 40.b). La perte de masse centrée sur 74°C correspond en effet à la perte des molécules d'eau contenues dans la structure de l'ettringite (un thermogramme de référence est donnée en Annexe B). Elle s'accompagne d'une seconde perte de masse autour de 241°C caractéristique de la déshydratation d' AH_3 (Annexe B). Ce dernier est indétectable en DRX et donc probablement mal cristallisé ou sous forme de très fins cristaux. La perte de masse globale entre 30 et 600°C, déterminée après arrêt d'hydratation (Chap. II § 3.1.3), est de 1,7 %. Elle correspond à la masse d'eau contenue dans les hydrates de la pâte de ciment. Le clinker est donc déjà significativement hydraté dès l'échéance de 5 min. En l'absence de gypse, les sulfates nécessaires à la formation de l'ettringite proviennent de l'anhydrite présente en très faible quantité dans le clinker (moins de 0,5 %), et/ou de la dissolution d'une petite quantité de mayenite ou de ye'elinite.

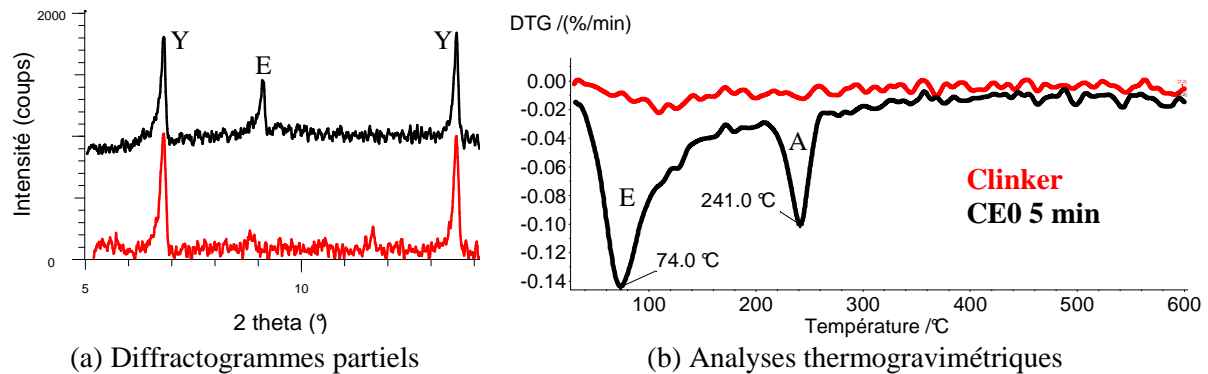


Figure 40 : Comparaison entre une pâte de ciment CEO après 5 minutes d'hydratation et le clinker sulfo-alumineux. DTG = dérivée des courbes d'analyse thermogravimétrique

En résumé, les phénomènes observés lors des premières minutes de l'hydratation sont les suivants :

- la précipitation rapide d'une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 ,
- un raidissement de la pâte de ciment après une dizaine de minutes, qui est probablement la conséquence de ce phénomène de précipitation.

1.2 Déroulement de l'hydratation de 0 à 7 jours

Cette partie est consacrée à l'étude de la phase la plus active de l'hydratation. Deux situations sont distinguées : le cas d'une pâte placée en cure à 20°C (CE0), et celui d'une pâte soumise à un cycle thermique (CE0t).

1.2.1 CE0, pâte de ciment sans gypse placée en cure à 20°C

La pâte de ciment CE0 a été analysée de façon systématique par DRX et par ATG aux échéances de 5 min, 1 h, 5 h, 24 h et 7 j. La vitesse d'hydratation a été suivie en mesurant la température interne de la pâte ainsi que l'évolution de la teneur en ye'elimite (Figure 41) et de la quantité d'eau liée (Figure 42) (détails au Chap. II § 3.1.3).

1.2.1.A Données expérimentales

La principale phase identifiée sur les diffractogrammes (Figure 43) est la ye'elimite. Les raies de diffraction de la pâte et les thermogrammes évoluent très peu entre 5 min et 5 h après le début de l'hydratation. L'ettringite et AH_3 sont alors les seuls hydrates identifiables. Ils ne sont présents qu'en faible quantité à ces échéances (2,9 % d'eau liée à 5 h). Les résultats de l'analyse semi-quantitative de la teneur en ye'elimite résiduelle dans le mélange (Figure 41) confirment que la ye'elimite n'est peu ou pas consommée pendant les 5 premières heures de l'hydratation. Le premier pic de température, enregistré vers 5 h, lors du suivi de la température interne de la pâte de ciment, correspond probablement à la dissolution d'une ou plusieurs phases secondaires du clinker.

La température atteint son maximum entre 13 et 14 h après le début de l'hydratation. Cette hausse de température, qui s'accélère fortement après 8 h, provient de la dissolution rapide du clinker et donc principalement de la dissolution de la ye'elimite. Il ne reste en effet que 17 % de la ye'elimite initiale à 24 h et la quantité d'eau liée a fortement augmenté (26 % à cette échéance). Outre l'ettringite et AH_3 , d'autres hydrates sont aussi identifiés : CAH_{10} , $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ et $C_3A.1/2C\check{C}.1/2CH.H_{11}$. La présence de $C_3A.1/2C\check{S}.1/2CH.H_{12}$ est aussi possible. Ces phases AFm sont susceptibles de former de larges gammes de solutions solides (Pöllmann 1984; Wenda 1984) et peuvent exister avec divers degrés d'hydratation ($C_3A.C\check{S}.H_{12}$ et $C_3A.C\check{S}.H_{14}$ par exemple). Les principales pertes de masse visibles sur les thermogrammes ont été attribuées à l'aide des données de DRX et de la table de références (Tableau 44) donnée en Annexe B :

- vers 77 et 121°C, décomposition de l'ettringite et du CAH_{10} avec une contribution de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,

- vers 189°C, principale perte de masse de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- vers 248 et 269°C, perte de masse principale d'AH₃ avec la contribution de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$.

La perte de masse correspondant à l'hemi-carbonate de calcium hydraté n'est pas clairement visible mais doit se situer entre 121 et 189 °C. Il est important de signaler que les températures des principales pertes de masse du monosulfoaluminate de calcium hydraté sont très étalées : 85, 129, 192 et 292 °C (thermogramme en Annexe B).

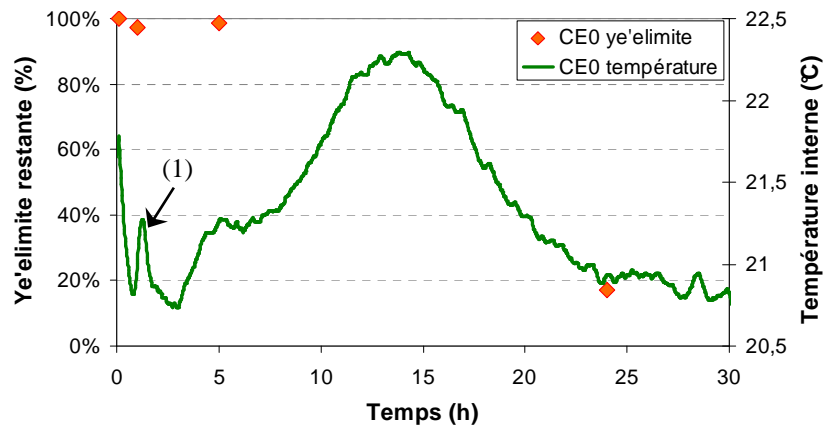


Figure 41 : Evolution de la proportion de ye'elinite et de la température interne dans une pâte de ciment CEO pendant les 30 premières heures de l'hydratation, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.

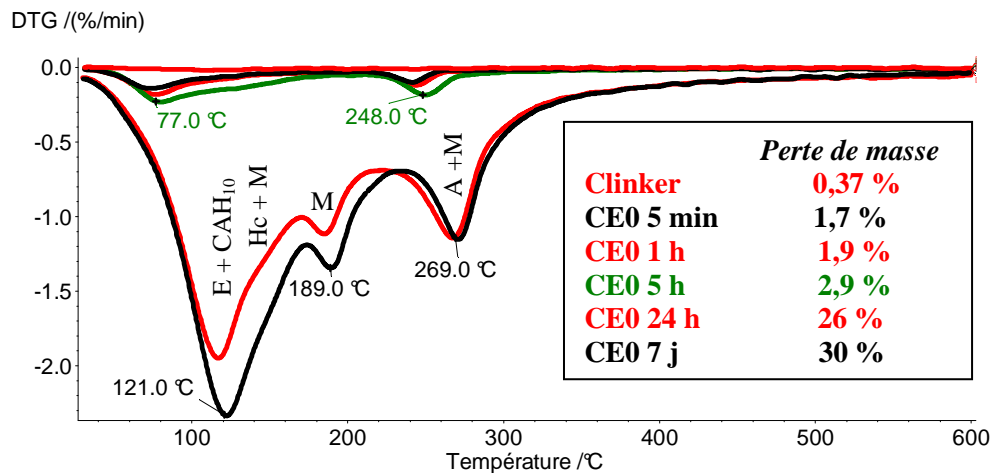


Figure 42 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CEO, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

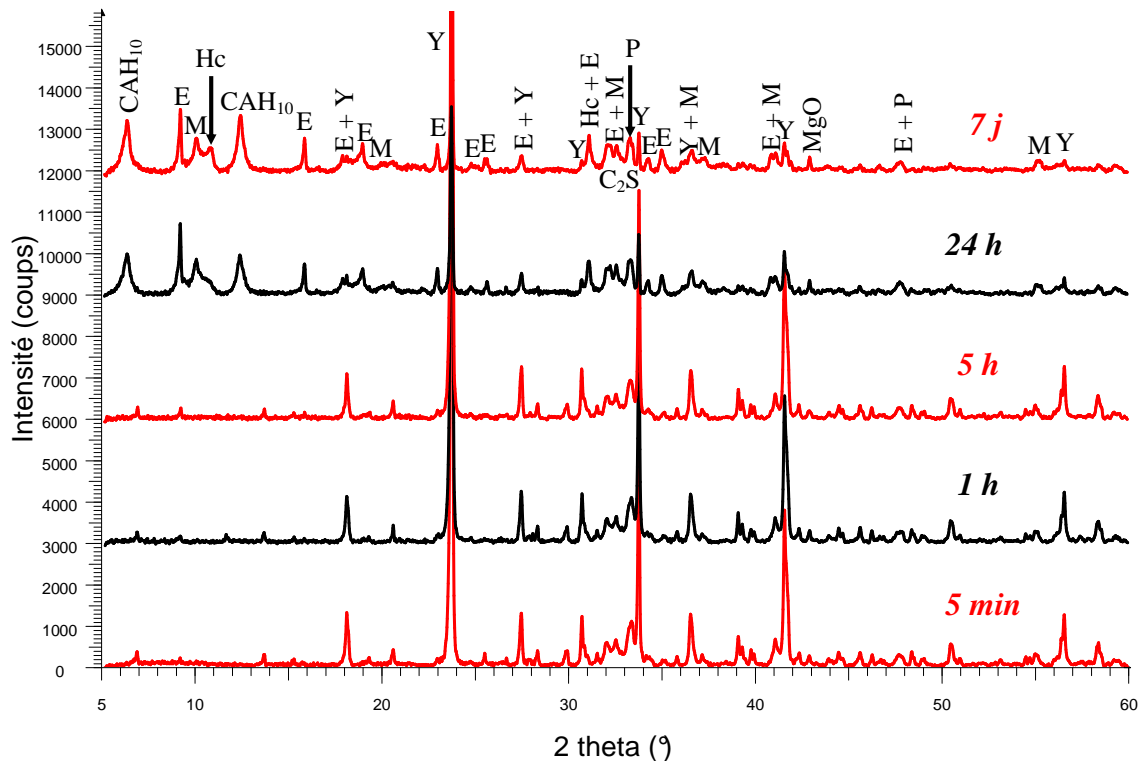


Figure 43 : Diffractogrammes de la pâte ciment CEO, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

Entre 1 et 7 j, les variations d'intensité des raies observées en DRX et l'évolution des thermogrammes témoignent d'une formation accrue de CAH_{10} et/ou de $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{C} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{11}$. L'hydratation est toutefois fortement ralentie puisque la teneur en ye'elimite résiduelle atteint encore 9 % à 7 j alors que la fraction d'eau liée passe de 26 à 30 %.

1.2.1.B Interprétation - Discussion

Le déroulement de l'hydratation d'une pâte CEO entre les échéances 0 et 7 j peut être décrit en deux périodes.

- **De 0 à 5 h, début de l'hydratation.**

L'hydratation progresse très lentement. La consommation de ye'elimite reste très faible. Il se forme une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 qui fait probablement suite à la dissolution de l'anhydrite et d'un peu de ye'elimite et/ou de mayenite qui est l'une des phases les plus réactives du clinker (équations bilans (3) et (7), Chap. I § 3.1.1). Entre 3 et 5 h, les données de température et de perte de masse suggèrent que l'une des phases secondaires du clinker réagit. Il pourrait s'agir de la dissolution de la mayenite. Aucun précipité supplémentaire n'est toutefois détecté par DRX à 5 h.

Les travaux de Peysson (§ 3.3.1), qui font état de l'absence de phases hydratées en quantité significative 6 h après le début de l'hydratation, vont dans le même sens que nos observations.

▪ **Entre 5 h et 7 j, accélération et ralentissement de l'hydratation.**

Après 5 h, l'hydratation de la pâte CE0 s'accélère pour former un mélange d'ettringite, d'AH₃, de phases AFm et de CAH₁₀. L'assemblage minéralogique est dépendant de la présence des phases secondaires. En effet, lors de l'hydratation de ye'elinite pure, la pâte obtenue (notée YE0, voir Annexe A) possède un assemblage minéralogique qui diffère de celui de la pâte CE0 par l'absence de CAH₁₀ (Figure 44).

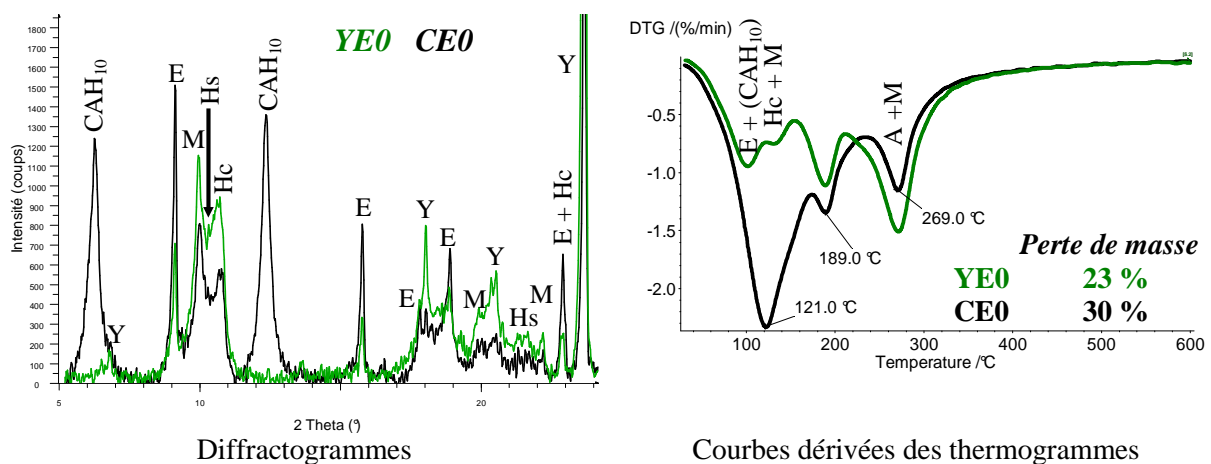


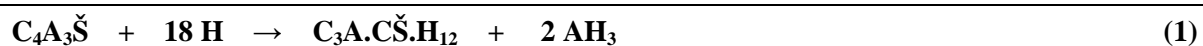
Figure 44 : Comparaison entre CE0 et YE0 à l'échéance de 7 j.

La précipitation de CAH₁₀ est donc liée à la présence d'une des phases secondaires du clinker. La mayenite, très réactive (Chap. I § 3.1.1), est la candidate la plus vraisemblable. Selon Edmonds (**Edmonds** 1988), qui a hydraté de la mayenite pure, les produits formés à 4°C sont CAH₁₀ et C₂AH₈. A 20°C, seule cette dernière phase est observée. Dans la pâte CE0, la présence unique de CAH₁₀ peut donc paraître donc surprenante, mais il faut considérer la compétition entre ettringite et C₂AH₈. Le domaine de sursaturation maximale de l'ettringite étant devant celui de C₂AH₈, l'ettringite se forme dès le début au dépend de C₂AH₈, lequel ne précipite pas. Cela pourrait conduire à un rééquilibrage sous forme de CAH₁₀ avec la matière restante.

D'autre part, cette phase est aussi observée par Peysson lors de l'hydratation à température ambiante d'un clinker sulfo-alumineux (**Peysson** 2005a). Andac et Glasser (**Andac** 1999) ne l'ont pas mise en évidence (§ 3.3.1) mais détectent par contre de la strätlingite (C₂ASH₈) après 3 à 7 j d'hydratation. Un degré d'avancement de l'hydratation du ciment plus important, notamment de la bélite, pourrait expliquer ce résultat. La strätlingite

peut se former suite à la dissolution partielle d'aluminates de calcium et de C-S-H selon l'équation-bilan (17) (Chap. I § 3.1.1).

Si l'hypothèse sur l'hydratation de la mayenite est juste, alors la ye'elinite s'hydraterait de façon similaire dans les pâtes CE0 et YE0 pour former un mélange de phases AFm, d'ettringite et d'AH₃. L'hydratation totale de la ye'elinite devrait théoriquement conduire, en l'absence de gypse, à la seule formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté selon l'équation-bilan (1).



Comment expliquer la formation d'ettringite dans ces conditions ? Sa présence est assez logique, compte-tenu que quelques micromoles de sulfates sont suffisantes pour permettre sa précipitation (Chap. I § 3.2.1). De plus, cette phase peut être partiellement substitué par des ions OH⁻ (**Pöllmann** 1990) et la faible température atteinte par la pâte (moins de 23°C) combinée à l'absence d'alcalins dans le mélange contribuent à favoriser sa précipitation. La présence d'ettringite associée au monosulfoaluminate de calcium hydraté a d'ailleurs déjà été observée par plusieurs auteurs lors de l'hydratation en l'absence de gypse d'un clinker riche en ye'elinite (§ 3.3.1).

Par ailleurs, selon les résultats de Matschei et al (**Matschei** 2007), la présence d'ettringite est thermodynamiquement justifiée : en l'absence d'hydrogrenat (C₃AH₆), la coprécipitation d'une petite quantité d'ettringite en même temps que la formation de C₃A.C $\check{\text{S}}$.H₁₂ serait en effet énergétiquement favorable.

D'autre part, la formation d'ettringite consommant trois fois plus de sulfates que celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté, le mélange s'appauvrit fortement en sulfates au cours de la formation de cette phase. Il est donc logique d'observer dans le même temps la précipitation de phases AFm qui contiennent peu ou pas de sulfates comme C₃A.½C $\check{\text{S}}$.½CH.H₁₂ et C₃A.½C $\check{\text{C}}$.½CH.H₁₁.

Après 14 h, l'hydratation continue, mais plus lentement, sans évolution minéralogique majeure. Ce changement de régime est attribué, dans le cas des ciments Portland, à une coalescence des îlots de C-S-H en croissance à la surface des grains (**Garrault-Gauffinet** 1998). Ces hydrates finissent par recouvrir en totalité les grains et la vitesse d'hydratation devient alors contrôlée par la diffusion des réactifs à travers la couche d'hydrates. Cette explication reste applicable au cas des ciments sulfo-alumineux (Chap. I § 4.1.1), à la nature des hydrates près.

La consommation de la ye'elinite se poursuit, mais les données ATG et DRX montrent qu'il se forme principalement du CAH_{10} et du $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{C} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{11}$. L'évaluation de la quantité de bélite consommée pendant cette période est difficile car ses principales raies de diffraction des rayons X sont superposées aux raies secondaires de $C_3A \cdot C\check{S} \cdot H_{12}$. Toutefois, compte tenu de la faible réactivité initiale de la bélite, la présence d'hydrates silicatés en quantité significative est improbable. Andac et Glasser (Andac 1999) ne détectent pas de strätlingite avant l'échéance 3 j et pas de C-S-H avant l'échéance 45 j (Chap. I § 3.3.1).

En résumé, le déroulement de l'hydratation d'une pâte de ciment CE0 entre 0 et 7 j est marquée par :

- une courte période d'inertie thermique d'environ 3 h,
- la précipitation de CAH_{10} , vraisemblablement liée à la présence de mayenite dans le clinker,
- l'hydratation de la ye'elinite en un mélange de phases AFm, d'ettringite et d' AH_3 correspondant à celui obtenu lors de l'hydratation de ye'elinite pure (Figure 45).

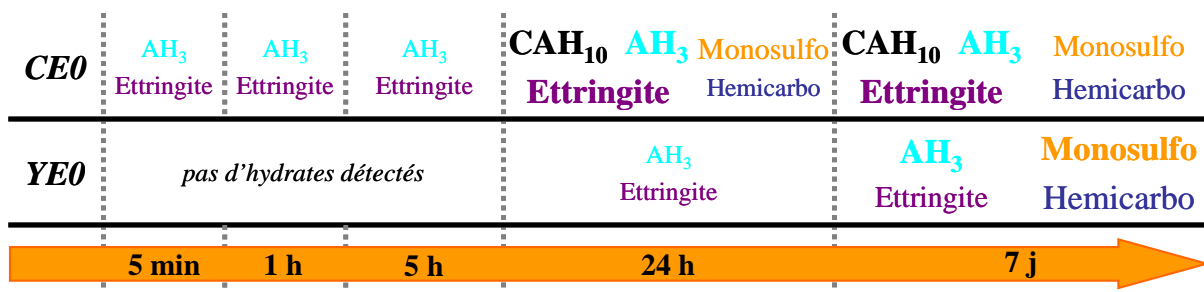


Figure 45 : Evolution de la minéralogie des pâtes CE0 et YE0 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

1.2.2 CE0t, pâte de ciment sans gypse soumise à un cycle thermique

La pâte de ciment CE0t a été analysée par DRX (Figure 46) et par ATG (Figure 47) aux échéances de 5 min, 1 h, 5 h, 7 h, 8 h, 9 h, 10 h, 11 h, 24 h et 7 j. Le suivi de la chaleur cumulée produite durant l'hydratation, de la teneur en ye'elinite résiduelle (Figure 48) et de la quantité d'eau liée (Figure 47) ont permis de suivre le déroulement de l'hydratation.

1.2.2.A Données expérimentales

Entre 5 min et 5 h, les évolutions minéralogiques subies par la pâte de ciment restent faibles. Le thermogramme enregistré à 5 h présente des pertes de masse caractéristiques de la formation d'une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 . La précipitation d'ettringite est également confirmée par DRX. Au terme de cette période, la fraction d'eau liée reste faible (2,1 %). A 5 h, la température du mélange est de 25,8 °C et la quantité de ye'elimate consommée est quasi-nulle.

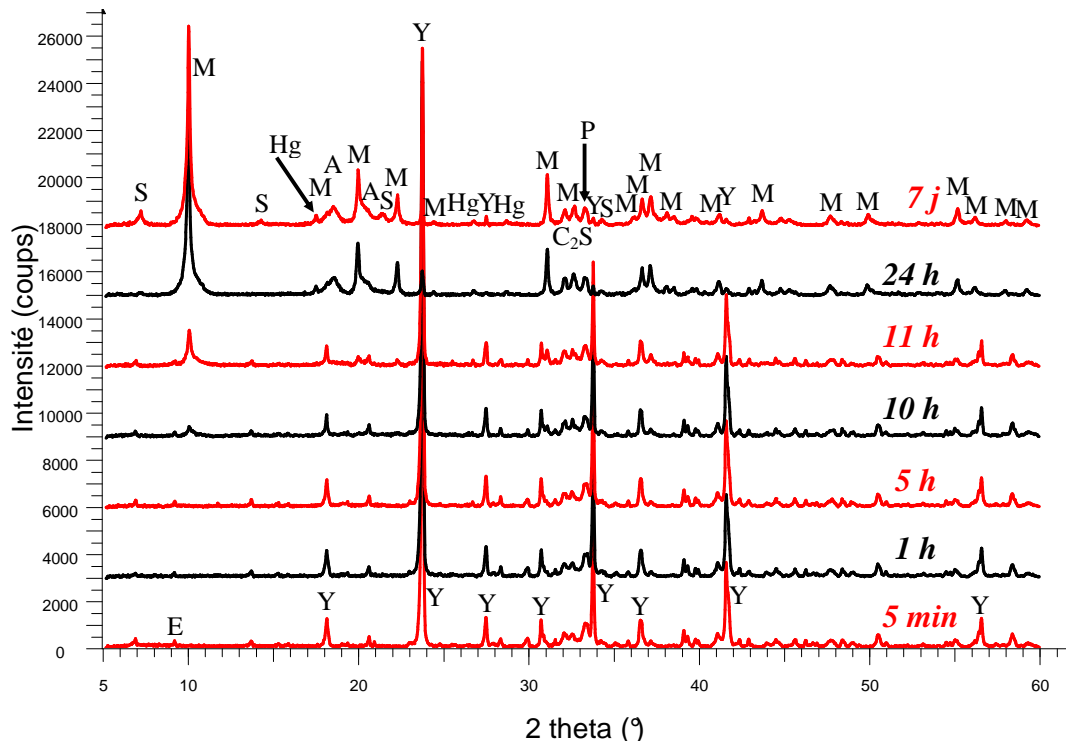


Figure 46 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CE0t, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

Après 5 h l'hydratation s'accélère progressivement. La ye'elimate est rapidement consommée à partir de l'échéance 8 h pour atteindre une fraction résiduelle de 3 % à 24 h. Dans le même temps, la chaleur d'hydratation augmente de plus en plus rapidement, jusqu'à l'atteinte d'un point d'inflexion à l'échéance de 12 h. La température au cœur de la pâte de ciment atteint un maximum de 81°C 14 h après le début du gâchage et reste encore à 47,5°C à 24 h. La précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté est clairement détectée par DRX et ATG à partir de l'échéance 10 h. L'intensité de ses raies de diffraction augmente fortement jusqu'à l'échéance 24 h. Sur cette période, la fraction d'eau liée croît jusqu'à 26 %. De l'hydrogrenat silicaté (C_3ASH_4 d'après les données de DRX, avec éventuellement une substitution Al - Fe) et de l' AH_3 mal cristallisé (de type gibbsite, voir Chap. I § 3.2.4) sont détectés par DRX à l'échéance de 24 h.

Entre 24 h et 7 j, la seule évolution détectée est la précipitation de strätlingite (C_2ASH_8). A cette échéance, la quantité d'eau liée atteint 29 % alors que 98 % de la ye'elimite initiale a été consommée.

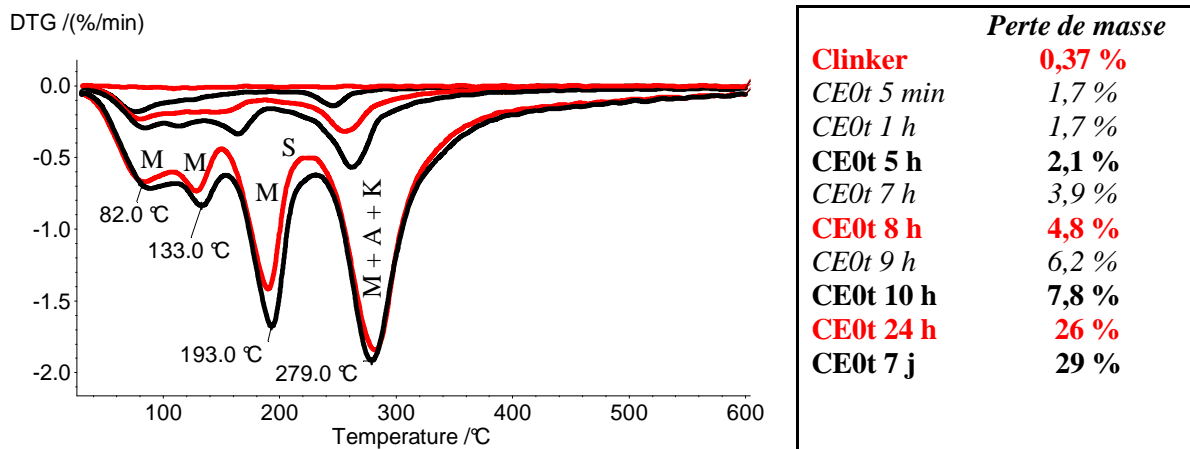


Figure 47 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE0t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

Les thermogrammes de cette pâte de ciment présentent 4 principales pertes de masses :

- vers 82°C : première perte de masse de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ (absent avant 8 h) avec une contribution de l'ettringite (majoritaire avant 8 h),
- vers 133°C : seconde perte de masse de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- vers 193°C : perte de masse principale de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ avec une contribution de C_2ASH_8 à 7 j,
- vers 279°C : décomposition de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ et AH_3 avec une contribution de C_3ASH_4 .

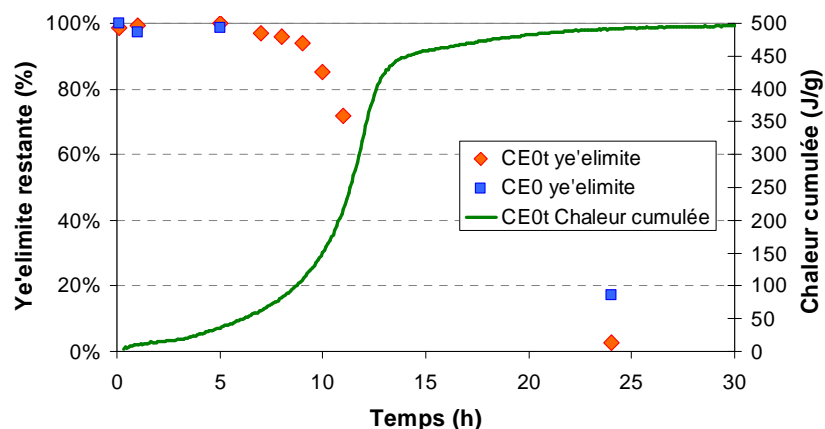


Figure 48 : Evolution de la proportion de ye'elimite et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique dans une pâte de ciment CE0t pendant les 30 premières heures de l'hydratation, 100% correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min.

1.2.2.B Interprétation - Discussion

Les résultats relatifs à la pâte CE0t peuvent être comparés à ceux préalablement obtenus dans le cas de la pâte CE0 afin de préciser l'influence de la cure avec cycle thermique sur le déroulement de l'hydratation du clinker sulfo-alumineux.

▪ **De 0 à 5 h, début de l'hydratation.**

Entre 5 min et 5 h, le déroulement de l'hydratation de CE0t est identique à celui de CE0 : formation d'ettringite et d'AH₃ en petites quantités alors que la ye'elinite ne réagit quasiment pas. Ce résultat s'explique par le faible écart de température qui existe entre les deux pâtes à l'échéance de 5 h. La température atteinte par CE0 est en effet d'environ 21°C contre moins de 26 °C pour la pâte de ciment soumise à un cycle thermique.

▪ **Entre 5 h et 7 j, accélération puis ralentissement de l'hydratation.**

Durant cette phase, la température interne de la pâte augmente de 26°C à près de 81°C avant de redescendre lentement vers environ 20°C. La température de la pâte excède 50 °C pendant environ 28 h. Après 7 j d'hydratation, l'influence du cycle thermique sur l'hydratation du clinker est bien visible. Les principales différences sont observées au niveau de la nature des hydrates formés et de l'avancement de l'hydratation.

– **Influence du cycle thermique sur la nature des hydrates formés**

A 7 j, la minéralogie des pâtes de ciment CE0t et CE0 est très différente (Figure 49). La première est principalement constituée d'un mélange d'AH₃, de monosulfoaluminate de calcium hydraté, d'hydrogrenat silicaté et de strätlingite, la seconde de CAH₁₀, d'ettringite, et de phases AFm (monosulfoaluminate de calcium hydraté, C₃A.½CŠ.½CH.H₁₁ et C₃A.½CŠ.½CH.H₁₂).

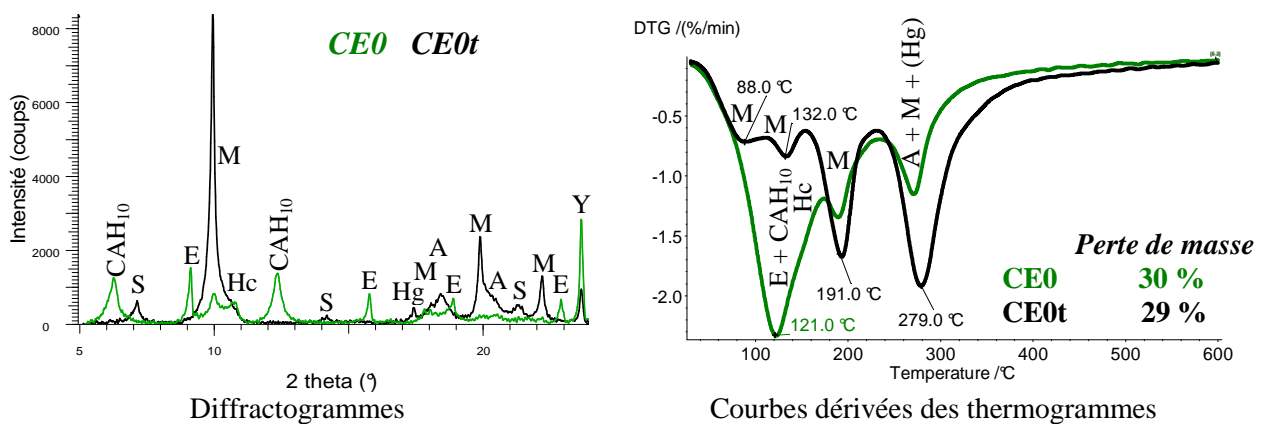
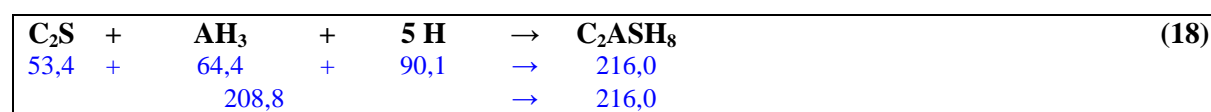


Figure 49 : Comparaison entre CE0t et CE0 à l'échéance de 7 j.

La cure thermique provoque une déstabilisation de l'ettringite formée dans les premiers stades de l'hydratation. Ce résultat est en accord avec les données thermodynamiques relatives à cette phase. Selon Damidot (**Damidot** 1992; 1993a), l'accroissement de la température à 50 °C et au-delà s'accompagne, dans un milieu pauvre en sulfates, d'une dissolution de l'ettringite et d'une précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté. Par ailleurs, les calculs réalisés par Matschei *et al.* ne prédisent la coprécipitation d'une faible quantité d'ettringite avec le monosulfoaluminate de calcium hydraté que si la température reste inférieure à 70°C. La formation d'hemi-carbonate est aussi fortement défavorisée car sa limite de stabilité se situe à $45 \pm 5^\circ\text{C}$ (**Matschei** 2007). La température élevée a donc favorisé l'hydratation de la ye'elimeite en un mélange d' AH_3 et de monosulfoaluminate de calcium hydraté, ce qui correspond à l'équation-bilan (1).

Le CAH_{10} , produit d'hydratation stable à des températures inférieures à 20-25 °C (Chap. I § 3.2.6), est logiquement absent de la pâte ayant subi le cycle thermique. En revanche, la formation d'hydrogrenat silicaté (C_3ASH_4) est observée. La précipitation de cette phase silicatée implique aussi que la bélite se soit partiellement dissoute. Cette phase correspond à de l'hydrogrenat C_3AH_6 dans lequel quatre groupements hydroxyles ont été remplacés par un groupement SiO_4 (**Rojas** 2006). La présence de C-(A)-S-H est aussi envisageable.

Autre changement par rapport à CE0, la strätlingite est observée dans la pâte ayant subi la cure thermique, mais seulement à partir de l'échéance de 7 j. Etant donné l'absence d'aluminate de calcium hydraté comme source d'aluminium (voir Chap. I § 3.1.1), la strätlingite pourrait précipiter à la suite d'une dissolution partielle de C_2S (ou des C-(A)-S-H) et d' AH_3 selon l'équation-bilan (18).



Il est à noter qu'un mélange de strätlingite, d'ettringite et de phases AFm a déjà été identifié par Andac et Glasser (**Andac** 1999) lors de l'hydratation à 20°C d'un clinker sulfo-alumineux (Chap. I § 3.3.1). Cependant, ni la température interne atteinte par la pâte de ciment, ni la composition minéralogique du clinker utilisé par ces auteurs n'étant indiquée, la comparaison avec nos expériences reste difficile.

– *Influence du cycle thermique sur l'avancement de l'hydratation*

A 24 h, l'hydratation de la pâte CE0t semble plus avancée que celle de CE0. La quasi-totalité (97 %) de la ye'elinite a en effet réagi, contre seulement 83 % pour la pâte conservée à 20 °C. Après 7 j, l'écart est plus faible, mais reste significatif : 2 % de ye'elinite restante dans la pâte CE0t contre 9 % en l'absence de cycle thermique. L'hydratation de la ye'elinite est quasiment totale dans le mélange CE0t.

Dans le même temps, la quantité d'eau contenue dans les hydrates est similaire pour les deux pâtes, aussi bien à 24 h qu'à 7 j (environ 30 %). L'hydratation n'est pas stoppée par manque d'eau si l'on suppose une répartition homogène de cette dernière : l'hypothèse d'une conversion totale de l'eau de gâchage en eau liée conduirait en effet à une perte d'eau maximale de 35,5 %. Ce résultat implique donc que les hydrates formés lors de l'hydratation de CE0 contiennent plus d'eau que ceux qui précipitent dans la pâte CE0t. C'est en effet le cas puisque qu'il se forme dans le cas de CE0 des phases riches en eau comme $C_3A \cdot 3\check{C}\check{S} \cdot H_{32}$ et CAH_{10} et dans la pâte CE0t des hydrates en contenant moins comme $C_3A \cdot \check{C}\check{S} \cdot H_{12}$ et C_3ASH_4 . Les pertes de masse observées en ATG ne sont donc pas incohérentes avec un avancement plus grand de l'hydratation de CE0t.

Le cycle thermique, qui simule l'échauffement susceptible d'exister dans une structure massive, influence fortement l'hydratation d'un mélange sans gypse :

- l'hydratation est accélérée et plus avancée à 7 jours,
- la minéralogie est fortement modifiée : l'ettringite, le CAH_{10} et les phases AFm de type $C_3A \cdot \frac{1}{2} \check{C}\check{C} \cdot \frac{1}{2} \check{C}H \cdot H_{11}$ et $C_3A \cdot \frac{1}{2} \check{C}\check{S} \cdot \frac{1}{2} \check{C}H \cdot H_{12}$ ne sont plus observés dans les pâtes ayant subi un échauffement. Les phases hydratées se composent dans ce cas de $C_3A \cdot \check{C}\check{S} \cdot H_{12}$, AH_3 et de phases silicatées (C_3ASH_4 , C_2ASH_8) (Figure 50).

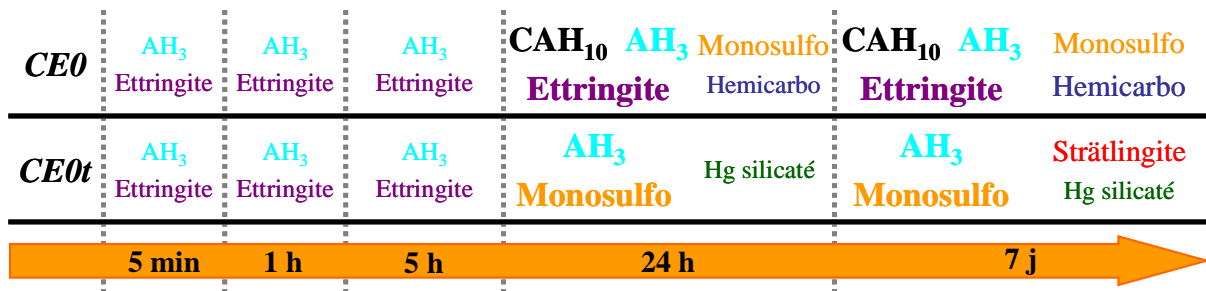


Figure 50 : Evolution de la minéralogie des pâtes CE0 et CE0t au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

1.3 Evolution des matériaux au-delà d'une semaine

Le suivi minéralogique des pâtes de ciment a été poursuivi jusqu'à l'échéance d'un an. Entre 7 et 90 j, les diffractogrammes et les thermogrammes des pâtes de ciment évoluent peu. Par conséquent, seuls les diffractogrammes (Figure 51) et thermogrammes (Figure 52) à l'échéance de 360 j sont représentés dans la suite.

1.3.A Données expérimentales

Les diffractogrammes et les thermogrammes des formulations étudiées montrent une évolution de la minéralogie des pâtes entre 7 et 360 j.

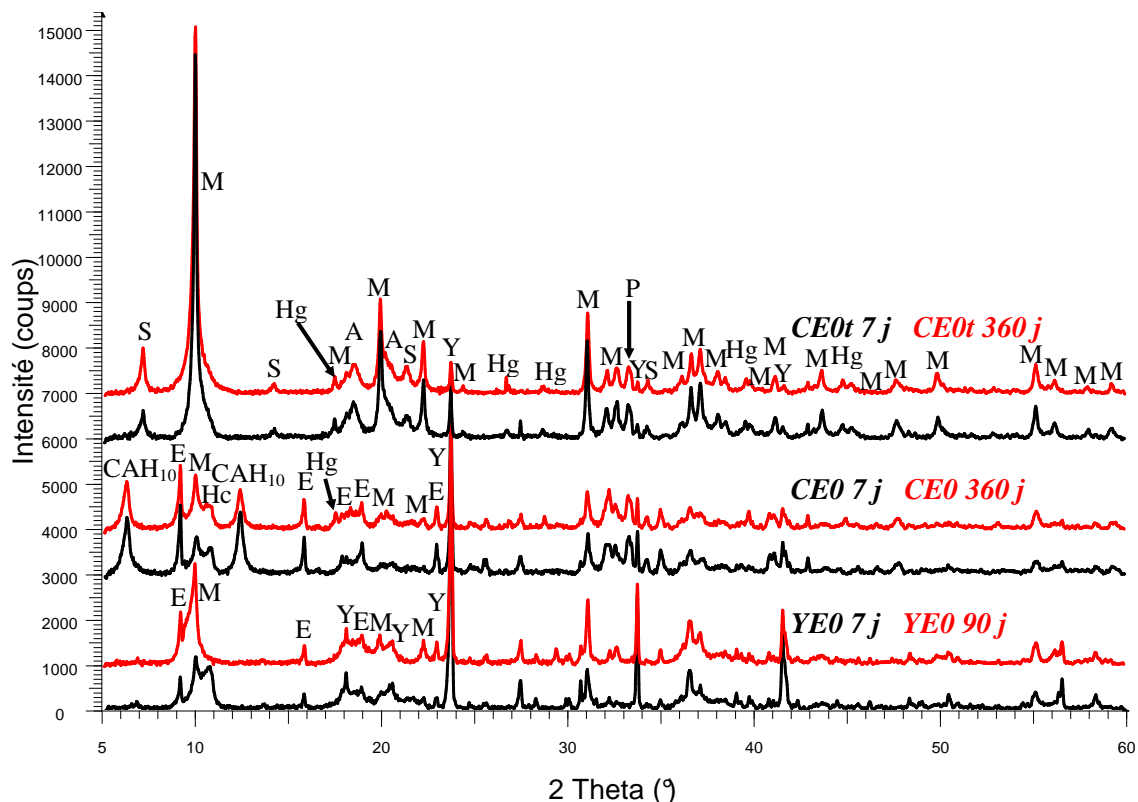


Figure 51 : Diffractogrammes des formulations CE0 et CE0t enregistrés après arrêt d'hydratation aux échéances 7 et 360 j. Les diffractogrammes d'une pâte préparée à partir de ye'elimité (YE0) sont donnés à titre de comparaison aux échéances de 7 j et 90 j.

- Dans le cas de CE0 : les raies de diffractions des phases AFm mixtes ($C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{S} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{11}$ et $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{S} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{12}$) et de CAH_{10} perdent en intensité alors que celles de $C_3A \cdot C\check{S} \cdot H_{12}$ et $C_3A \cdot 3C\check{S} \cdot H_{32}$ sont plus intenses. Il se forme par ailleurs de l'hydrogrenat silicaté. La première perte de masse enregistrée en ATG, qui correspond notamment à la déshydratation de CAH_{10} et $C_3A \cdot 3C\check{S} \cdot H_{32}$, diminue. La troisième perte de masse, correspondant à la déshydratation d' AH_3 , $C_3A \cdot C\check{S} \cdot H_{12}$, et C_3ASH_4 , est par contre plus marquée. On peut remarquer que la pâte YE0 subit

certaines évolutions similaires entre 7 et 90 j : disparition des composés mixtes $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{S} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{11}$ et $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{S} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{12}$, formation accrue de monosulfoaluminate de calcium hydraté (à 12 et 14 molécules d'eau) et d'ettringite.

- Dans le cas de CE0t, la seule évolution significative est l'augmentation de la teneur en strätlingite de la pâte. Elle s'accompagne en ATG d'une diminution de la perte de masse à 270°C, qui correspond notamment à la déshydratation d'AH₃ et C₃ASH₄.

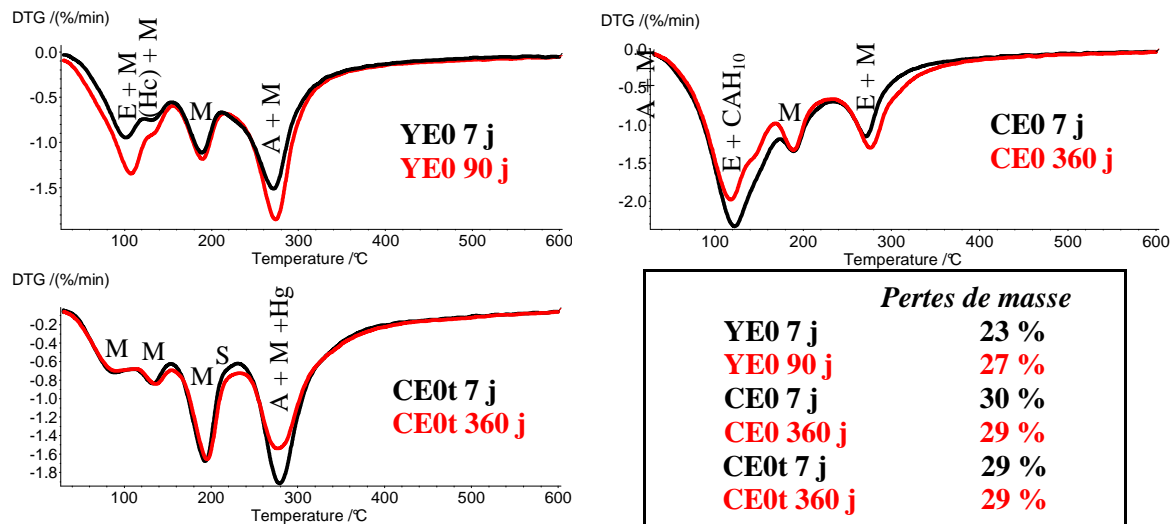


Figure 52 : Analyses thermogravimétriques des formulations YE0, CE0 et CE0t effectuées après arrêt d'hydratation aux échéances 7 et 360 j ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

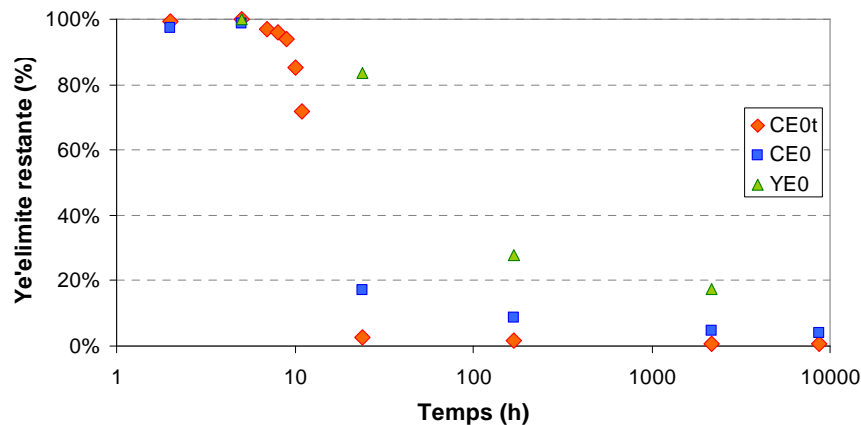


Figure 53 : Evolution de la proportion de ye'elimate dans les formulations YE0, CE0 et CE0t entre 2 h et 360 j, 100 % correspond à la teneur en ye'elimate et en gypse à l'échéance de 5 min.

La quantité de ye'elimate résiduelle diminue faiblement entre 7 et 360 j, la plus grande partie de cette phase étant déjà consommée à 7 j (teneurs en ye'elimate résiduelle respectivement de 9 et 2 % pour CE0 et CE0t à 7 j, contre 4 et 1 % à 360 j). Dans le cas de la pâte YE0, l'hydratation de la ye'elimate est plus lente et se poursuit donc sur une période plus longue (réduction de la fraction résiduelle de ye'elimate de 28% à 7% entre 7 et 90 j).

1.3.B *Interprétation - Discussion*

▪ *Evolution de la minéralogie entre 7 et 360 j*

Même si leur minéralogie est très différente, l'hydratation des pâtes de ciment CE0 et CE0t est déjà très avancée après 7 j de cure. Les évolutions minéralogiques observées entre 7 et 360 j ont deux origines.

- *La poursuite de l'hydratation des phases anhydres* ; il s'agit notamment du reste de ye'elimite et du C₂S. La mayenite, qui est très réactive (Chap. I § 3.1.1), a probablement entièrement réagi. Ce point ne peut cependant pas être vérifié par suite de la superposition des raies de diffraction de la mayenite avec d'autres composés du mélange.
- *La transformation ou la conversion des hydrates déjà formés* : il s'agit par exemple de la conversion des hydrates métastables comme CAH₁₀ en des formes plus stables comme C₃ASH₄ (Chap. I § 3.2.6).

Entre 7 et 360 j, les pâtes CE0t et CE0 évoluent selon des schémas différents :

– *CE0t*

La minéralogie de CE0t présente peu de changement. La quasi-totalité de la ye'elimite a déjà réagi et la quantité d'eau contenue dans les hydrates reste constante (29 %). La principale évolution est la formation de strätlingite. Cela implique l'hydratation progressive de la bélite. L'évolution de la courbe d'ATG suggère que l'aluminium nécessaire à la formation de la strätlingite est apporté par la dissolution partielle de l'AH₃.

– *CE0*

La minéralogie de la pâte CE0 change de façon plus marquée. La quantité d'eau liée reste constante, mais la ye'elimite résiduelle continue à s'hydrater. La teneur en monosulfoaluminate de calcium hydraté augmente tandis que celle en ettringite diminue. Une nouvelle phase est également observée : l'hydrogrenat silicaté, déjà détecté à plus courte échéance dans la pâte CE0t. Sa présence à 360 j indique que la bélite a commencé à s'hydrater. La vitesse de dissolution de cette phase est cependant très lente puisque l'hydrogrenat silicaté n'est pas clairement visible en DRX à l'échéance de 90 j. La formation de cet hydrate est concomitante d'une diminution de la teneur en CAH₁₀, ce qui témoigne d'une lente conversion du CAH₁₀ en C₃ASH₄. En l'absence de silice, la conversion du CAH₁₀ conduit à C₃AH₆ selon les bilans (10) et (11) (Chap. I § 3.1.1) mais, en présence de silice, il peut se former de l'hydrogrenat silicaté. Il existe en effet un domaine de solutions solides

entre C_3AH_6 et C_3AS_3 (Chap. I § 3.2.6). La persistance d'une phase métastable comme le CAH_{10} après 360 j d'hydratation peut paraître étonnante, mais Peysson l'a déjà mise en évidence à cette même échéance (Chap. I § 3.3.1). De plus, la conversion de cette phase est connue pour pouvoir prendre plusieurs années à une température de 20 à 25°C (Chap. I § 3.2.6).

La pâte YE0, qui est exempte de silice, présente nécessairement une évolution différente de celle de CE0 à long terme : dans le mélange YE0, les phases AFm mixtes se transforment, éventuellement en même temps que la ye'elimate restante se dissout, pour donner un mélange de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$, de $C_3A.C\check{S}.H_{14}$ et d'ettringite. La présence de $C_3A.C\check{S}.H_{14}$ pourrait s'expliquer par une humidité relative localement plus importante au sein de la pâte YE0 (due à une porosité plus remplie d'eau) que dans la pâte CE0t.

▪ ***Influence du cycle thermique sur l'état d'équilibre du système***

La pâte de ciment CE0 évolue progressivement vers un assemblage minéralogique constitué de phases plus stables (C_3ASH_4 et $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ notamment). Cette évolution est cependant très lente. Avec le cycle thermique, l'hydratation est presque totale après seulement 7 j d'hydratation et le mélange obtenu ne contient pas de phases métastables comme le CAH_{10} . Une question se pose alors : **l'assemblage minéralogique de la pâte de ciment CE0t est-il encore susceptible d'évoluer ?**

Pour y répondre, nous avons réalisé un essai sur suspension (E/C = 10) afin d'hydrater totalement le clinker. Cette suspension a été maintenue en agitation à 25°C pendant 7 j puis analysée (Figure 54).

D'après son diffractogramme, la fraction solide de la suspension est principalement constituée d'un mélange de monosulfoaluminate de calcium hydraté et de strätlingite. Une petite quantité d'ettringite est aussi identifiée. Les seules phases anhydres encore détectées sont la périclase (MgO) et la pérovskite (CT). La ye'elimate et la mayenite ont été entièrement consommées et c'est probablement aussi le cas de la bélite. La dérivée de la courbe d'ATG présente 6 pertes de masses distinctes qui sont cohérentes avec les observations réalisées par DRX. L'absence de phases anhydres réactives permet donc de considérer l'hydratation comme totale. L'assemblage minéralogique n'est toutefois pas forcément stable.

La fraction d'eau liée atteint 33 %, soit environ 3 % de plus que les valeurs atteintes par les pâtes de ciment CE0 et CE0t après un an d'hydratation. Sur la base de ce résultat, le rapport E/C minimal permettant l'hydratation totale du clinker est de 0,49, valeur qui reste inférieure au rapport e/c utilisé pour préparer les matériaux dans cette étude (E/C = 0,55).

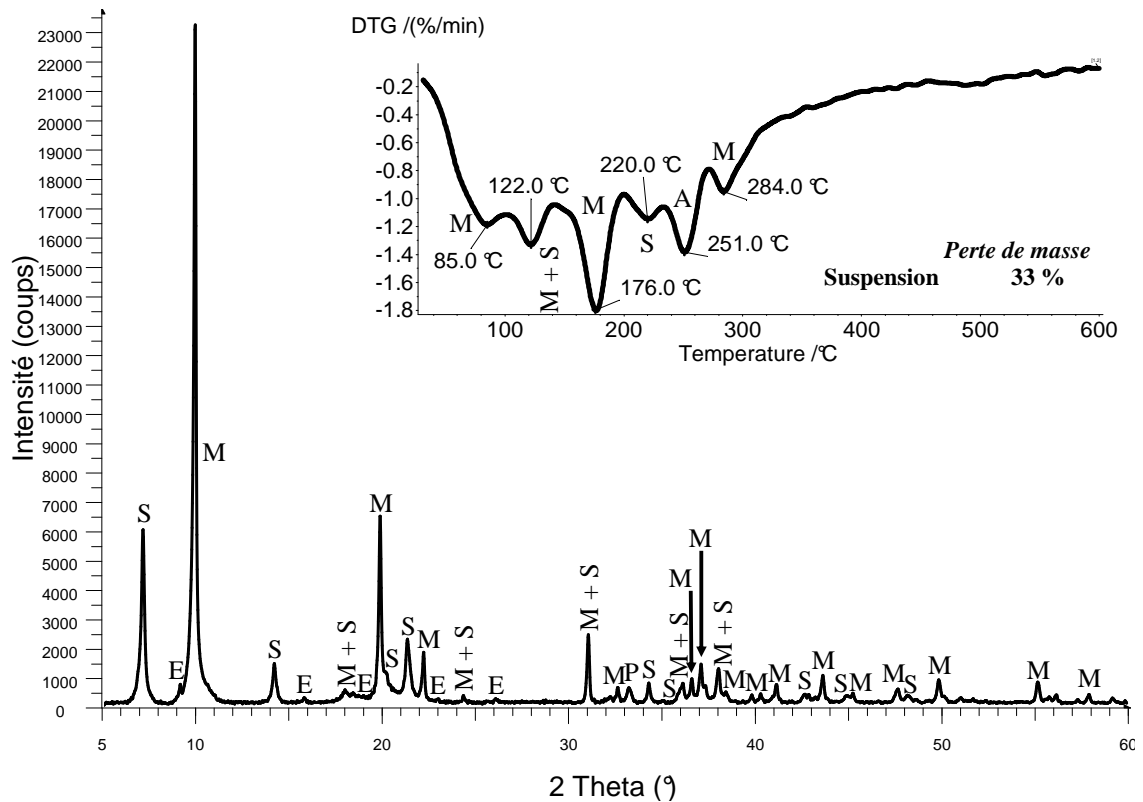


Figure 54 : Diffractogramme et dérivée du thermogramme de la fraction solide d'une suspension de clinker ($E/C = 10$) maintenue sous agitation pendant 7 j à 25°C, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.

Comme dans le cas de CE0t, le principal hydrate formé est le monosulfoaluminate de calcium hydraté. De l'ettringite est également présente en faible quantité, ce qui selon Matschei et al (Matschei 2007), se justifie d'un point de vue thermodynamique (§ 1.2.1). De la strätlingite est aussi observée, mais pas d'hydrogrenat silicaté. Par ailleurs, la quantité de strätlingite formée semble trop importante pour qu'elle provienne seulement de l'hydratation de la mayenite. Cette phase ne représente en effet que 2,3 % molaire du clinker, contre 36,2 % pour la bélite qui est la source de silice. La strätlingite précipite donc aussi probablement après la dissolution de C_2S et d' AH_3 .

Afin de vérifier cette hypothèse et de contrôler la stabilité thermodynamique de ce système, un calcul a été réalisé à l'aide du code CHES (Van Der Lee 2002) : du C_2S est ajouté progressivement à un assemblage minéralogique obtenu par hydratation de la ye'elinite dans l'eau pure (AH_3 gibbsite + $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ + $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$ en très faible quantité, Figure 55).

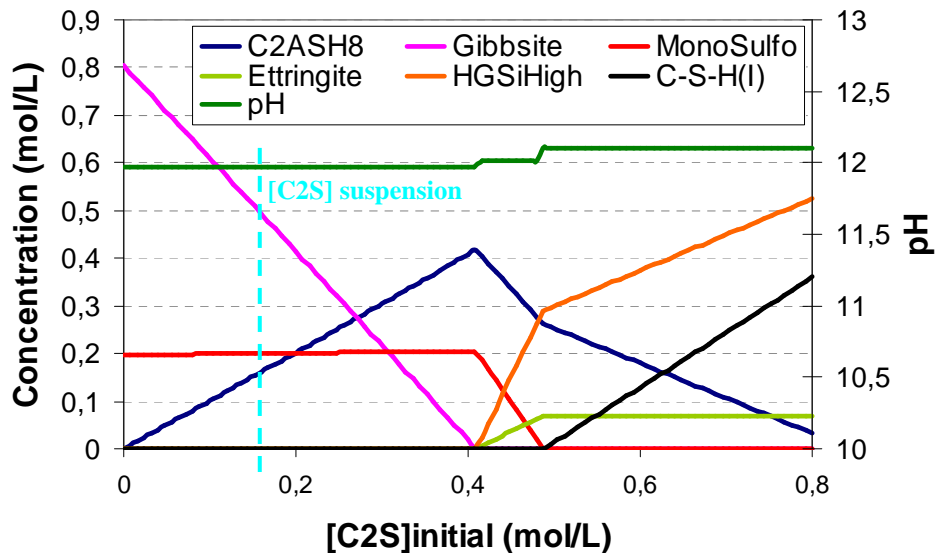


Figure 55 : Hydratation de C_2S dans un système gibbsite + $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ + $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$ obtenu en hydratant de la ye'elinite dans l'eau pure ; données d'entrée : $[ye'elinite] = 0,2 \text{ mol/L}$; calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, $HgSiHigh = \text{hydrogrenat silicaté} = C_3AS_{0,8}H_{4,4}$.

Ce calcul thermodynamique montre que, tant qu'il reste de l' AH_3 dans le système, ou tant que la teneur en C_2S est inférieure à deux fois la concentration initiale de ye'elinite, il y a précipitation de strätlingite suite à la dissolution d' AH_3 et de C_2S . Les autres hydrates ($C_3A.C\check{S}.H_{12}$ et $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$) ne sont pas affectés. Cette prévision est en bon accord avec l'expérience :

- la fraction solide de la suspension, qui contient plus de strätlingite que la pâte CE0t, est appauvrie en AH_3 ,
- le pH de la suspension mesuré expérimentalement (11,95) est lui aussi cohérent avec les données thermodynamiques. L'assemblage minéralogique de la fraction solide de la suspension est à l'équilibre.

La minéralogie de la pâte de ciment CE0t semble donc encore susceptible d'évoluer. Cependant, l'hydrogrenat silicaté étant plus stable que le C_3AH_6 (Matschei 2007), qui lui-même est particulièrement stable (Chap. I § 3.2.6), il semble peu probable que cette phase disparaisse (cela dépend toutefois des évolutions potentielles de la phase aqueuse). D'autre part, le calcul thermodynamique montre que, tout comme les C-(A)-S-H, l'hydrogrenat silicaté ($HgSiHigh$, $C_3AS_{0,8}H_{4,4}$) ne se forme qu'après consommation totale de l' AH_3 . Or, dans la pâte CE0t, l'hydrogrenat silicaté et l' AH_3 sont présents simultanément. Il y a donc probablement des équilibres locaux qui dépendent du type de phase qui s'est hydratée, avec par exemple :

- *au voisinage de la ye'elinite* : $C_3A.C\check{S}.H_{12} + AH_3 + C_3A.3C\check{S}.H_{32}$ en faible quantité,
- *au voisinage de la bélite* : $C_2ASH_8 + C_3AS_{0,8}H_{4,4} + C-(A)-S-H + C_3A.C\check{S}.H_{12}$ ou $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$, ou encore $C_2ASH_8 + C_3A.C\check{S}.H_{12} + AH_3 + C-(A)-S-H$.

En résumé :

- **Quel que soit son historique thermique, un mélange clinker + eau évolue très lentement au-delà de la première semaine d'hydratation.**
- **L'hydratation totale du clinker conduit à la formation d'un mélange stable de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$, C_2ASH_8 , AH_3 et $C_3A.3C\check{S}.H_{32}$. Dans ce cas, la présence de $C-(A)-S-H$ n'est thermodynamiquement pas favorable.**
- **La cure avec cycle thermique, qui simule l'échauffement susceptible d'exister dans une structure massive, accélère l'hydratation (celle-ci est presque totale après seulement 7 jours d'hydratation) et modifie l'évolution minéralogique du matériau.**

2 Hydratation du clinker en présence de gypse

La partie précédente a permis de mieux comprendre l'hydratation du clinker sulfo-alumineux et, en particulier d'évaluer l'influence d'une cure avec cycle thermique. Cette section est consacrée à l'influence de la teneur en gypse d'un ciment sulfo-alumineux sur son hydratation, à 20°C ou lors d'un cycle thermique. Les principaux dosages en gypse étudiés sont 10, 20 et 35 %. Il s'agit des formulations CE1, CE2 et CE3,5, conservées à 20°C, et CE1t, CE2t et CE3,5t qui ont été soumises à une cure avec cycle thermique. Les pâtes de ciment CE0 et CE0t ont servi de références.

2.1 Comportement du liant dans les premières minutes de l'hydratation

Malgré le remplacement d'une fraction du clinker par du gypse de plus faible surface spécifique, les pâtes de ciment avec gypse possèdent une viscosité après malaxage supérieure à celle de la référence préparée avec du clinker seul (Figure 56).

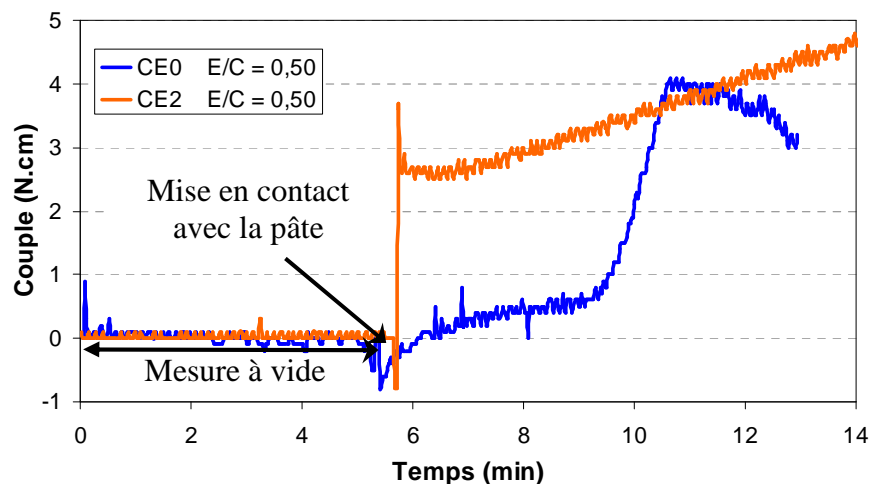


Figure 56 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâtes CE0 et CE2 avec un rapport E/C de 0,5 $t = 0$ min correspond au début du malaxage.

Ce phénomène pourrait être lié à une précipitation immédiate d'ettringite dès la mise en contact du ciment avec l'eau. A l'échéance de 5 min, de l'ettringite est en effet identifiée dans toutes les pâtes par diffraction des rayons X. Le mélange CE0, qui a été analysé à la même échéance, en contenait aussi, mais en quantité plus faible (§ 1.1).

L'analyse ATG de la pâte de ciment CE2 confirme la présence d'ettringite (pic à 74 °C) et montre aussi la présence d'AH₃ (pic à 237 °C). L'ettringite s'est probablement formée après dissolution de la ye'elimite, de la mayenite et du gypse (voir équations bilans 3 et 7). La principale perte de masse du thermogramme correspond à la décomposition du gypse (pic à 139 °C).

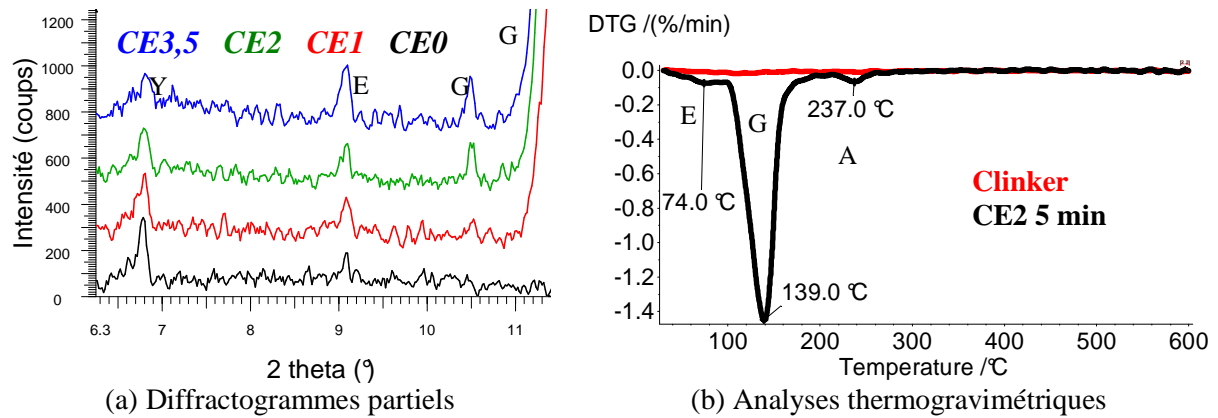


Figure 57 : Comparaison entre des pâtes de ciment avec ou sans gypse après 5 minutes d'hydratation.

En résumé les premières minutes de l'hydratation sont caractérisées par :

- la précipitation très rapide d'une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 ,
- une réactivité supérieure à celle d'une pâte CE0.

2.2 Déroulement de l'hydratation de 0 à 7 jours

Les 7 premiers jours après le gâchage constituent la période où les pâtes de ciment évoluent le plus rapidement. La plus grande partie des données expérimentales présentées dans cette partie proviennent des formulations avec 20 % de gypse. Les autres résultats, dont l'intégralité est disponible en Annexe A, sont seulement résumés. L'influence du gypse et de la cure avec cycle thermique a été déterminée pour toutes les formulations avec gypse.

2.2.1 CE1, CE2, CE3,5, pâtes de ciment avec gypse placées en cure à 20°C

2.2.1.A Données expérimentales

Les pâtes de ciment avec gypse ont fait l'objet d'un suivi par DRX et ATG aux échéances de 5 min, 1 h, 2 h, 5 h, 24 h et 7 j. Les résultats de ces analyses sont présentés pour la formulation CE2 respectivement en Figure 58 et Figure 60. L'analyse semi-quantitative des teneurs en ye'elinite et en gypse ainsi que le relevé de la température interne des pâtes a permis de suivre l'avancement de l'hydratation (Figure 59 pour CE2). L'influence du gypse a été déterminée en comparant ces résultats expérimentaux à ceux obtenus lors de l'étude de la pâte CE0 (§ 1.2.2).

▪ *Cas de CE2*

Aux échéances de 5 min et 2 h, les principales raies de diffraction identifiables sont celles du gypse et de la ye'elinite. Les seuls hydrates ayant précipité sont l'ettringite et l' AH_3 , lequel est identifié par ATG (Figure 60). La proportion d'ettringite n'est que légèrement plus importante à 2 h et la quantité d'eau liée dans les hydrates reste identique entre 1 et 2 h. Il faut noter que la perte de masse entre 30 et 600°C tient compte de celle liée à la déshydratation du gypse (4,1 % à 5 min, entre 110 et 160 °C), et qu'elle n'est donc pas directement représentative de l'avancement de l'hydratation. Cependant, la quantité d'eau contenue dans l'ettringite (32 H) étant très supérieure à celle contenue dans le gypse (2 H), l'impact du gypse sur la perte de masse globale diminue au fur à mesure qu'il est consommé et que la teneur en ettringite du mélange augmente.

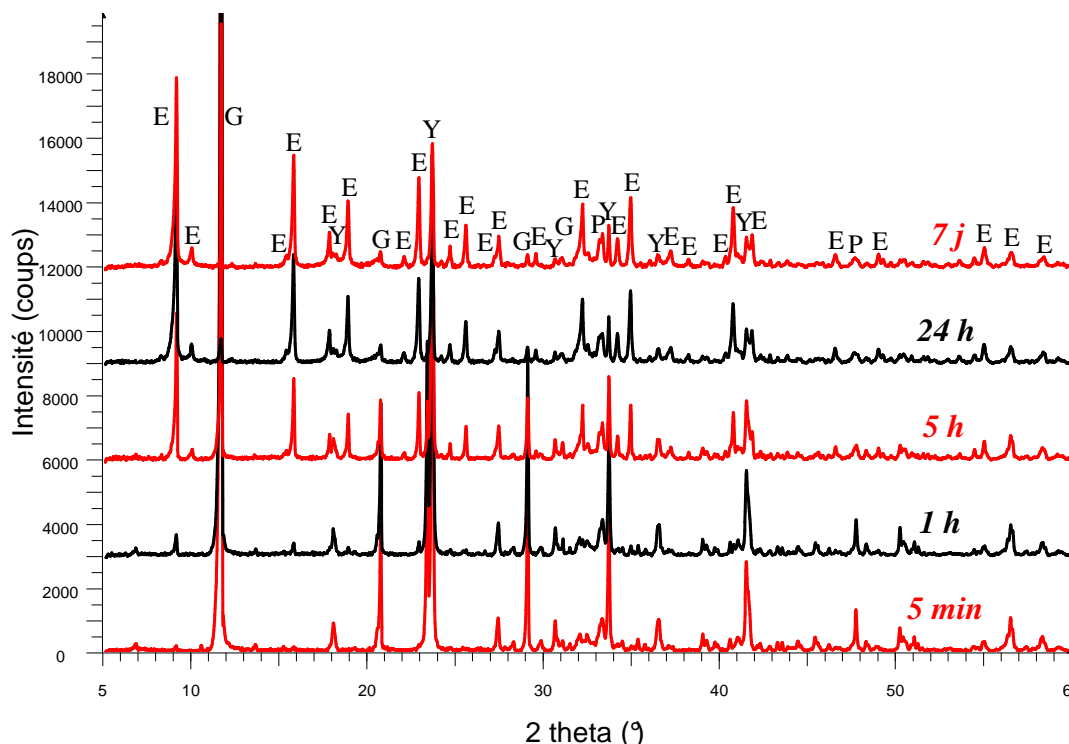


Figure 58 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CE2, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

La Figure 59 montre que la ye'elinite et le gypse se dissolvent dès les premières heures de l'hydratation. Toutefois, les valeurs de la teneur en gypse (mesurées à partir de l'intensité des raies de diffraction, voir Annexe B) doivent être prises avec précaution. L'étude semi-quantitative des diffractogrammes indique en effet que plus de 20 % de gypse est consommé à 2 h, mais les thermogrammes montrent que la proportion de gypse qui a réagi est en réalité très faible. La perte de masse liée au gypse passe ainsi de 4,1 % à 3,9 % entre 5 min et 2 h. Ce résultat est corroboré par la faible augmentation de la teneur en ettringite durant cette période.

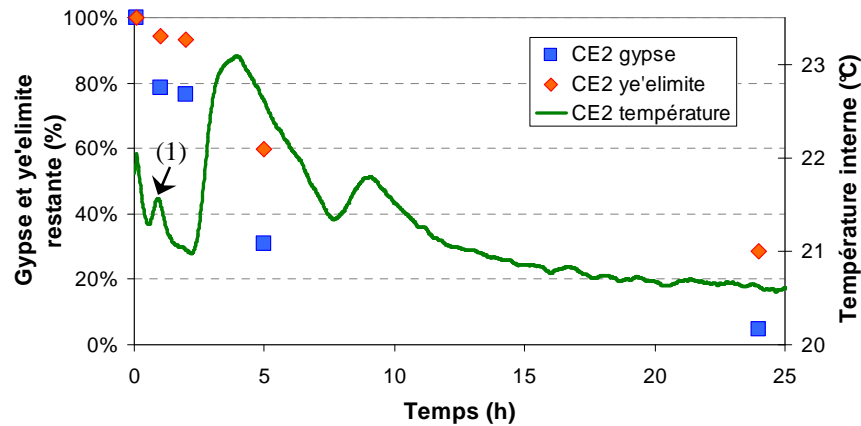


Figure 59 : Evolution de la proportion de ye'elimite, de gypse et de la température interne dans une pâte de ciment CE2 pendant les 25 premières heures de l'hydratation, 100 % correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.

Entre 2 et 4 h, la température de la pâte augmente très rapidement alors que la consommation de ye'elimite et de gypse s'accélère. A 5 h, les quantités d'ettringite et d'AH₃ ont fortement augmenté et plus de 40 % de la ye'elimite, ainsi qu'une part importante du gypse (entre 50 % et 70 %), ont été consommés. La courbe de température montre un deuxième pic, plus modéré, vers 9 h.

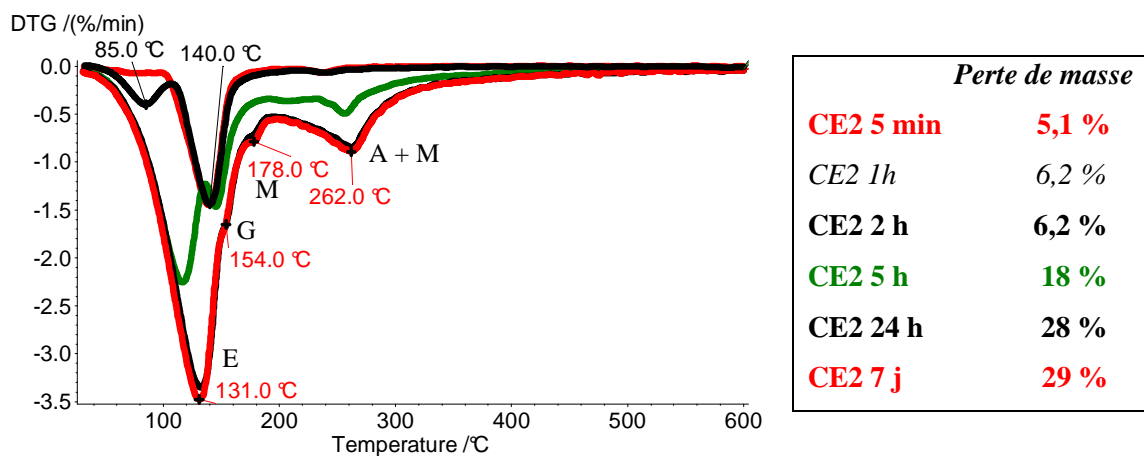


Figure 60 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE2, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

Au-delà de cette échéance, à 24 h et 7 j, la principale évolution des diffractogrammes est la forte diminution de l'intensité des raies de diffraction du gypse dont la proportion se réduit à 5 % d'après les données de DRX. Dans le même temps, les quantités d'ettringite et d'AH₃ augmentent. Cette évolution est bien visible sur les thermogrammes. La teneur en ye'elimite est alors de 29 % à 24 h et de 24 % à 7 j. L'analyse des thermogrammes montre aussi la

présence probable d'une petite quantité de monosulfoaluminate de calcium hydraté, non identifié par DRX :

- vers 85 et 131 °C: décomposition de l'ettringite,
- vers 140 et 154 °C: déshydratation du gypse,
- vers 178 °C : perte de masse principale de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- vers 262 °C : déshydratation d' AH_3 .

▪ **Cas de CE1 et CE3,5**

Le comportement des pâtes CE1 et CE3,5 est similaire à celui de CE2 durant les 5 premières heures de l'hydratation (données Figure 156 à Figure 160 en Annexe A) :

- formation d'une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 entre 5 min et 2 h,
- forte augmentation des teneurs en ettringite et AH_3 à 5 h, dissolution d'environ 40 % de la ye'elinite initialement présente dans le mélange.

A cette échéance, c'est la quantité de gypse résiduelle dans le mélange qui distingue les différentes formulations. Comme pour la pâte CE2, la consommation de gypse dans les premières heures est très surestimée par l'analyse semi-quantitative des diffractogrammes.

- CE1, gypse entièrement consommé (DRX et ATG).
- CE2, entre 50 et 70 % du gypse a réagi (ATG et DRX).
- CE3,5, entre 20 et 40 % du gypse a réagi (ATG et DRX).

A 24 h et 7 j, les pâtes diffèrent du point de vue de leur minéralogie (Tableau 29) :

| <i>Echantillon</i> | <i>Phases principales</i> | <i>Phases minoritaires</i> |
|--------------------|--|---|
| CE1 | AH_3 Ettringite (> CE0) | $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ (DRX + ATG) $C_3A.\frac{1}{2}C\check{C}.\frac{1}{2}CH.H_{11}$ et $C_3A.\frac{1}{2}C\check{S}.\frac{1}{2}CH.H_{12}$ ou solution solide entre plusieurs de ces phases |
| CE2 | AH_3 Ettringite (> CE0 et CE1) | $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ (ATG) Gypse (environ 4 % de la teneur initiale, estimé par DRX) |
| CE3,5 | AH_3 Ettringite (> CE0, CE1 et CE2) | Gypse (environ 15% de la teneur initiale, estimé par DRX) |

Tableau 29 : Minéralogie des pâtes CE1, CE2 et CE3,5 à 24 h et 7 j.

2.2.1.B Interprétation - Discussion

▪ **De 0 à 2 h, début de l'hydratation, inertie thermique**

Cette période d'inertie thermique est plus courte d'une heure que dans le cas d'une pâte sans gypse. Une petite part du gypse et de la mayenite et/ou de la ye'elinite initialement présents sont probablement consommés pour former un mélange d'ettringite et d' AH_3 (voir

équation-bilan 3). Cet assemblage minéralogique correspond à celui qui se forme, mais en quantité plus faible, dans une pâte CE0.

▪ **Entre 2 h et 7 j, accélération puis ralentissement de l'hydratation**

C'est durant cette période que l'influence de la présence de gypse est la plus marquée, aussi bien sur la vitesse de l'hydratation que sur la nature des hydrates formés.

– **Influence du gypse sur la minéralogie**

La nature des phases précipitées dans les pâtes avec gypse évolue peu entre 5 h et 7 j. A cette échéance, l'ettringite et l'AH₃ sont les deux hydrates majoritaires. Les principales différences minéralogiques avec CE0 sont (Figure 61) :

- l'absence de CAH₁₀,
- une quantité faible ou nulle de phases AFm,
- une teneur plus importante en ettringite.

Pour ce qui est des différences entre CE1, CE2 et CE3,5, l'augmentation du dosage en gypse a trois principales conséquences :

- l'augmentation de la quantité d'ettringite précipitée,
- la diminution de la quantité de phases AFm formées,
- l'augmentation de la quantité de gypse résiduel.

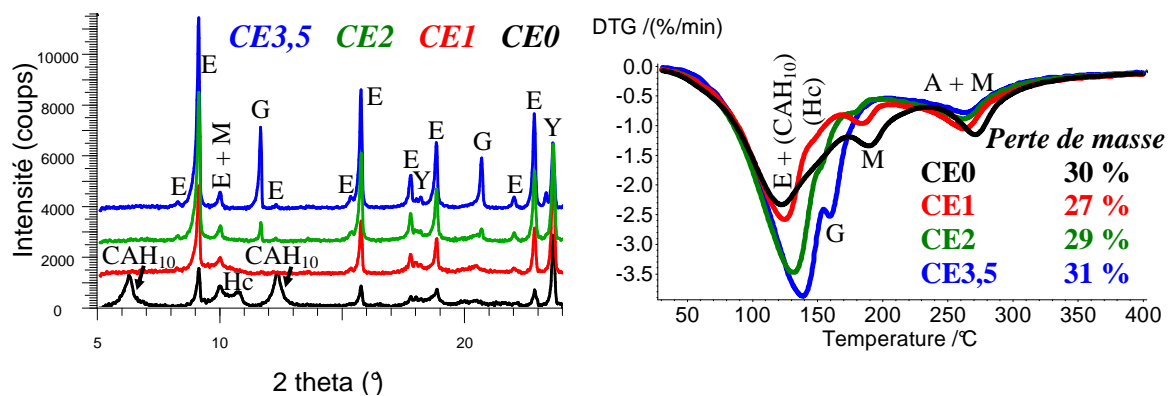


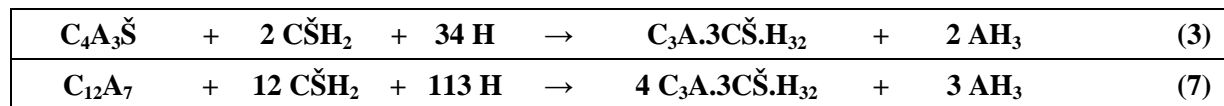
Figure 61 : Comparaison entre CE0, CE1, CE2 et CE3,5 à l'échéance de 7 j

Les conséquences sur la minéralogie d'une augmentation du dosage en gypse sont déjà bien connues et nos résultats sont conformes à ceux de la littérature (Chap. I § 3.1.1 et § 3.3.2) : l'ajout de gypse enrichit fortement le milieu réactionnel en sulfates, ce qui, à température ambiante, favorise l'hydratation de la ye'elinite en ettringite au détriment du monosulfoaluminate de calcium hydraté (Chap. I § 3.2.2). Ainsi, plus la teneur en gypse augmente et plus la quantité d'ettringite formée est importante (Chap. I § 4.2.1). Pour des

dosages élevés, c'est-à-dire voisins de 35 % dans le cas de cette étude, le monosulfoaluminate de calcium hydraté devient indétectable et une partie du gypse ne réagit pas.

– *Influence du gypse sur le déroulement de l'hydratation*

Après 2 h, la température des mélanges avec gypse augmente très rapidement, traduisant la forte accélération de la dissolution de la ye'elinite et du gypse (Figure 59). La mayenite, plus réactive que la ye'elinite (Chap. I § 3.1.1), se dissout probablement aussi très vite. Damidot *et al.* (Damidot 2003) ont en effet montré, que son hydratation se déroule en plusieurs étapes : une petite fraction de la mayenite réagit très vite, puis il y a une période d'induction qui précède l'hydratation de la fraction résiduelle. D'après ces auteurs, cette période d'induction est raccourcie en présence de gypse. Un mélange {ye'elinite + 20 % de gypse} (noté YE2, voir Figure 155 Annexe A) a été préparé afin de vérifier si la présence de mayenite a un impact sur l'assemblage minéralogique obtenu lors de l'hydratation d'une pâte avec gypse. La réponse est négative : l'hydratation de YE2 conduit en effet au même mélange d'hydrates que celui de la pâte CE2 dont le rapport molaire ye'elinite/gypse (0,77) est le plus proche de celui de YE2 (1,1). Comme indiqué dans le chapitre I (§ 3.1.1), en présence de gypse, l'hydratation de la mayenite et de la ye'elinite conduit donc à la précipitation d'un mélange d'ettringite et d'AH₃ selon les équations bilans (3) et (7).



Rappelons qu'en l'absence de gypse, la mayenite ne se dissout entièrement que 3 heures après le début de l'hydratation et que l'accélération de l'hydratation de la ye'elinite n'intervient que 2 h plus tard. La présence de gypse accélère donc fortement les premiers stades de l'hydratation du ciment sulfo-alumineux.

Afin de comparer plus précisément les vitesses réactionnelles en fonction de la teneur en gypse des pâtes, nous avons mesuré le flux thermique dégagé lors de leur hydratation à l'aide d'un microcalorimètre isotherme (Figure 62). Le flux thermique enregistré dans les premières heures de l'hydratation provient principalement de la dissolution de la mayenite et de la ye'elinite. On peut noter que les pics de flux thermique sont légèrement décalés dans le temps par rapport aux mesures effectuées directement sur les pâtes conservées en enceinte climatique à 20°C (Figure 59 et Figure 160 Annexe A). Ce décalage vient du fait que la température de l'isotherme, qui est supérieure de 5°C à celle utilisée pour la conservation des pâtes, accélère légèrement la vitesse d'hydratation.

Par rapport à une pâte CE0, le flux thermique des pâtes avec gypse augmente beaucoup plus rapidement, ce qui confirme que l'hydratation est plus lente en l'absence de gypse. Cela pourrait en partie être expliqué par un plus grand écart à l'équilibre.

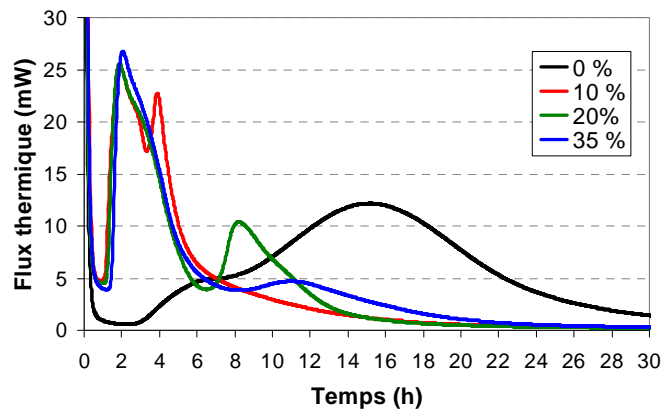


Figure 62 : Influence du dosage en gypse sur le flux thermique dégagé lors de l'hydratation de pâtes de ciment sulfo-alumineux, mesures effectuées en microcalorimétrie isotherme à 25°C.

Si la différence de vitesse d'hydratation entre les pâtes avec et sans gypse est bien visible, qu'en est-il entre les mélanges contenant 10, 20 et 35 % de gypse ?

Les enregistrements du flux thermique dégagé par ces pâtes montrent deux pics distincts. Le premier est lié à la consommation massive de gypse, de ye'elimite et de mayenite décrite précédemment. Le deuxième est beaucoup moins intense et se décale dans le temps avec l'augmentation de la teneur en gypse.

- Pour la pâte CE1, ce deuxième pic se produit vers 5 h alors que tout le gypse a déjà été consommé (voir Figure 160 Annexe A). Au niveau minéralogique, les diffractogrammes et les thermogrammes montrent clairement qu'après 5 h il se forme uniquement un mélange de monosulfoaluminate de calcium hydraté et d'AH₃.
- Pour la pâte CE2, le flux thermique passe par un minimum à l'échéance de 7 h et le maximum du deuxième pic est atteint à 9 h. Les analyses effectuées sur deux pâtes CE2 restées 7 et 24 h dans le calorimètre montrent que ce pic correspond à une poursuite de l'hydratation de la ye'elimite et du gypse. Il se forme un mélange d'ettringite et d'AH₃ mais aussi une petite quantité de C₃A.C \check{S} .H₁₂ (Figure 63).
- Pour la pâte CE3,5, C₃A.C \check{S} .H₁₂ n'est pas détecté, mais sa présence en très faible quantité n'est pas exclue.

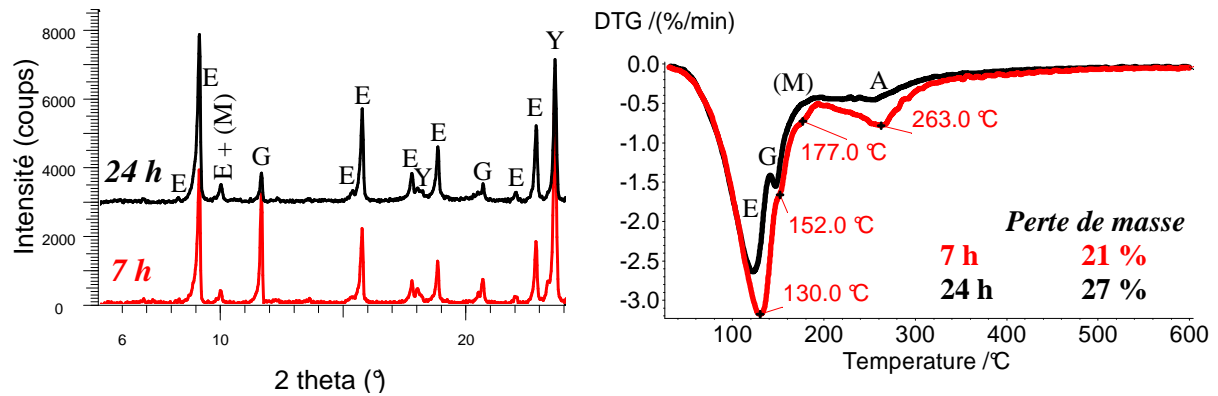
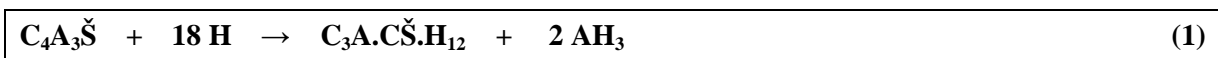


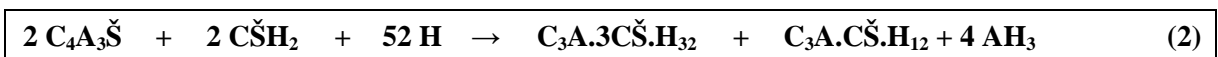
Figure 63 : Minéralogie à 7 et 24 h d'une pâte de ciment CE2 placée en calorimétrie isotherme adiabatique (25°C).

D'après Winnefeld (Winnefeld 2009), il se formerait de l'ettringite jusqu'à ce que le gypse soit quasi-totalement consommé et le deuxième pic serait dû à la reprise de l'hydratation pour former du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Une telle explication a par ailleurs déjà été proposée pour expliquer l'hydratation de C₃A en présence de gypse (Minard 2003). Elle correspond bien au cas de CE1 mais, pour CE2, l'explication de Zhang et Glasser, (Chap. I § 3.3.2) qui ont travaillé sur un ciment avec 22 % de sulfate de calcium et concluent à une poursuite de l'hydratation avec la formation d'un mélange d'ettringite, d'AH₃ et de C₃A.CŠ.H₁₂, convient mieux. Pour ce qui est de CE3,5, la teneur en gypse du mélange est suffisante pour hydrater toute la ye'elinite et la mayenite en ettringite selon les équations bilans (3) et (7). La quantité minimale de gypse requise est en effet de 25 % dans ce cas. La présence de C₃A.CŠ.H₁₂ en quantité significative est donc improbable.

Finalement, il est possible que la reprise de l'hydratation se produise quand suffisamment de gypse a été consommé pour créer localement des zones pauvres en sulfates où la ye'elinite s'hydrate en C₃A.CŠ.H₁₂ et AH₃ selon l'équation-bilan (1).



Cela expliquerait à la fois le décalage dans le temps quand la teneur en gypse augmente, et la formation de C₃A.CŠ.H₁₂ alors qu'il reste du gypse. Dans ce dernier cas, le bilan réactionnel au niveau de l'échantillon entier pourrait correspondre à l'équation (2) qui se produit quand le rapport ye'elinite/gypse devient inférieur à 1/2 (Chap. I § 3.1.1).



Le flux thermique tend ultérieurement vers 0 alors que l'hydratation se poursuit à un rythme beaucoup plus lent.

– **Influence du gypse sur l'avancement de l'hydratation**

Après 5 h d'hydratation, 40 % de la ye'elinite initiale a déjà réagi dans les mélanges avec gypse alors qu'elle commence juste à s'hydrater dans le cas de CE0 (Tableau 30). A cette échéance l'hydratation des mélanges avec gypse est donc nettement plus avancée que celle d'une pâte CE0. La quantité d'eau liée, très faible en l'absence de gypse, le montre aussi.

La situation est cependant bien différente 7 j après le début de l'hydratation. Le Tableau 30 montre que la quantité de ye'elinite consommée à cette échéance est beaucoup plus grande dans le cas de CE0 que dans celui des pâtes contenant du gypse. D'autre part, les pertes de masse entre 30 et 600°C sont similaires pour les 4 formulations alors même que les pâtes avec gypse contiennent principalement de l'ettringite, beaucoup plus riche en eau que le monosulfoaluminate de calcium hydraté. La comparaison avec les quantités maximales de ye'elinite consommable et d'eau liée montre que l'avancement de l'hydratation n'a été limité ni par le manque d'eau, ni par le manque de ye'elinite. L'ajout de gypse limite donc fortement le degré d'hydratation à 7 j des ciments sulfo-alumineux étudiés. D'après le Tableau 30, l'avancement réactionnel est d'autant plus limité que le dosage en gypse du ciment, et donc que la quantité d'ettringite produite, augmentent.

Cet effet avait déjà été suspecté pour une teneur en gypse supérieure (40 %) par Peysson (Peysson 2005a). Liu et al (Liu 1998), qui ont étudié l'effet d'un ajout de gypse sur le ralentissement de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux alitique, expliquent ce phénomène par la formation très rapide d'une couche d'ettringite compacte autour des grains de clinker. Le passage de l'hydratation en régime diffusionnel se ferait donc très tôt, ralentissant la vitesse réactionnelle. Dans le cas d'une pâte CE0, l'hydratation progresse plus lentement et conduit à la formation d'un mélange de divers hydrates : ettringite, diverses phases AFm et AH₃. Dans ce cas, la formation autour des grains de clinker d'une couche non homogène et plus poreuse, constituée d'hydrates de morphologies variées, pourrait expliquer que le passage en régime diffusionnel se fasse plus tard que dans les pâtes avec gypse. Le mode de croissance des hydrates est aussi important : s'il a lieu de préférence tangentiellement aux grains, on passe plus vite en régime diffusionnel que s'il se fait perpendiculairement aux grains comme ceci a été démontré pour les C-S-H (Garrault-Gauffinet 1998). Dans ce dernier cas, il faut en effet former une plus grande quantité d'hydrates pour recouvrir tout le grain.

| | Ye'elimité consommée (g/100 g de ciment) | | | Eau liée, perte de masse entre 30 et 600°C (%) | | |
|--------------|---|-----|--------------------|---|-----|--------------------|
| | 5 h | 7 j | max ⁽¹⁾ | 5 h | 7 j | max ⁽²⁾ |
| CE0 | 1 | 63 | 68,5 | 2,9 | 30 | 35,5 |
| CE1 | 24 | 47 | 61,6 | 18 | 27 | 36,9 |
| CE2 | 22 | 41 | 54,8 | 18 | 29 | 38,2 |
| CE3,5 | 18 | 37 | 44,5 | 20 | 31 | 40,2 |

Tableau 30 : Ye'elimité consommée (DRX) et quantité d'eau liée (ATG) en fonction du dosage en gypse à 5 h et 7 j. (1) teneur maximale en ye'elimité dans 100 g de ciment, (2) perte d'eau maximale atteinte si la totalité de l'eau apportée par le gypse et par la solution de gâchage a été consommée.

En résumé :

- Plus la teneur en gypse est importante, plus la quantité d'ettringite formée est grande, au détriment des phases AFm plus pauvres en sulfates et de l' AH_3 (Figure 64).
- L'ettringite se forme tant qu'il reste suffisamment de gypse dans le mélange pour ne pas créer localement des zones appauvries en sulfates. Dans le cas contraire, et même si tout le gypse n'a pas été consommé, il se forme du monosulfoaluminate de calcium hydraté.
- La présence de gypse accélère fortement la vitesse d'hydratation initiale mais limite le degré d'hydratation des pâtes à 7 j par rapport à un mélange sans gypse. Cet effet devient plus marqué quand le dosage en gypse du ciment augmente.

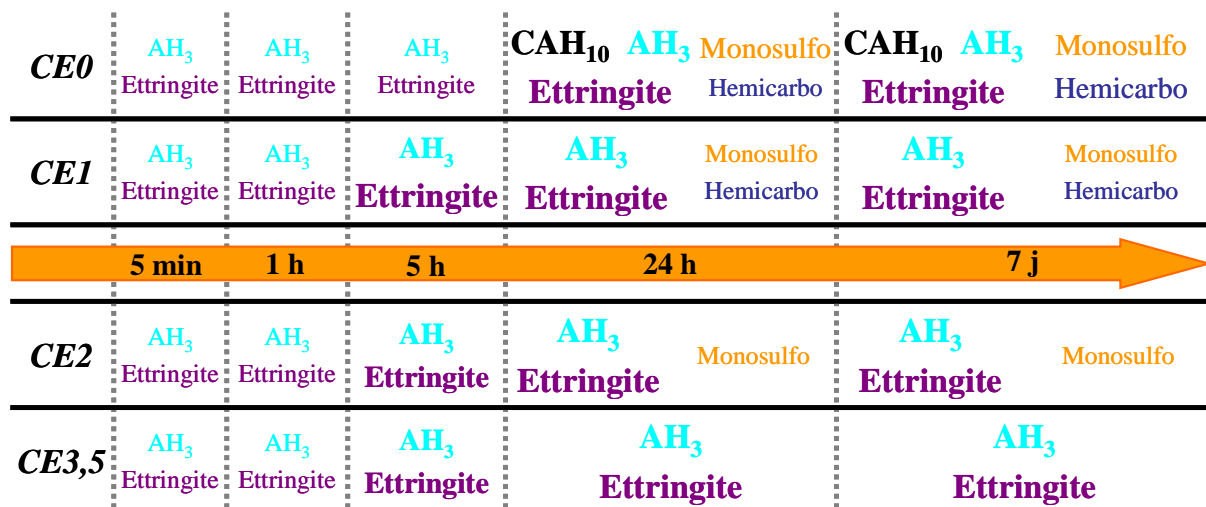


Figure 64 Evolution de la minéralogie des pâtes CE0, CE1, CE2 et CE3,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

2.2.2 CE1t, CE2t et CE3,5t, pâtes de ciment avec gypse soumises à un cycle thermique

Les pâtes avec gypse et cycle thermique ont été analysées par DRX et ATG aux échéances de 5 min, 1 h, 2 h, 5 h, 24 h et 7 j. Les figures 27, 28 et 29 présentent les données recueillies pour la pâte avec 20 % de gypse CE2t. Les résultats correspondant aux formulations avec 10 et 35 % de gypse sont résumés et les figures sont données en Annexe A (Figure 161 à Figure 165).

2.2.2.A Données expérimentales

▪ Cas de CE2t

Les diffractogrammes (Figure 65) et les thermogrammes (Figure 66) montrent que seule une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 précipite durant la première heure. A cette échéance, la température de la pâte est voisine de 27 °C. La consommation de ye'elinite atteint alors environ 3 % et celle de gypse est très limitée. L'analyse semi-quantitative des diffractogrammes donne une valeur erronée (32 %) qui est infirmée par l'analyse ATG : la perte de masse entre 110 et 160°C reste voisine de 4,3 % entre 5 min et 1 h.

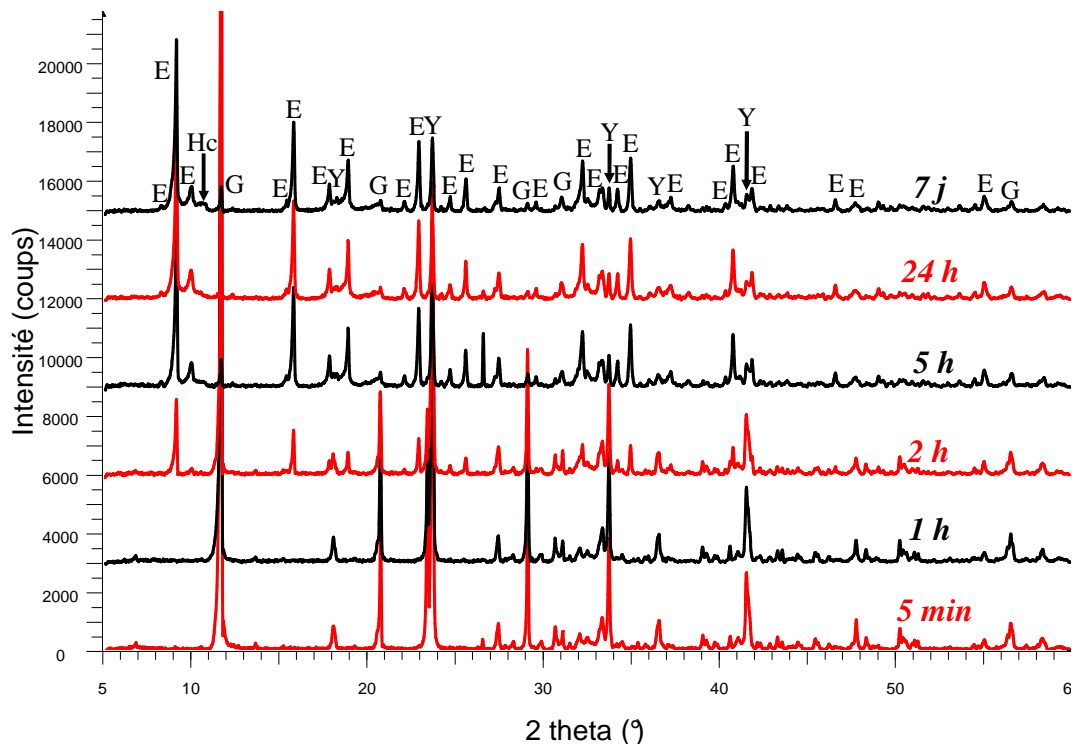


Figure 65 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CE2t, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

Après 1 h, la température de la pâte augmente rapidement pour atteindre un maximum à de 75 °C à 3,8 h. A 5 h, la quasi-totalité du gypse et 79 % de la ye'elinite initialement

présents ont été consommés et la quantité d'ettringite et d' AH_3 précipités augmente fortement.

La présence de monosulfoaluminate de calcium hydraté est alors détectée par ATG :

- vers 85 et 126 °C, perte de masse principale de l'ettringite,
- vers 139 °C, déshydratation du gypse,
- vers 178 °C, perte de masse principale de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- vers 265 °C, décomposition d' AH_3 .

Par la suite, les changements minéralogiques sont mineurs : seule une légère augmentation de la teneur en ettringite est observée alors que la teneur résiduelle en ye'elimite passe de 15 % à 24 h à 13 % après 7 j d'hydratation. La température de la pâte est restée au-dessus de 50 °C pendant presque 22 h et atteint encore 50°C à 24 h.

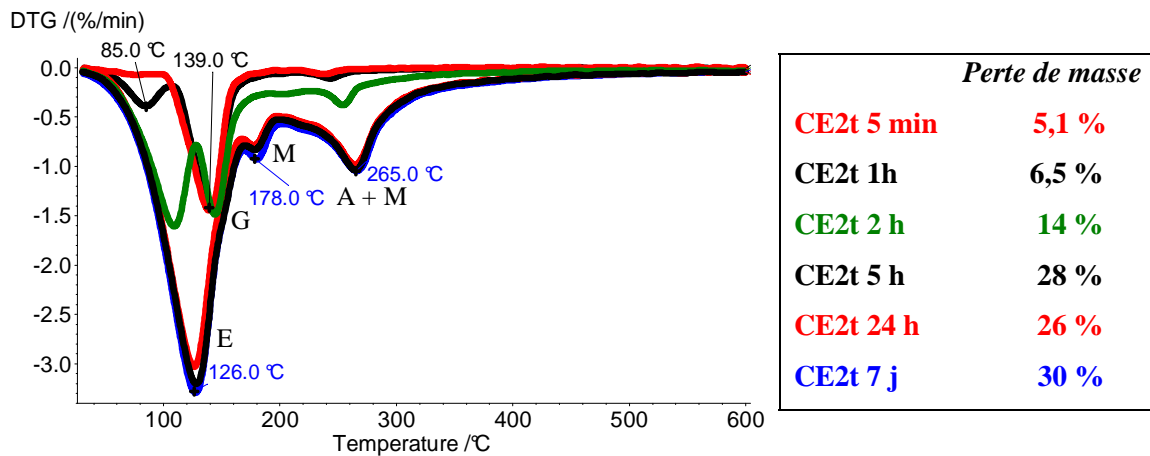


Figure 66 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE2t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

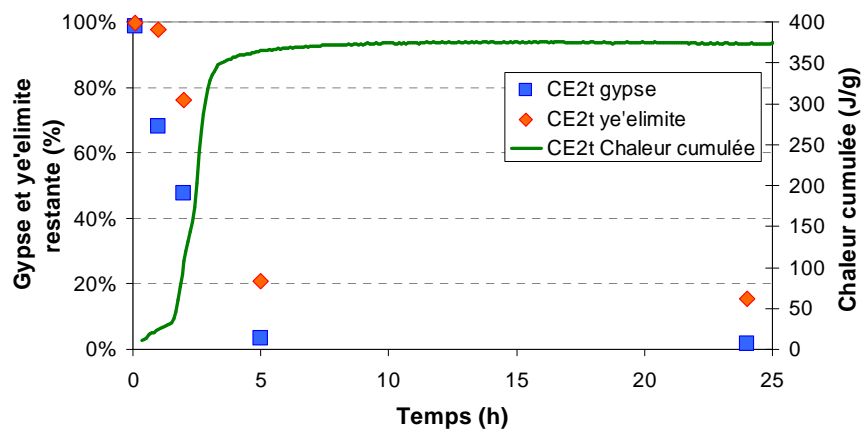


Figure 67 : Evolution de la proportion de ye'elimite, de gypse et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique dans une pâte de ciment CE2t pendant les 25 premières heures de l'hydratation, 100 % correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min.

▪ **Cas de CE1t et CE3,5t**

Durant les 2 premières heures de l'hydratation, le comportement des pâtes CE1t et CE3,5t est similaire à celui de CE2t :

- formation d'une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 entre 5 min et 1 h, qui est légèrement supérieure dans le cas de CE1t à celle de CE2t et CE3,5t, température des pâtes inférieure à 30 °C,
- à 2 h, forte augmentation des teneurs en ettringite et AH_3 , par suite de la consommation d'environ 34 % de la ye'elimeite, température des pâtes CE1t, CE2t et CE3,5t respectivement de 52, 39 et 36 °C.

A partir de 5 h, les mélanges se distinguent par leur minéralogie, leur teneur résiduelle en gypse et la position du point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée (maximum du flux de chaleur) (Tableau 31) :

| Echantillon | Phases principales | Phases minoritaires | $t_{inflexion}$ (h) |
|-------------|---------------------------------------|--|---------------------|
| CE1t | AH_3 Ettringite | $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ (DRX + ATG) $C_3A.\frac{1}{2}C\check{C}.\frac{1}{2}CH.H_{11}$ et $C_3A.\frac{1}{2}C\check{S}.\frac{1}{2}CH.H_{12}$ Plus de gypse à 2 h | 2,0 |
| CE2t | AH_3 Ettringite (> CE1t) | $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ (ATG) Quasiment plus de gypse | 2,6 |
| CE3,5t | AH_3 Ettringite (> CE1t et CE2t) | Gypse (environ 18% de la teneur initiale, estimé par DRX) | 2,8 |

Tableau 31 : Minéralogie des pâtes CE1, CE2 et CE3,5 à 24 h et 7 j.

2.2.2.B Interprétation - Discussion

▪ **De 0 à 1 h, début de l'hydratation**

Entre 0 et 1 h, le déroulement de l'hydratation est quasiment identique à celui des pâtes conservées à température ambiante : il se forme une petite quantité d' AH_3 et d'ettringite. Cette période d'hydratation où la vitesse réactionnelle reste lente est toutefois raccourcie d'une heure par rapport à la cure sans cycle thermique. Cela met en évidence l'accélération de l'hydratation induite par la cure en température.

▪ **De 2 h à 7 j, accélération puis ralentissement de l'hydratation**

– **Influence du gypse sur les pâtes soumises à un cycle thermique**

La question qui se pose est la suivante : **est-ce que le gypse a les mêmes effets sur les pâtes ayant subi un cycle thermique que sur les pâtes CE1, CE2 et CE3,5 ?**

Pour ce qui est de l'**impact sur la minéralogie** (Figure 68), l'augmentation de la teneur en gypse favorise bien la précipitation d'ettringite par rapport aux phases AFm, comme ce qui a précédemment été observé sur les pâtes conservées à 20 °C.

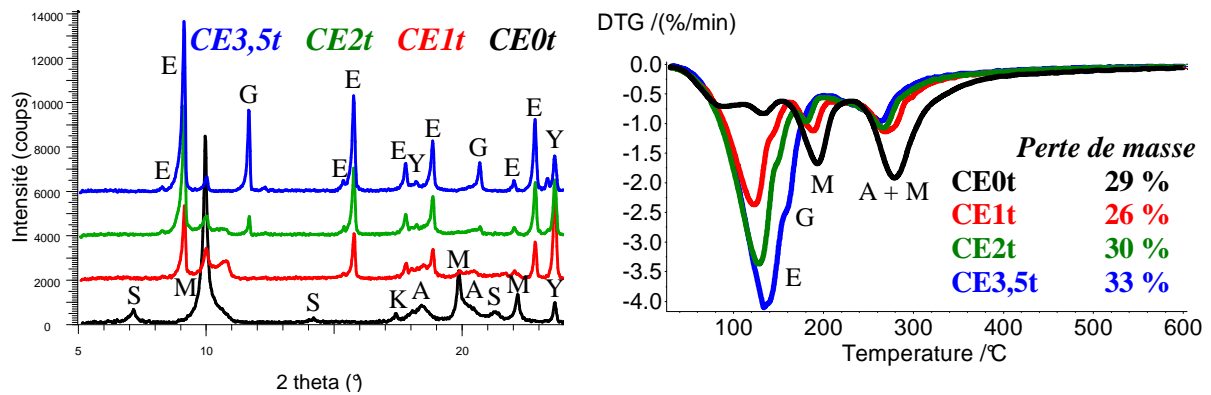


Figure 68 : Comparaison entre CE0t, CE1t, CE2t et CE3,5t à l'échéance de 7 j

La formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté et de phases AFm mixtes ($C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{S} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{11}$ et $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{S} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{12}$) est observée à 5 h dans la pâte CE1t après que tout le gypse a été consommé. Ces phases sont aussi présentes en quantité bien plus faible dans la pâte CE2t alors qu'il reste encore une petite fraction du gypse initialement présent dans le mélange. Dans le cas de CE3,5t, elles ne sont pas identifiées. Ces résultats concordent parfaitement avec les observations réalisées sur les pâtes placées en cure à 20 °C.

L'effet du gypse sur la vitesse et l'avancement réactionnel correspond aussi aux précédentes observations : le suivi de la consommation de ye'elinite (Tableau 32) montre que l'ajout de gypse accélère le début de l'hydratation mais qu'après 7 j, l'avancement réactionnel est limité quand la teneur en gypse du ciment augmente. La comparaison de la chaleur cumulée des différentes formulations, qui montre que la dissolution du clinker est moins avancée en présence de gypse, le confirme. On peut en effet considérer en première approximation que la réaction à l'origine du principal dégagement de chaleur est la même dans tous les cas : il s'agit de la dissolution de la ye'elinite, comme le calcul des rapports CE0t/CEXt pour la quantité de ye'elinite consommée et la chaleur cumulée le montre (Tableau 32). Il faut aussi noter que la dissolution du gypse n'a quasiment pas d'influence sur le dégagement de chaleur (son enthalpie de dissolution est de + 0,75 kJ/mol (Veesler 2008)). D'autre part, un essai effectué dans le cas de CE1t en remplaçant le gypse (10 %) par du sable a permis de s'assurer que la différence de chaleur d'hydratation n'est pas due à un simple effet de dilution du clinker.

| | <i>Ye'elimate consommée (g/100 g de ciment)</i> | | | <i>Chaleur cumulée maximale (J/g)</i> | | <i>Ye'elimate consommée</i> | <i>Chaleur cumulée</i> |
|---------------|---|-----|--------------------|---------------------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|
| | 2 h | 7 j | max ⁽¹⁾ | | | | |
| CE0t | ≈ 0 | 67 | 68,5 | 513 | CE0t/CE1t | 1,31 | 1,37 |
| CE1t | 19 | 51 | 61,6 | 374 | CE0t/CE2t | 1,42 | 1,36 |
| CE2t | 13 | 47 | 54,8 | 376 | CE0t/CE3,5t | 1,63 | 1,42 |
| CE3,5t | 16 | 41 | 44,5 | 361 | | | |

Tableau 32 : *Ye'elimate consommée en fonction du dosage en gypse à 2 h et 7 j (DRX) et chaleur cumulée maximale (calorimétrie semi-adiabatique de Langavant), (1) teneur maximale en ye'elimate dans 100 g de ciment.*

Pour ce qui est de **la vitesse d'hydratation**, l'analyse des diffractogrammes suggère que l'hydratation de la pâte avec 10 % de gypse est légèrement en avance sur les autres. Cependant, les points d'inflexion des courbes de chaleur cumulée restent proches, entre 2 et 2,8 h contre 12,1 h pour CE0t et la température maximale est atteinte entre 3,8 et 4 h pour les 3 formulations avec gypse contre 13,8 h pour CE0t. Cette tendance est également observée pour les pâtes conservées à 20 °C (Figure 62). L'écart par rapport aux pâtes sans gypse est donc particulièrement important (jusqu'à 10 h). Une question se pose : **à partir de quel dosage en gypse l'hydratation est-elle significativement accélérée ?**

Pour y répondre, des essais de calorimétrie semi-adiabatique de Langavant ont été réalisés sur des mortiers contenant 1, 2, 3, 5, 7, 10, 20 et 35 % de gypse (Figure 69, Tableau 33).

| | T_{max} (°C) | Q_{max} (J/g) | t_{Tmax} (h) | t_{infl} (h) | t_{acc} (h) |
|--------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|
| ME0 | 82,8 | 453 | 13,8 | 11,8 | 9,5 |
| ME0,1 | 83,6 | 446 | 11,8 | 10,3 | 7,6 |
| ME0,2 | 82,7 | 450 | 9,5 | 8,0 | 5,3 |
| ME0,3 | 82,7 | 455 | 6,8 | 5,3 | 3,2 |
| ME0,5 | 82,9 | 441 | 5,3 | 3,8 | 2,3 |
| ME0,7 | 79,0 | 408 | 4,7 | 3,0 | 1,7 |
| ME1 | 75,1 | 365 | 3,5 | 2,0 | 1,3 |
| ME2 | 74,9 | 361 | 3,5 | 2,5 | 1,8 |
| ME3,5 | 73,1 | 361 | 4,0 | 2,8 | 2,1 |

Tableau 33 : *Résultats des essais de calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers avec 1 à 35 % de gypse, T_{max} = température maximale, Q_{max} = chaleur cumulée maximale, t_{Tmax} = temps à la température maximale, t_{infl} = temps au point d'inflexion, t_{acc} temps à l'intersection de la tangente à l'origine et de la tangente au point d'inflexion, pouvant caractériser le début de la période d'hydratation accélérée.*

- De 0 à 3 % de gypse, la période d'inertie thermique est fortement réduite. Le flux de chaleur maximal est atteint à 5,3 h avec 3 % de gypse contre 12,2 h en son absence, soit un écart de près de 7 h. La chaleur cumulée maximale reste par contre comparable.

- Entre 3 et 7 % de gypse, le délai avant la phase accélérée de l'hydratation se stabilise (à environ 1,5 h) mais le maximum du flux de chaleur est atteint plus rapidement pour les dosages en gypse plus élevés. D'autre part, la chaleur cumulée maximale diminue quand la teneur en gypse augmente.

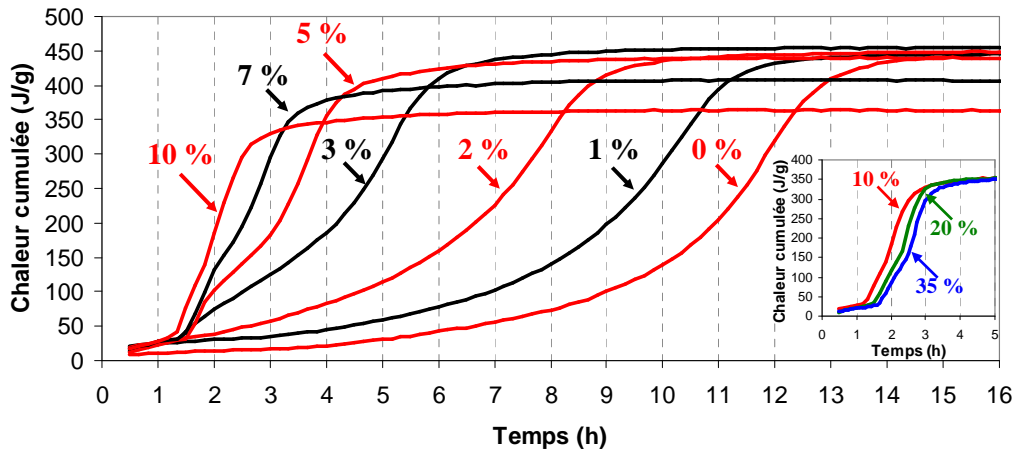


Figure 69 : Chaleur cumulée en fonction de la teneur en gypse, mesurée par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur 1575 g de mortier.

La Figure 69 démontre que l'effet accélérateur du gypse sur la vitesse d'hydratation est significatif même pour un très faible dosage (1 %). Les courbes de chaleur cumulée des mortiers contenant de 3 à 7 % de gypse ont un aspect particulier qui s'explique probablement par le passage d'une formation rapide d'ettringite dans les premières heures à une seconde phase, plus lente, où il se forme du monosulfoaluminate de calcium hydraté après que le gypse ait été entièrement consommé.

Quel que soit le dosage en gypse, l'hydratation des liants, après une phase d'accélération, rentre dans une phase de décélération. **Comment expliquer la réduction de chaleur d'hydratation cumulée observée pour une teneur en gypse supérieure à 5% qui, rappelons-le, ne résulte pas d'un simple effet de dilution du clinker ?** Comme évoqué précédemment dans le cas des matériaux conservés à 20°C, l'ajout de gypse conduirait à un recouvrement plus rapide des grains de clinker par une couche d'hydrates (principalement ettringite et AH_3) qui pourrait être plus dense, soit à cause d'une quantité d'hydrates plus grande, soit à cause d'hydrates ayant une croissance conduisant à un recouvrement plus efficace de la surface des grains de ciment (une croissance tangentielle des hydrates par rapport à la surface pourrait être privilégiée par rapport à une croissance normale).

– **Influence de la température sur l'hydratation**

L'étude des pâtes CE0 et CE0t a montré que la cure avec cycle thermique a deux principaux effets :

- la modification de la minéralogie,
- l'accélération de l'hydratation.

Après 7 j d'hydratation, l'assemblage minéralogique de toutes les pâtes contenant du gypse est assez similaire quel que soit leur historique thermique (Figure 70). Ainsi, l'ettringite et AH_3 sont les principaux hydrates formés par consommation de la ye'elinite et du gypse selon l'équation-bilan (3). Aucune nouvelle phase, comme par exemple de l'hydrogrenat silicaté ou de la strätlingite, ne précipite. Il faut cependant noter que ces phases ne sont pas stables si la teneur en sulfates dépasse 0,2 mmol/L (Chap. I § 3.2.1).

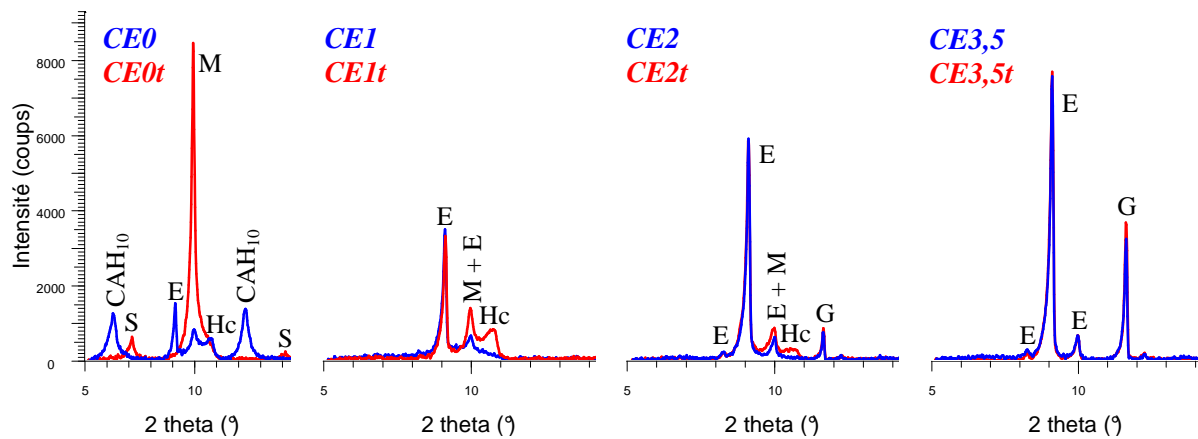


Figure 70 : Diffractogrammes X entre $2\theta = 5^\circ$ et $2\theta = 10^\circ$ de pâtes de ciment âgées de 7 j, préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20°C soit à un cycle thermique.

La cure avec cycle thermique entraîne cependant la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté et de phases AFm mixtes en plus grande quantité que dans les pâtes conservées à 20°C . Ces phases ne sont logiquement pas détectées dans la pâte CE3,5t, puisque tant qu'il reste du gypse, l'ettringite est la seule phase stable. Ainsi, plus la teneur en gypse du ciment est faible et plus l'assemblage minéralogique dépend du type de cure.

Comment expliquer cette situation ?

Deux hypothèses sont possibles :

- l'hydratation des pâtes ayant subi le cycle thermique est plus avancée et la ye'elinite commence à s'hydrater en monosulfoaluminate de calcium hydraté si la quantité de gypse devient trop faible,

- les températures élevées atteintes par la pâte déstabilisent l'ettringite préalablement formée et/ou favorisent la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté,

La première hypothèse peut être étudiée en comparant, en fonction du type de cure, les quantités de ye'elimate consommées lors de l'hydratation. La Figure 71 montre que l'avancement réactionnel est nettement plus important à 2 et 5 h pour les pâtes avec cycle thermique. Cela reste le cas à 7 j (168 h), même si l'écart est moins important. D'autre part, la quasi-totalité du gypse présent dans les mélanges CE1t et CE2t est très rapidement consommée (en respectivement 2 et 5 h). Une hydratation plus avancée conduit donc logiquement à la formation d'une quantité plus importante de monosulfoaluminate de calcium hydraté. **Mais, est-ce que de l'ettringite s'est formée en même temps que le monosulfoaluminate de calcium hydraté?** C'est l'étude de la seconde hypothèse qui permettra d'y répondre.

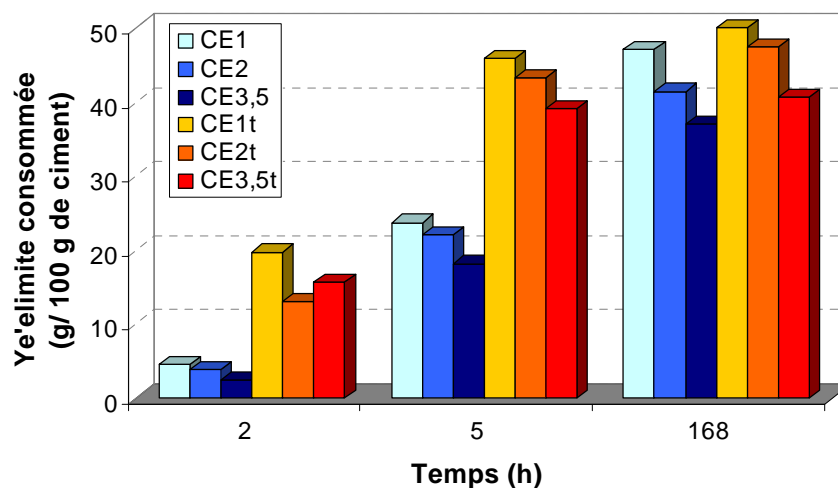


Figure 71 : Consommation de ye'elimate lors de l'hydratation de pâtes de ciment préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C soit à un cycle thermique.

La formation d'ettringite reste possible même quand la teneur en gypse est faible ou nulle (cas de CE0 et YE0). Cependant, le gypse ayant été consommé très tôt, le milieu est appauvri en sulfates alors que la température du mélange est très élevée (74 °C à 5 h). Dans ces conditions, la formation d'ettringite est défavorisée (Chap. I § 3.2.2) et la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté seul selon l'équation-bilan (1) est probable. Les analyses ATG et DRX ne sont toutefois pas assez cohérentes pour pouvoir affirmer qu'il ne se forme pas d'ettringite dans ces conditions ou que l'ettringite déjà formée est déstabilisée.

- Pour CE1t, l'intensité des raies de l'ettringite diminue entre 2 et 5 h, mais la perte de masse liée à l'ettringite augmente. L'augmentation de cette perte de masse peut aussi être liée aux phases AFm mais l'analyse n'est assez précise pour déterminer l'impact de chacun des hydrates.
- Pour CE2t, l'intensité des raies de l'ettringite stagne entre 5 et 24 h, alors que la perte de masse liée à l'ettringite diminue.

A 7 j, l'analyse des thermogrammes indique cependant que la quantité d'ettringite est légèrement inférieure dans les pâtes avec 10 et 20 % de gypse qui ont été soumises à une cure avec cycle thermique (Figure 72).

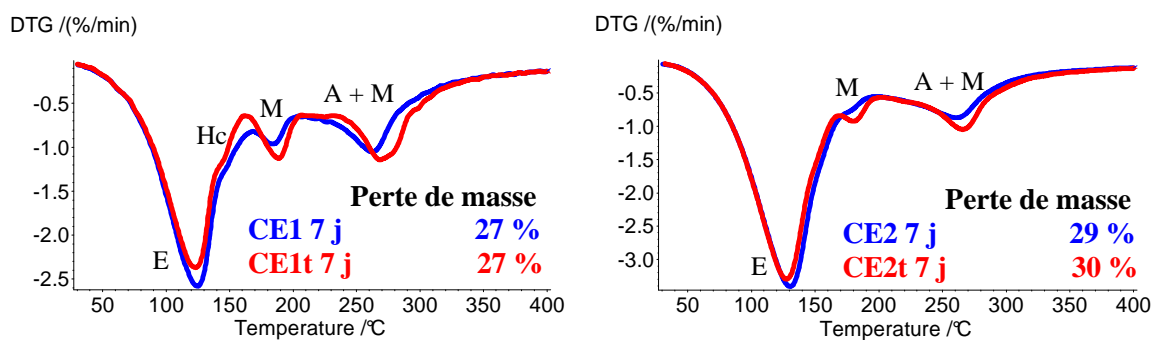


Figure 72 : Thermogrammes de pâtes de ciment âgées de 7 j, préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C soit à un cycle thermique.

La présence de $C_3A \cdot \frac{1}{2} C\check{C} \cdot \frac{1}{2} CH \cdot H_{11}$ dans les pâtes CE1t et CE2t est par contre étonnante puisque, d'après Matschei (Matschei 2007), cette phase n'est pas stable au-delà de $45 \pm 5^\circ C$. Elle ne se forme d'ailleurs pas dans la pâte CE0t alors qu'elle est présente dans la pâte conservée à 20°C (CE0). La stabilité d'une phase ne dépend cependant pas que de sa température, mais aussi de son environnement chimique, lequel est très différent entre CE0t et les pâtes CE1t et CE2t.

Finalement, l'effet de la cure avec cycle thermique sur la formation du monosulfoaluminate de calcium hydraté et de phases AFm mixtes s'explique aussi bien par des conditions thermiques et chimiques (concentration en sulfates) favorables que par un avancement réactionnel plus important.

En résumé :

- La présence de gypse a les mêmes effets sur l'hydratation quel que soit le type cure choisi, et ce malgré les températures élevées atteintes par les pâtes soumises à un cycle thermique (jusqu'à 75°C).
- La présence de gypse réduit la période d'induction (ou de faible flux thermique) et accélère la vitesse d'hydratation dans la phase accélérée ; en revanche, elle induit un passage en régime décéléré pour une plus faible quantité d'hydrates formés, si bien que la chaleur d'hydratation cumulée du liant est abaissée. L'effet accélérateur du gypse est significatif même pour les plus faibles dosages (1 à 3 %) et sa présence limite la chaleur d'hydratation cumulée à partir d'une teneur comprise entre 5 et 7 %.
- Les modifications minéralogiques induites par le cycle thermique diminuent avec l'augmentation de la teneur en gypse du ciment (Figure 73 et Figure 74).
- Quel que soit le dosage en gypse, la cure avec cycle thermique accélère l'hydratation et, comme pour les pâtes sans gypse, l'avancement réactionnel à 7 j est plus important.

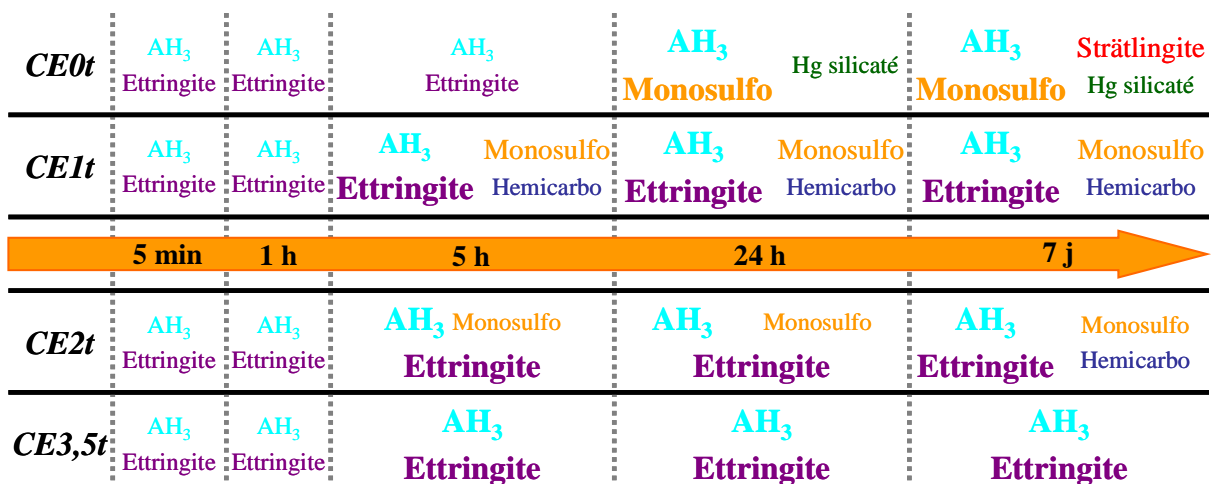


Figure 73 : Evolution de la minéralogie des pâtes CE0t, CE1t, CE2t et CE3,5t au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

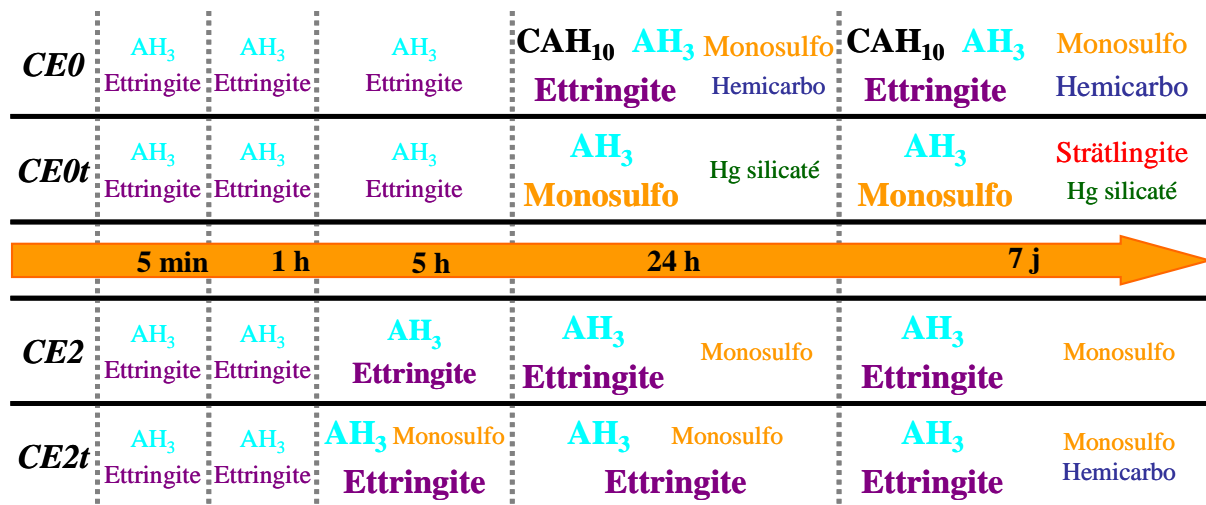


Figure 74 Evolution de la minéralogie des pâtes CE0, CE0t, CE2 et CE2t au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

2.3 Evolution des matériaux au-delà d'une semaine

Le suivi minéralogique des pâtes de ciment avec gypse a été poursuivi jusqu'à l'échéance d'un an. Seuls les résultats relatifs aux pâtes CE2 et CE2t sont présentés à l'échéance de 360 j. Les données à 360 j correspondant aux autres formulations avec gypse sont regroupées sur les Figure 166 et Figure 167 en Annexe A.

2.3.A Données expérimentales

Entre 7 et 360 j, les diffractogrammes (Figure 75) et les thermogrammes (Figure 76) des pâtes avec gypse évoluent très peu. Aucun composé nouveau n'est détecté. Dans le cas des pâtes CE3,5 et CE3,5t, une très légère augmentation de la teneur en ettringite est indiquée par les thermogrammes alors que la consommation de ye'elinite augmente légèrement (+ 6 %) en l'absence de cycle thermique (Figure 77).

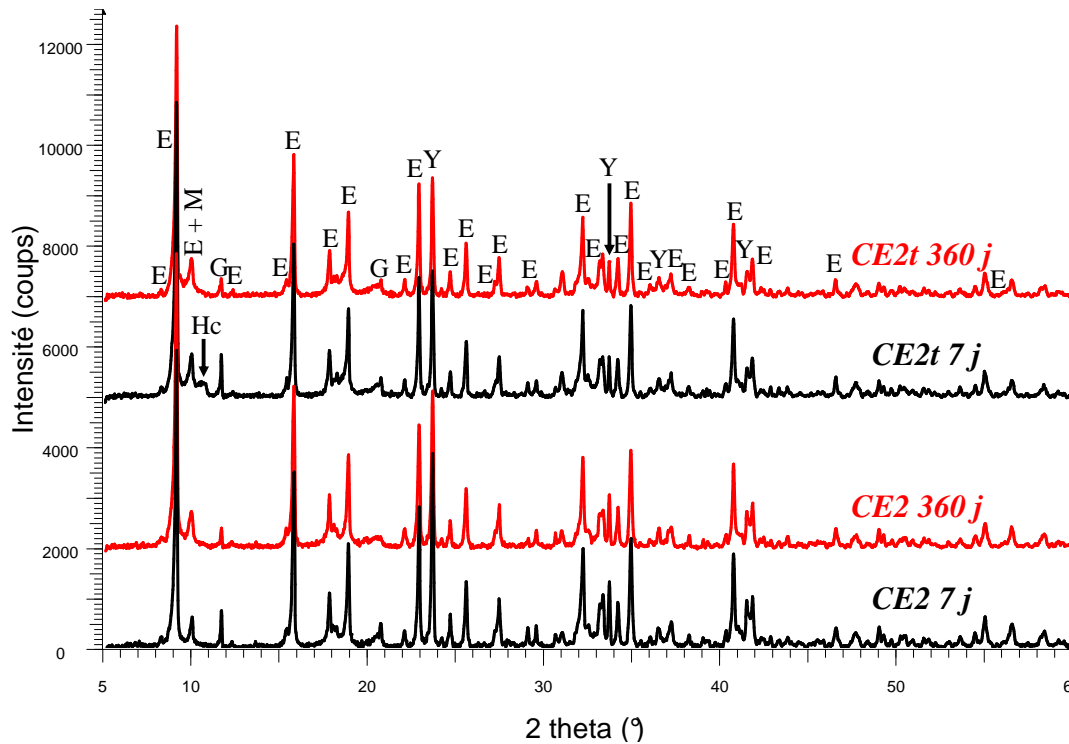


Figure 75 : Diffractogrammes des formulations CE2 et CE2t enregistrés après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.

Pour CE2, seule une très légère augmentation de l'intensité du signal du monosulfoaluminate de calcium hydraté (DRX et ATG) est perceptible. Elle s'accompagne de l'augmentation de la quantité de ye'elimate consommée qui passe de 76 % à 7 j à 82 % à 28 j, puis se stabilise. En revanche, ce n'est pas le cas pour la pâte soumise à un cycle thermique dont la teneur en ye'elimate n'évolue quasiment plus après 24 h. Le seul changement perceptible est la disparition des raies de diffraction X correspondant aux phases AFm mixtes (hémi-carboaluminate de calcium hydraté en particulier). Ce changement se produit aussi dans la pâte CE1t, principalement entre 7 et 28 j. Il s'accompagne d'une légère hausse de la consommation de ye'elimate (+ 7 %).

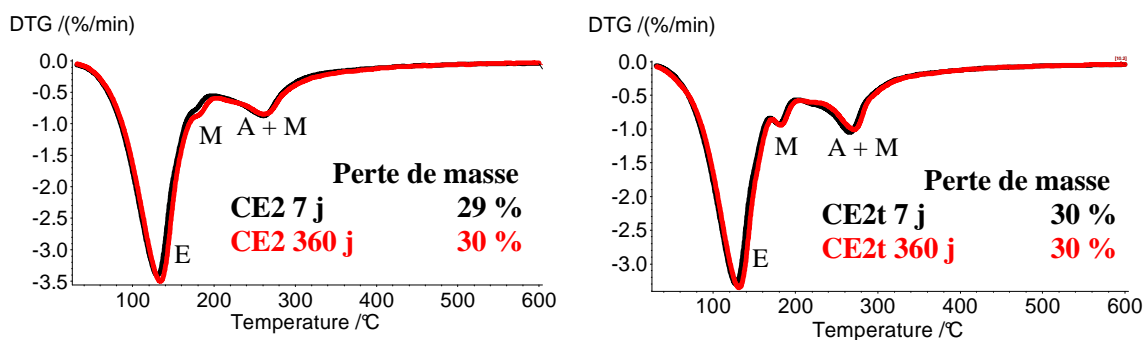


Figure 76 : Analyses thermogravimétriques des formulations CE2 et CE2t effectuées après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

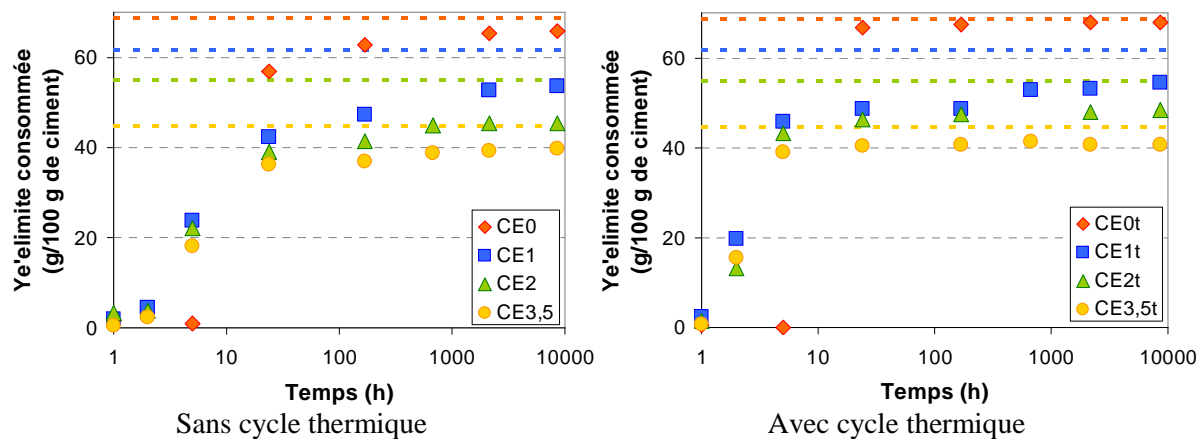


Figure 77 : Evolution de la quantité de ye'elimate consommée en fonction du temps dans les pâtes préparées avec différents dosages en gypse et ayant été soumises soit à une cure à 20 °C, soit à un cycle thermique ; pour chaque formulation, les traits en pointillés indiquent la quantité initiale de ye'elimate.

2.3.B Interprétation – Discussion

De façon générale, quand le dosage en gypse est de 10 % ou plus, l'hydratation des pâtes conservées à 20°C est fortement ralentie après 24 h. La cure avec cycle thermique accélérant l'avancement de l'hydratation, le passage en régime diffusionnel se fait dans ce cas après seulement 5 h d'hydratation. Au-delà, le suivi de la consommation de ye'elimate montre que l'hydratation progresse plus rapidement pour les mélanges dont la teneur en gypse initiale est faible (CE1 notamment).

La poursuite de l'hydratation de la ye'elimate semble conduire majoritairement à la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté dans les pâtes avec 10 et 20 % de gypse. Dans le cas de CE3,5 et CE3,5t, c'est de l'ettringite qui se forme. Aucune phase silicatée (comme de la strätlingite) n'a pu être identifiée et rien ne permet de conclure quant au devenir du C₂S. L'hydratation des pâtes de ciment avec gypse est cependant moins avancée, même après 1 an, que celle des mélanges CE0 et CE0t. Il reste en effet de 8 à 10 % de la ye'elimate initialement présente contre 4 % au maximum en l'absence de gypse. Leur assemblage minéralogique est donc susceptible d'évoluer significativement en cas de reprise de l'hydratation. Un essai sur suspension (E/C = 10) a donc été réalisé sur un ciment contenant 20 % de gypse afin d'atteindre l'hydratation totale (Figure 78).

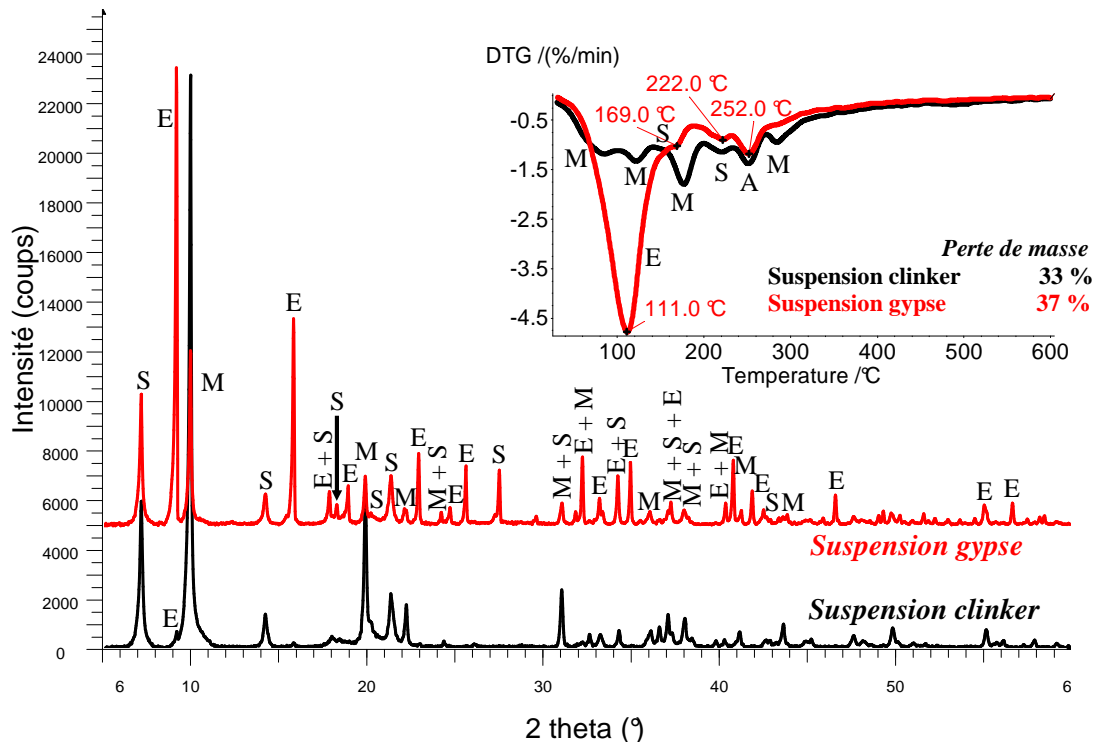


Figure 78 : Diffractogrammes et dérivées des thermogrammes des fractions solides d'une suspension de clinker et de la suspension d'un ciment avec 20 % de gypse ($E/C = 10$) maintenues sous agitation pendant 7 j à 25°C, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.

La fraction solide de la suspension est constituée d'un mélange d'ettringite, de monosulfoaluminate de calcium hydraté et de strätlingite. Le thermogramme indique aussi la présence d'une petite quantité d' AH_3 qui est amorphe ou sous forme de très fin cristaux car non détectés par DRX. La ye'elinite, la mayenite et le gypse ont été entièrement consommés et c'est probablement aussi le cas de la bélite. L'hydratation peut donc être considérée comme totale. De façon générale, l'hydratation des ciments sulfo-alumineux en suspension, en présence ou en l'absence de gypse, se révèle beaucoup plus rapide que celle d'un ciment Portland dans les mêmes conditions. Dans ce derniers cas, l'hydratation est loin d'être totale après une semaine (Codina 2007).

La quantité d'eau liée dans la fraction solide de la suspension atteignant 37 %, le rapport E/C minimal permettant l'hydratation totale du ciment est de 0,59. Cette valeur descend à 0,54 en tenant compte de l'eau apportée par le gypse. Le rapport E/C utilisé pour préparer les pâtes étant de 0,55, il est donc théoriquement possible d'hydrater totalement un mélange CE2. Cependant, malgré les précautions prises, une partie de l'eau introduite a pu se perdre par évaporation pendant le cycle thermique. Des essais sur une pâte CE0t (cas le plus pénalisant) ont permis d'évaluer cette perte à un peu plus de 2 % de la quantité d'eau initialement introduite après 7 jours de cure. Cela ramène le rapport E/C à environ 0,54. En conséquence, même si l'hydratation des pâtes CE2 et CE2t n'était pas fortement ralentie après 24 h, leur

teneur en eau pourrait être trop faible pour permettre une hydratation totale. Les hydrates peuvent toutefois s'accommoder d'une quantité variable de molécules d'eau.

L'assemblage minéralogique obtenu confirme une tendance déjà observée dans le cas des pâtes avec gypse : la formation de monosulfoaluminate de calcium hydraté est la conséquence logique d'un avancement réactionnel plus grand. La ye'elinite et la mayenite se sont d'abord hydratées en présence de gypse pour former de l'ettringite selon l'équation-bilan (3). Après consommation de la plus grande partie du gypse, la ye'elinite a continué de s'hydrater, soit en monosulfoaluminate de calcium hydraté seul selon l'équation-bilan (1), soit en mélange avec de l'ettringite selon l'équation-bilan (2).

D'autre part, bien qu'elle ne soit pas observée dans les pâtes, la précipitation de strätlingite est conforme aux calculs thermodynamiques correspondant à l'hydratation de C_2S en présence d'un mélange de ye'elinite et de gypse (Figure 79). La teneur en sulfate de la phase aqueuse doit cependant rester faible. Cet assemblage minéralogique a d'ailleurs déjà été obtenu par Andac et Glasser (Andac 1999) lors de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux en l'absence de gypse (Chap. I § 3.3.1). Comme dans le cas de la suspension de clinker, cette phase précipite après dissolution de la bélite et d' AH_3 . La teneur en AH_3 , très faible par rapport à celle d'une pâte, le confirme.

Par ailleurs, il faut noter que, dans le cas où le gypse serait initialement en excès (c'est-à-dire en quantité 2 fois plus grande que celle de ye'elinite en nombre de moles), les calculs thermodynamiques montrent que la précipitation de C-S-H précéderait celle du C_2ASH_8 .

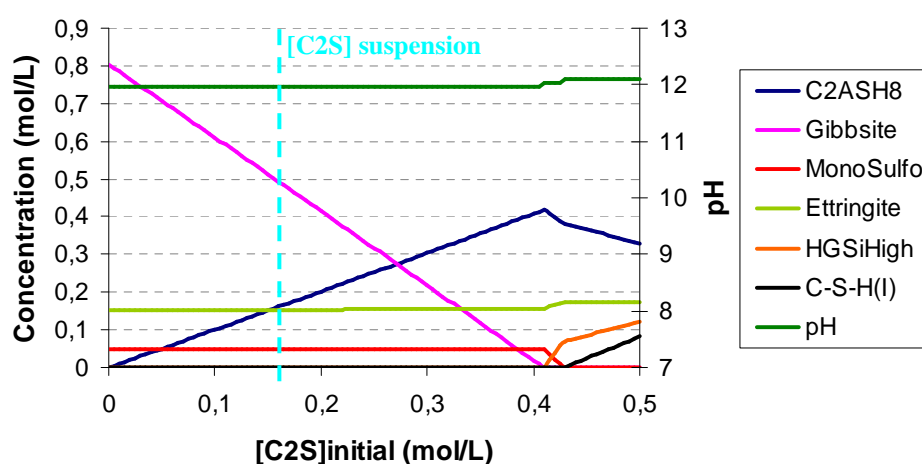


Figure 79 : Hydratation de C_2S dans un système gibbsite + $C_3A.C_3S.H_{12}$ + $C_3A.3C_3S.H_{32}$ obtenu en hydratant un mélange ye'elinite + gypse dans l'eau pure ; données d'entrée : $[ye'elinite] = 0,2 \text{ mol/L}$; $[gypse] = 0,1 \text{ mol/L}$; calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, $HgSiHigh = \text{hydrogrenat silicaté} = C_3AS_{0,8}H_{4,4}$.

En résumé,

- **Quel que soit l'historique thermique des pâtes de ciment avec gypse, leur hydratation ne progresse quasiment plus entre 7 j et 1 an et leur assemblage minéralogique n'évolue presque pas lors d'une conservation en sac scellé.**
- **L'hydratation totale d'un ciment contenant 20 % de gypse conduit à la formation d'un mélange d'ettringite, de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$, de C_2ASH_8 et d' AH_3 .**

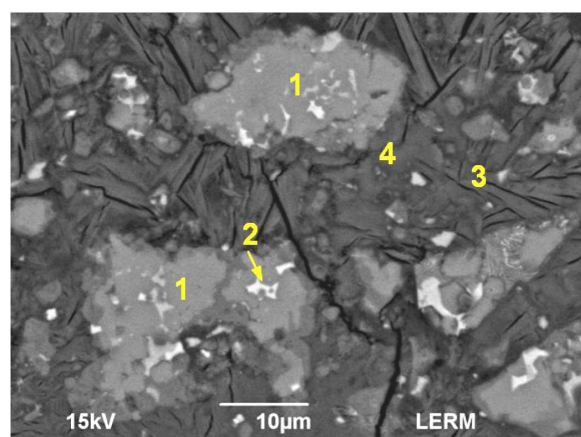
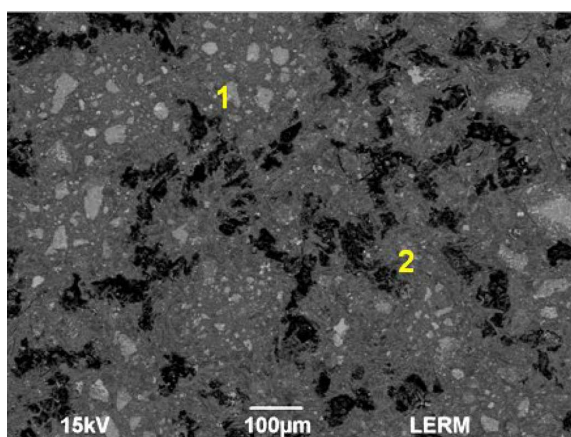
3 Propriétés des liants hydratés

L'étude de l'hydratation des pâtes ciment gâchées à l'eau pure a mis en évidence l'importance de l'historique thermique et du dosage en gypse dans la formation de leur assemblage minéralogique. Au-delà de la minéralogie, ces facteurs sont aussi susceptibles d'avoir un impact sur la microstructure, les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des liants à base de ciment sulfo-alumineux. Par conséquent, une étude sur des mortiers gâchés à l'eau ($E/C = 0,55$; $S/C = 3$) a été réalisée et cette partie en donne les principaux résultats. Ils serviront par la suite de données de référence pour déterminer l'influence du zinc sur les propriétés macroscopiques des mortiers qui en contiennent. Par ailleurs, il faut noter qu'en raison de conditions de séchage des échantillons inadaptées (105°C), les mesures de porosité totale accessible à l'eau effectuées lors de cette étude ont donné des résultats faussés (à cause de la destruction de l'ettringite) et ne seront donc pas discutés.

3.1 Microstructure des pâtes âgées de 7 jours

Des observations de la microstructure (sur section polie) ont été réalisées par microscopie électronique à balayage sur des pâtes, soumises à une cure avec cycle thermique, âgées de 7 j (CE0t, CE1t, CE2t).

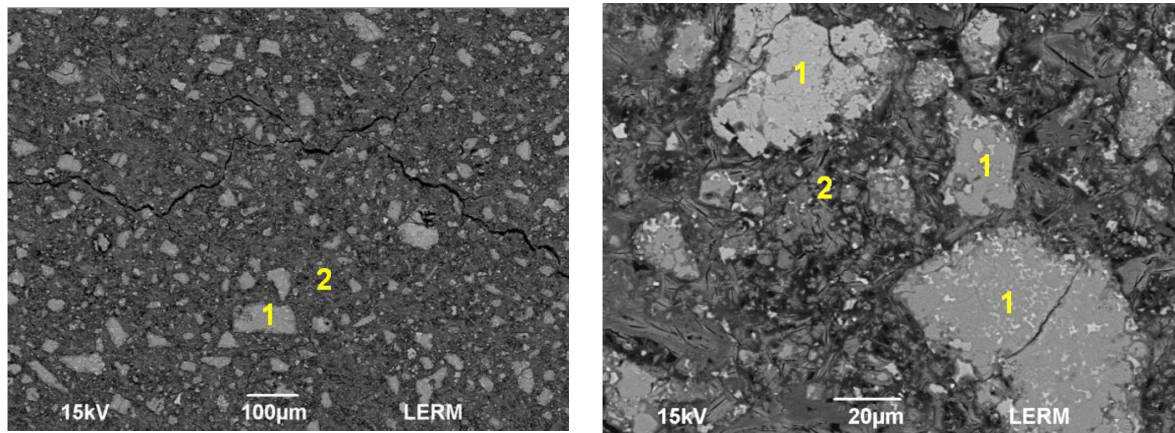
Dans les trois échantillons observés, la limite entre les grains de ciment anhydres résiduels et les amas d'hydrates est nette. Contrairement à ce que l'on peut observer dans un ciment Portland, les hydrates ne présentent pas de différence de densité notable selon qu'ils sont proches des grains ou à leurs périphéries.



CE0t

1 : grain de clinker non hydraté
2 : hydrates

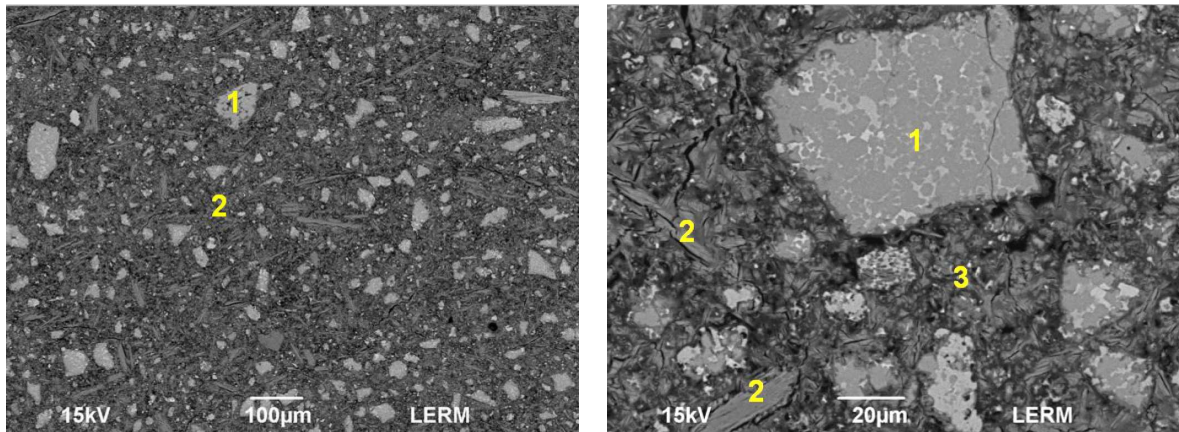
1 : ye'elimite
2 : pérovskite
3 : $C_3A.C\check{S}.H_{12} + AH_3$
4 : AH_3



CE1t

1 : grain de clinker non hydraté
2 : hydrates

1 : ye'elinite
2 : mélange ettringite + AH_3 + éventuellement $C_3A.C\check{S}.H_{12}$



CE2t

1 : grain de clinker non hydraté
2 : hydrates (dont gypse)

1 : ye'elinite
2 : gypse
3 : mélange ettringite + AH_3

Figure 80 : Microstructure des pâtes de ciments CE0t, CE1t et CE2t âgées de 7 j, observation MEB sur sections polies et microanalyse élémentaire par spectrométrie X à dispersion d'énergie..

Les résultats des analyses EDS corroborent nos précédentes observations sur la nature des hydrates précipités. D'autre part, la taille moyenne et le nombre de grains d'anhydres résiduels sont plus faibles dans la pâte CE0t, ce qui confirme qu'à 7 j son hydratation est plus avancée que dans les pâtes avec gypse.

3.2 Résistance à la compression

La résistance en compression des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux avec ou sans gypse et soumis ou non à un cycle thermique a été mesurée à 24 h, 7 j, 28 j, 90 j, 180 j et 360 j (Annexe B). Après les 7 premiers jours de cure, ces mortiers ont été conservés dans des sacs plastiques scellés à température ambiante (21 ± 2 °C) (Chap. II § 3.2.1). L'évolution de la résistance en compression en fonction du temps est présentée pour tous les mortiers Figure 81.

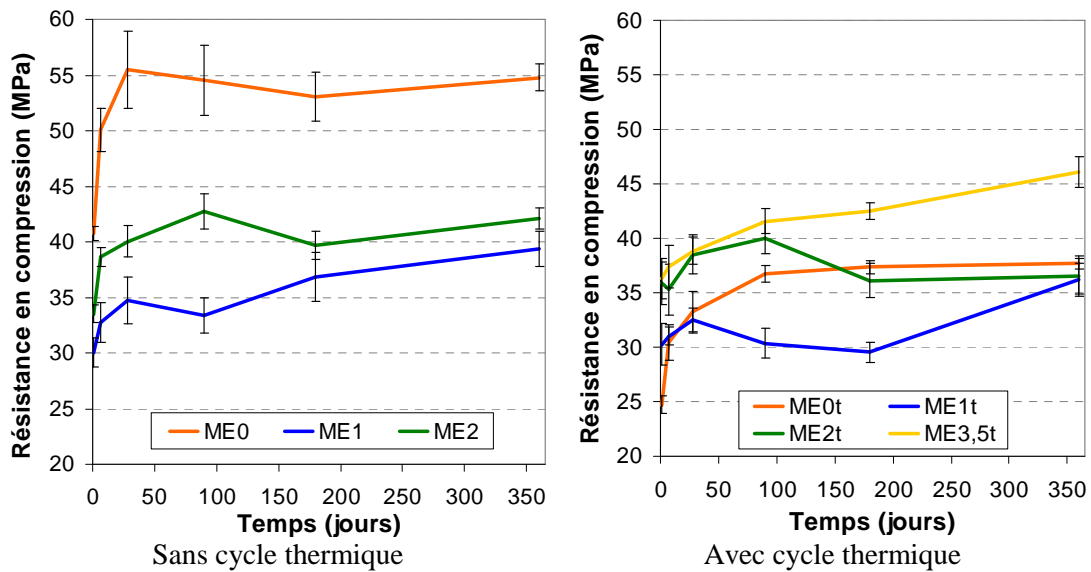


Figure 81 : Résistance en compression mesurée entre 1 et 360 j sur des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux (éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$; $E/C = 0,55$; $S/C = 3$) conservés dans des sacs plastiques scellés.

▪ **Evolution de la résistance mécanique entre 1 et 360 j**

Quels que soient la teneur en gypse ou l'historique thermique des mortiers, leur résistance mécanique augmente très vite, signe du durcissement rapide caractéristique de ces matériaux (Chap. I § 4.2.5). Ainsi, en moyenne $79 \pm 9 \%$ de la résistance mécanique finale est atteinte après 24 h et cette valeur se porte à $87 \pm 6 \%$ après 7 j. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de l'hydratation réalisée précédemment (§ 2) qui montre que cette dernière est déjà très avancée à 24 h et, qu'au-delà de 7 j, la minéralogie évolue peu.

La résistance en compression continue à croître, mais plus faiblement, entre 7 et 28 j et, à l'exception du mortier ME3,5t, tend ensuite à se stabiliser.

▪ **Influence du cycle thermique et de la teneur en gypse du ciment**

Entre 1 et 7 j, la résistance en compression des mortiers avec gypse conservés à 20°C augmente plus rapidement que celle des matériaux soumis à un cycle thermique (augmentation de 8 à 13 % contre 0 à 6 %, Figure 82.a). Cela s'explique par le fait que la progression de l'hydratation entre 1 et 7 j est plus importante en l'absence de cycle thermique. Pour les mortiers sans gypse, dont l'hydratation est plus lente (§ 2), la progression de la résistance en compression durant cette période est logiquement plus marquée : 19 % avec et sans cure thermique. La **cure avec cycle thermique** et le **dosage en gypse** ont donc un impact direct sur le développement de la résistance mécanique au jeune âge des liants.

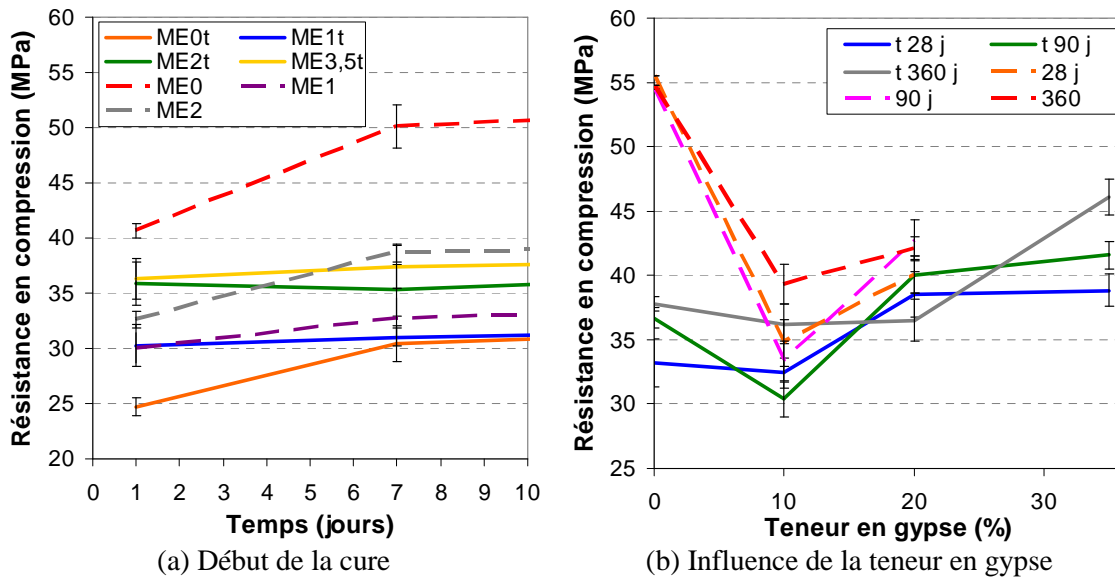


Figure 82 : Résistance en compression mesurée sur des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux ($E/C = 0,55$; $S/C = 3$) conservés dans des sacs plastiques scellés, (a) entre 1 et 7 j, (b) en fonction du dosage en gypse du ciment, « t » indique que le mortier a été soumis à un cycle thermique.

Quelles que soient les échéances de mesure, **la cure avec cycle thermique** entraîne aussi une chute très importante, de 35 ± 4 %, de la résistance en compression des mortiers sans gypse (Figure 82.b). Cette baisse est par contre beaucoup plus faible, de l'ordre de 8 à 10 %, pour les mortiers contenant du gypse. Comme précédemment, ce résultat peut être expliqué par des considérations minéralogiques : les modifications de la minéralogie induites par le cycle thermique diminuent en effet avec l'augmentation de la teneur en gypse du ciment. En particulier, l'assemblage minéralogique des liants sans gypse diffère fortement en fonction du type de cure (§ 1.2.2). Une analyse par diffraction X des mortiers âgés de 360 j a permis de le confirmer (voir Figure 169, Annexe A). **L'ajout de gypse** permet donc de limiter l'influence de l'échauffement initial généré par l'hydratation sur les propriétés mécaniques des liants.

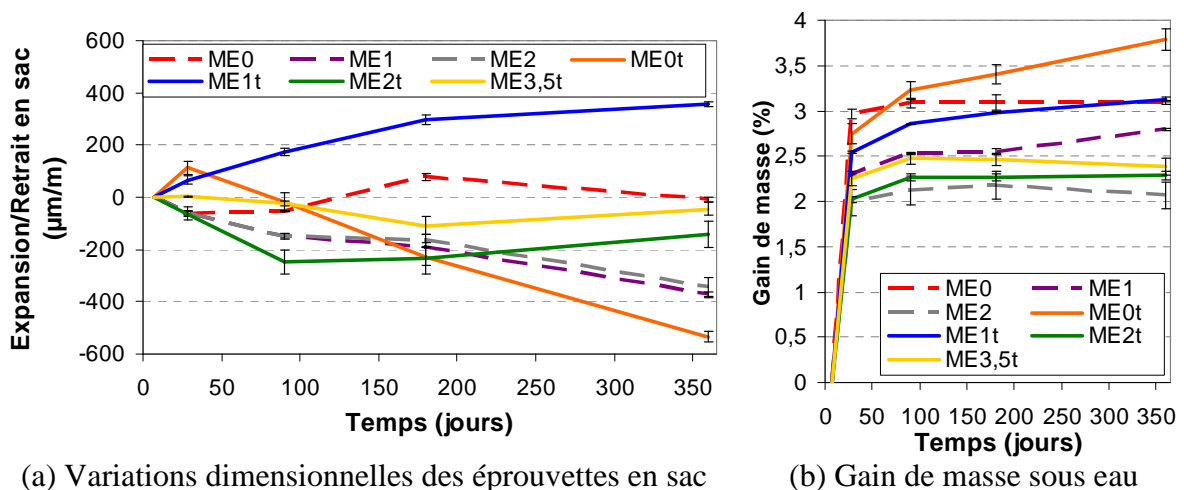
La teneur en gypse a également une influence directe sur la résistance mécanique des liants hydratés. Ainsi, en l'absence de gypse, la résistance en compression des mortiers conservés à 20 °C est très supérieure, de 21 à 28 % à 360 j, à celles de ME2 et ME1. Elle passe d'ailleurs par un minimum pour un dosage en gypse de 10 %, quel que soit le type de cure choisi (Figure 82.b). Elle tend ensuite à augmenter en même temps que la quantité de gypse, comme cela est décrit par Sudoh (Sudoh 1980). Avec 35 % de gypse, la résistance en compression continue de s'améliorer même après 28 j. Ce résultat est en accord avec les travaux de Peysson (Peysson 2005a) selon lesquels les résistances mécaniques ne se stabilisent qu'après la consommation quasi-totale du gypse (Chap. I § 4.2.5).

En résumé :

- **70 à 90 % de la résistance mécanique des mortiers à 360 j est atteinte après 24 h.**
- **Le durcissement est plus rapide pour les formulations avec gypse et/ou soumises à un cycle thermique.**
- **La cure avec cycle thermique entraîne une chute de la résistance mécanique qui est moindre en présence de gypse.**
- **Quel que soit le type de cure, la résistance en compression passe par un minimum pour une teneur en gypse de 10 % et augmente ensuite avec le dosage en gypse du ciment.**

3.3 Stabilité dimensionnelle

Les variations longitudinales des éprouvettes de mortier (de dimensions 4 x 4 x 16 cm³) ont été mesurées d'une part sur des matériaux conservés en sac scellés à 21 ± 2 °C (Figure 83.a) et d'autre part, à l'aide d'un dispositif automatisé (détail en Annexe B), sur des éprouvettes placées sous eau à 20 ± 1 °C (Figure 84). Dans ce dernier cas, chaque éprouvette a disposé d'une cellule individuelle de telle sorte que l'eau de conservation ne soit pas en contact avec une autre éprouvette et que son volume soit limité (≈ 800 mL). Suite à des problèmes techniques lors de l'enregistrement, les courbes sont parfois incomplètes. Les variations pondérales ont aussi été déterminées pour toutes les éprouvettes (Figure 83.b). Les échéances de caractérisation ont été les suivantes : 7 j, 28 j, 90 j, 180 j et 360 j.



(a) Variations dimensionnelles des éprouvettes en sac (b) Gain de masse sous eau
 Figure 83 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de mortier conservées en sac à 21 ± 2 °C et gain de masse des éprouvettes de mortier conservées sous eau à 21 ± 2 °C.

▪ **Variations dimensionnelles des mortiers conservés en sac**

Les mesures de variations longitudinales des éprouvettes de mortier conservées en sac (Figure 83.a) ne donnent pas de tendance claire sur une éventuelle influence de la teneur en gypse ou du type de cure. Les mortiers ME1t et ME0t présentent les comportements les plus extrêmes mais les données précédemment acquises sur le comportement des pâtes ne permettent pas de proposer une explication. Les variations enregistrées entre 7 et 360 j sont relativement faibles et à l'exception de ME1t témoignent d'un retrait, éventuellement compensé, des éprouvettes. Ce retrait pourrait avoir une double origine :

- *retrait endogène* lié à la consommation de l'eau par l'hydratation du liant,
- *retrait de dessiccation*, la perte de masse de ces matériaux atteint en effet $1,1 \pm 1$ % suite à une mauvaise étanchéité des sacs de stockage.

▪ **Comportement des éprouvettes conservées sous eau**

Les éprouvettes de mortier ont été placées sous eau après les 7 premiers jours de cure. La reprise d'eau est alors rapide et, à l'exception de ME0t, elle tend à se stabiliser après 90 j. Elle est un peu plus marquée pour les mortiers ayant été **soumis à un cycle thermique**. L'écart est en moyenne de 7 à 12 % selon les matériaux. Il pourrait être dû au fait que l'hydratation est plus avancée à 7 j (§ 1.2.2 et § 2.2.2), mais aussi à une dessiccation plus importante des matériaux pendant la cure en température (malgré les précautions prises, Chap. II § 3.1.2).

Une influence du dosage en gypse est aussi identifiée. La reprise d'eau est en effet plus importante pour les mortiers avec 10 % de gypse (de 14 à 26 % d'eau en plus par rapport à ME2 et ME2t) et elle est même encore supérieure en son absence (de 30 à 40 % d'eau en plus par rapport à ME2 et ME2t). Le gain de masse est donc plus important pour les mortiers qui contiennent à 7 j une quantité d'ettringite faible ou nulle et dont l'hydratation est plus avancée à cette échéance.

Le suivi en continu des variations longitudinales (Figure 84) montre que cette reprise d'eau plus importante, pour les mortiers préparés avec 0 et 10 % de gypse, va de pair avec un gonflement des éprouvettes plus marqué. Les liants ME2 et ME2t présentent au contraire une expansion moins importante, inférieure à $1000 \mu\text{m/m}$ à 600 j. Ce gonflement s'accompagne d'une chute de la résistance en compression à 360 j de seulement 17 % pour ME2t, contre près de 46 % pour ME0t (Tableau 34). D'autre part, **la cure avec cycle thermique** n'a d'influence significative qu'en l'absence de gypse : le gonflement de ME0t est en effet environ 2 fois plus important que celui de ME0. Il faut noter que même dans ce cas aucun phénomène de fissuration n'a été observé.

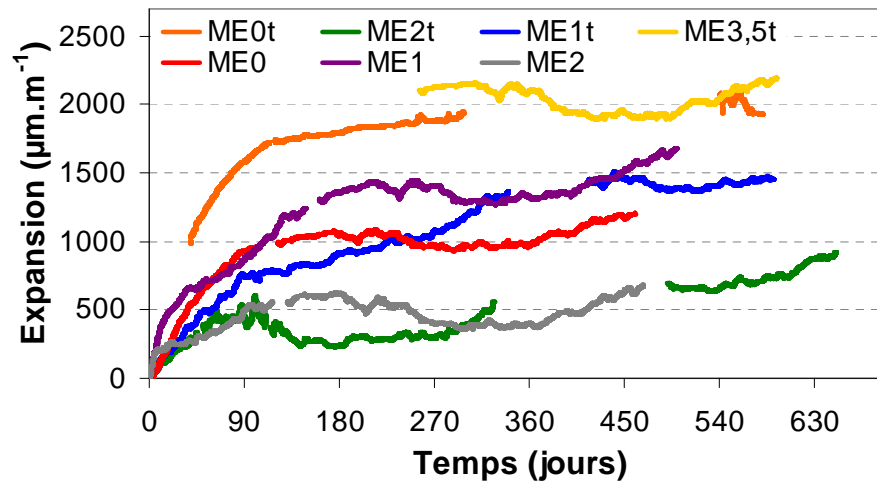
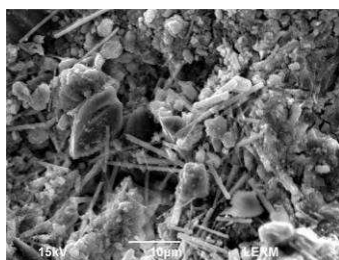


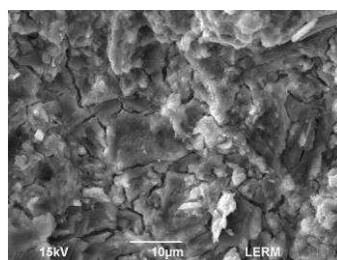
Figure 84 : Variations dimensionnelles mesurées automatiquement des éprouvettes de mortiers conservées sous eau à 20 ± 1 °C, la Figure 168 en Annexe A présente les variations dimensionnelles mesurées avec un rétractomètre manuel.

Le caractère expansif des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux est en général observé pour les formulations fortement dosées en gypse, comme ME3,5t (Chap. I § 5.1). Dans ce cas, le reste de gypse présent dans le matériau favorise la formation d'ettringite alors même que le mortier est déjà dur et peu déformable, entraînant le gonflement des éprouvettes.

Les raisons du gonflement des formulations avec peu ou pas de gypse sont par contre moins évidentes. Ce phénomène a déjà été observé sur des bétons (Chap. I § 5.1), mais n'a pas été expliqué. Nous avons donc réalisé des observations de la microstructure au microscope électronique à balayage et caractérisé la minéralogie des mortiers ME0t et ME2t âgés de 360 j par DRX. Les observations MEB n'ont pas révélé de faciès de gonflement mais ont par contre mis en évidence l'existence d'une zone lixiviée très poreuse de 100 à 200 µm d'épaisseur (Figure 85) avec cristallisation d'ettringite aciculaire dans les zones de plus grande porosité. Les éléments chimiques issus de cette lixiviation ont en partie reprécipité sous la forme d'une couche d'ettringite pure (Figure 85) présent en quantité plus ou moins grande à la surface de toutes les éprouvettes.



ME2t zone lixiviée



ME2t zone saine



ME0t : gel d'ettringite

Figure 85 : Microstructure d'une éprouvette ME2t conservée sous eau et couche d'ettringite recouvrant une éprouvette ME0t conservée dans les mêmes conditions.

L'analyse minéralogique a par contre fait ressortir des différences de compositions en entre les éprouvettes conservées sous eau et mises en sac (Tableau 34, diffractogrammes Figure 169 Annexe A). Dans le cas de ME2t, la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté et de strätlingite est observée, alors que c'est un mélange d'ettringite, de strätlingite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté qui se forme dans le mortier ME0t. La formation d'ettringite, qui tend à rapprocher le système de son état d'équilibre (§ 2.3), pourrait donc être à l'origine du gonflement qui est observé. La précipitation de strätlingite, plus importante en l'absence de gypse, pourrait aussi y contribuer. Sa formation par hydratation de bélite et d'AH₃ s'accompagne en effet d'une légère augmentation de volume de 3,5 % (équation-bilan 18 § 1.2.2).

D'autre part, au cours de la cure avec cycle thermique, la température augmente la solubilité des sulfates dans la solution interstitielle. Par conséquent, la très forte expansion de ME0t, supérieure à celle de ME0, pourrait s'expliquer, par la précipitation d'ettringite lors du refroidissement, par analogie avec les travaux sur la formation d'ettringite différée dans les ciments Portland qui peut générer des gonflement de l'ordre de 10000 µm/m sur des mortiers normalisés (Barbarulo 2002). La quantité d'ettringite formée serait alors plus importante que dans le mortier ME0.

| | <i>Composition minéralogique (DRX)</i> | | | | | <i>Porosité totale accessible à l'eau (%)</i> | <i>Résistance en compression (MPa)</i> |
|-----------------|--|----------|-------------------------------------|----------|----------|---|--|
| | <i>E</i> | <i>M</i> | <i>M₁₄⁽¹⁾</i> | <i>S</i> | <i>Y</i> | | |
| ME0t eau | + | +++ | / | ++ | / | 16,9 | 21 |
| ME0t sac | / | ++ | ++ | + | + | 16,2 ± 0,1 | 38 |
| ME2t eau | +++ | + | / | + | + | 14,8 | 30 |
| ME2t sac | +++ | / | / | / | ++ | 14,1 ± 0,1 | 37 |

Tableau 34 : Composition minéralogique approximative, résistance mécanique et porosité totale (séchage à 60 °C détail en Annexe B) à 360 j des mortiers ME0t et ME2t conservés sous eau et en sac scellés, (1) C₃A.C₂S.H₁₄, les symboles indiquent l'amplitude de la raies de diffraction la plus intense : +++ = élevée, ++ = moyenne et + = faible.

En résumé :

- **un dosage en gypse de 20 % limite fortement l'expansion des éprouvettes conservées sous eau, quel que soit le mode de cure utilisé,**
- **la cure avec cycle thermique accentue fortement le gonflement des mortiers préparés à partir de clinker seul.**

4 Bilan : influence de la température et de la teneur en gypse sur l'évolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux

L'hydratation des ciments sulfo-alumineux par de l'eau pure commence par la précipitation immédiate d'une petite quantité d'ettringite et d'AH₃. Après une période d'inertie thermique de 1 à 10 h, la température augmente rapidement pour atteindre au maximum 85°C. La mayenite et la ye'elinite sont massivement consommées pour former un mélange d'hydrates constitué principalement d'AH₃, d'ettringite et/ou de monosulfoaluminate de calcium hydraté. L'hydratation entre ensuite dans une phase décélérée. A 24 h, elle est déjà très avancée : de 69 à 90 % de la ye'elinite initiale a été consommée et la résistance mécanique des mortiers atteint 70 à 90 % de sa valeur à 360 j. La bélite s'hydrate tardivement pour former de la strätlingite mais pas ou peu de C-(A)-S-H. Après 7 j, l'assemblage minéralogique n'évolue quasiment plus.

Le dosage en gypse du ciment et la cure avec cycle thermique ont des impacts importants aussi bien sur l'hydratation que sur les propriétés de ces matériaux. Leurs influences sont souvent interdépendantes, mais la présence de gypse et le cycle thermique ont comme point commun d'accélérer l'hydratation.

▪ Influence de la cure avec cycle thermique

- Accélère les premiers stades de l'hydratation et accroît le degré d'hydratation à 7 j.
- Modifie fortement l'assemblage minéralogique en l'absence de gypse : disparition de CAH₁₀, C₃A.½CČ.½CH.H₁₁ et C₃A.½ CŠ.½CH.H₁₂ au profit de C₃A.CŠ.H₁₂ et précipitation de C₃ASH₄ et C₂ASH₈. En présence de gypse, la précipitation des phases AFm C₃A.CŠ.H₁₂, C₃A.½CČ.½CH.H₁₁, C₃A.½ CŠ.½CH.H₁₂ est favorisée bien qu'elle reste limitée.
- Diminue de 35 % les résistances mécaniques en l'absence de gypse.
- Accroît l'expansion sous eau (d'environ 100 % à 1 an) des liants préparés à partir de clinker seul.

Les effets négatifs de la cure avec cycle thermique, qui simule l'échauffement susceptible d'exister dans une structure massive, sont plus marqués en l'absence de gypse.

▪ Influence de la présence de gypse et de son dosage

- Limite l'influence du cycle thermique à partir d'un dosage de 10 %.

- Diminue de 13 à 83 % la durée de la période d'inertie thermique à partir d'une teneur de 1 % et accélère l'hydratation. Le degré d'hydratation à 7 j est par contre limité à partir d'un dosage de 5 % et cet effet s'amplifie quand la teneur en gypse augmente.
- Favorise la formation d'ettringite au détriment des phases AFm tant qu'il reste suffisamment de gypse pour ne pas former de zones localement pauvres en sulfates. Dans le cas contraire, il se forme du monosulfoaluminate de calcium en plus de l'ettringite.
- Affaiblit la résistance mécanique des liants pour un dosage de 10 %, mais, l'améliore pour des dosages de 20 et 35 %. Celle-ci reste toutefois inférieure aux valeurs obtenues en l'absence de gypse et de cycle thermique.
- Réduit fortement l'expansion sous eau pour un dosage de 20 %, laquelle reste inférieure à 1000 $\mu\text{m/m}$ après 360 j.

Ce chapitre a permis de mieux comprendre les effets de la teneur en gypse et du cycle thermique sur l'évolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux au cours de l'hydratation. Les données de références acquises sur ces systèmes vont permettre d'étudier dans le chapitre suivant l'influence d'un ajout de chlorure de zinc à différentes concentrations dans la solution de gâchage.

CHAPITRE IV

**Evolution physico-chimique des ciments
sulfo-alumineux lors de l'hydratation
par une solution de chlorure de zinc**

Evolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux lors de l'hydratation par une solution de chlorure de zinc

Les liants à base de ciment sulfo-alumineux ont un potentiel encore largement inexploré pour le conditionnement de déchets incompatibles avec les matrices d'enrobage usuelles (à base de ciment Portland), et notamment pour la stabilisation des effluents riches en métaux lourds comme le zinc Zn^{II} .

Le chlorure de zinc étudié dans cette thèse est présent dans les cendres d'incinération de déchets alpha contenant du PVC et/ou du néoprène. C'est un composé très soluble dans l'eau, connu pour retarder fortement la prise des liants à base de ciment Portland (**Arliquie** 1985). Le retard peut ainsi dépasser 80 h pour une concentration de seulement 0,1 mol/L dans la solution de gâchage. Or, la concentration de chlorure de zinc qui pourrait être atteinte lors de la stabilisation d'un déchet réel est, en l'absence de reprécipitation, de l'ordre de 0,5 mol/L (**Cau-Dit-Coumes** 2007). Cau-Dit-Coumes a mis en évidence qu'en présence d'une telle concentration, le retard d'hydratation peut être fortement limité si le ciment utilisé est de type sulfo-alumineux. Cependant, les mécanismes mis en jeu et les propriétés macroscopiques des matériaux obtenus restent mal connues (Chap. I § 6). La question du piégeage du zinc, dont la substitution dans la structure de l'ettringite, bien que privilégiée par la littérature, n'a pas clairement été mise en évidence (Chap. I § 3.2.2), est aussi posée.

L'objectif de ce chapitre est donc double :

- déterminer les conséquences d'un ajout de chlorure de zinc sur l'hydratation des liants sulfo-alumineux,
- mettre en évidence les mécanismes permettant d'immobiliser le zinc (Zn^{II}).

Parce qu'elle est représentative d'un déchet réel, la concentration de 0,5 mol/L de chlorure de zinc dans la solution de gâchage a été plus particulièrement étudiée. Son influence sur l'hydratation du liant fait l'objet de la section 1, tandis que la section 2 présente les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des mortiers incorporant du chlorure de zinc. Le chapitre précédent ayant mis en évidence les rôles essentiels joués par la teneur en gypse et le type de cure, l'influence de ces facteurs est aussi discutée. Quatre formulations ont donc été retenues : elles se différencient par une teneur en gypse nulle ou égale à 20 % et par une cure à 20°C ou avec cycle thermique (CZ0 0,5, CZ2 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5). Un bilan est dressé en partie 3.

Enfin, la question de la localisation du zinc au sein des liants hydratés est approfondie et discutée dans la dernière partie.

1 Hydratation des ciments par une solution de chlorure de zinc

Comme dans le chapitre précédent, le déroulement de l'hydratation peut être décomposé en trois périodes de temps : les premières minutes, les 7 premiers jours et la période s'étendant de 7 jours à un an. Les systèmes sans chlorure de zinc étudiés au chapitre III constituent des références pour l'analyse des résultats. Outre la concentration en chlorure de zinc de 0,5 mol/L dans l'eau de gâchage, des valeurs inférieures ou supérieures (0,01 et 2 mol/L notamment) ont été ponctuellement examinées.

1.1 Comportement des liants dans les premières minutes de l'hydratation avec une solution de chlorure de zinc à 0,5 mol/L

Les pâtes gâchées avec une solution contenant 0,5 mol/L ou plus de chlorure de zinc sont nettement plus visqueuses que celles préparées avec de l'eau pure (Figure 86.a), et cela quel que soit le dosage en gypse du ciment. Les pâtes sont fluidifiées par une agitation mécanique mais cet effet n'est que temporaire.

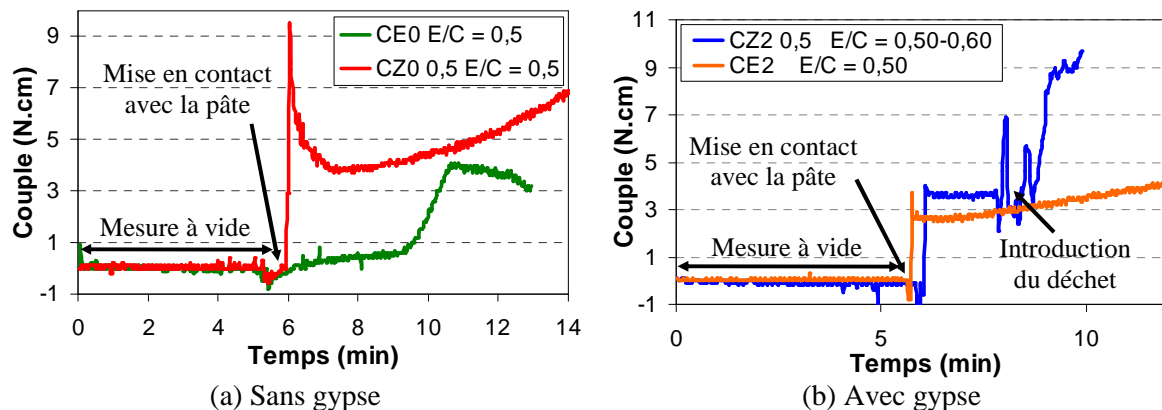


Figure 86 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâte CE0, CE2, CZ0 0,5 et CZ2 0,5 avec un rapport E/C initial de 0,5, $t = 0$ min correspond au début du malaxage, (b) le chlorure de zinc est ajouté après le début de la mesure, il est préalablement dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour que le rapport E/C de la pâte passe de 0,5 à 0,6, cette solution est ramenée à 20 ± 1 °C.

Dans le cas des pâtes gâchées à l'eau pure, cette hausse de la viscosité (Figure 86) s'explique probablement par la précipitation immédiate d'une petite quantité d'ettringite et d' AH_3 (Chap. III § 1.1). Les analyses DRX et ATG des pâtes âgées de 5 min montrent que ce n'est cependant pas le cas dans les mélanges contenant du chlorure de zinc (Figure 87). Il y a bien précipitation, mais il s'agit d'une part d'une petite quantité de **gypse** et d'autre part d'une **phase non identifiée**, provisoirement notée λ .

Le **gypse** provient d'une part de l'hydratation de l'anhydrite présente dans le clinker, et d'autre part, il précipite suite à la dissolution de la ye'elimeite. Sa présence n'est pas observée

dans le mélange CE0 puisque, dans ce cas, le sulfate de calcium (gypse ou anhydrite) est rapidement consommé pour former de l'ettringite.

La phase λ est quant à elle aussi détectée dans un prélèvement de pâte effectué après raidissement (Figure 87.c). Elle est caractérisée par une raie principale de diffraction à $2\theta = 7,8^\circ$ avec une possible raie secondaire à $2\theta = 15,7^\circ$. Les analyses thermogravimétriques effectuées sur ces pâtes confirment la présence de gypse (vers 126°C) et montrent une perte de masse vers 95°C qui pourrait correspondre à la phase λ . La question de la nature de cette phase est plus amplement discutée dans cette partie et dans la dernière section de ce chapitre.

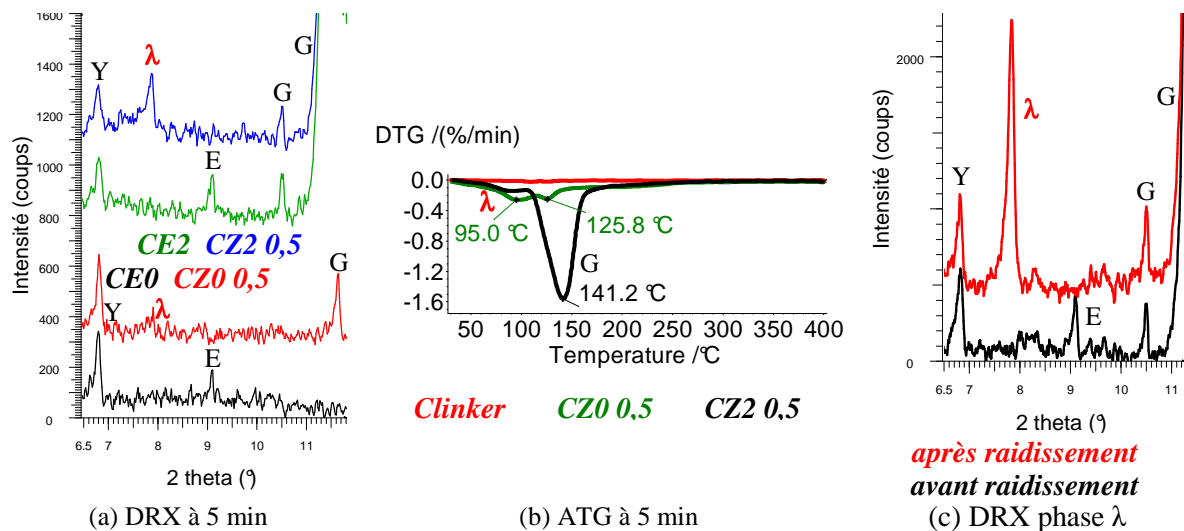


Figure 87 : (a) et (b) Comparaison entre des pâtes de ciment préparées avec ou sans chlorure de zinc après 5 minutes d'hydratation. (c) Diffractogrammes avant et après raidissement d'une pâte de type CZ2 0,5 dans lequel le déchet a été ajouté après 8 min (voir Figure 86.b).

En résumé, les premières minutes de l'hydratation d'un liant gâché avec une solution de chlorure de zinc à 0,5 mol/L sont marquées par :

- la précipitation de gypse et d'une phase non identifiée notée λ en lieu et place du mélange d'ettringite et d' AH_3 observé en l'absence de chlorure de zinc,
- une viscosité 2 à 3 fois plus importante qu'une pâte gâchée à l'eau pure.

1.2 Déroulement de l'hydratation de 0 à 7 jours

Comme pour les pâtes préparées avec de l'eau pure, cette période constitue la phase la plus active de l'hydratation des mélanges gâchés avec du chlorure de zinc. Le cas des pâtes sans gypse, CZ0 0,5 et CZ2 0,5, est abordé en premier lieu, suivi de celui des mélanges CZ2 0,5 et CZ2t 0,5.

1.2.1 CZ0 0,5, pâte de ciment avec $ZnCl_2$ (0,5 mol/L), sans gypse et en cure à 20°C

1.2.1.A Données expérimentales

Si l'on excepte le gypse observé à la seule échéance de 5 min, les hydrates qui se forment entre 0 et 1 h sont l'ettringite et la phase λ (Figure 88). Cette précipitation s'accompagne d'un fort et rapide dégagement de chaleur. La température de la pâte atteint ainsi un maximum de 24,7 °C environ 30 min après le début du gâchage (Figure 89). A cette échéance, la présence d'AH₃ est peu probable (Figure 90) et le thermogramme réalisé à 1 h présente une perte de masse située vers 195 °C qui pourrait être liée au composé λ .

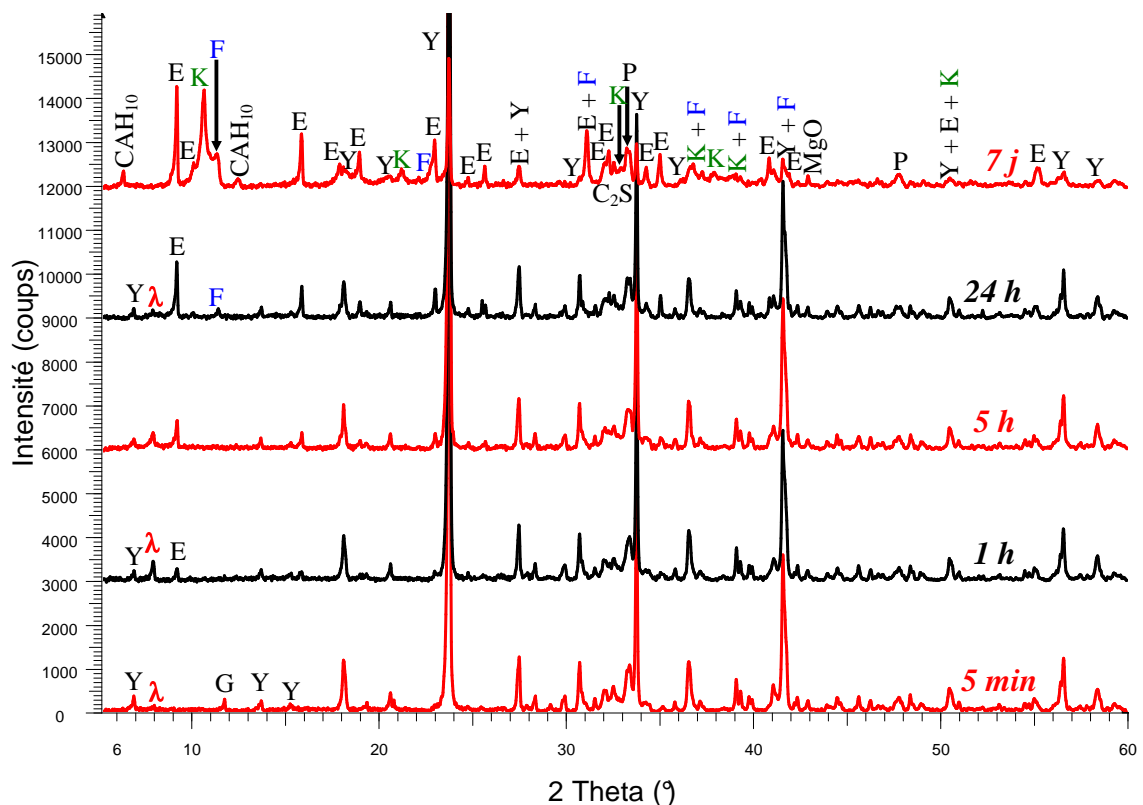


Figure 88 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ0 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

Entre 1 h et 24 h, une partie de la ye'elite (18 %) est progressivement consommée alors que de l'ettringite et de l'AH₃ précipitent. Dans le même temps, la quantité de phase λ diminue. A 24 h, du sel de Friedel (C₃A.CaCl₂.H₁₀) est identifié. D'après la Figure 89, cette période d'hydratation plus lente, sans dégagement de chaleur important, se poursuit jusqu'à l'échéance de 73 h. A ce moment, la température augmente pour atteindre 21,5 °C vers 79 h. Cela provient probablement de la dissolution rapide d'une partie de la ye'elite résiduelle, dont la teneur dans le mélange est réduite à 13 % à l'échéance de 7 j.

L'assemblage minéralogique est alors beaucoup plus complexe. Les principaux hydrates sont l'ettringite et les sels de Friedel et Kuzel (C₃A.½CŠ.½CaCl₂.H₁₀). Une petite quantité de

CAH₁₀ est aussi mise en évidence et la présence d'hémi-carbonate, de monosulfoaluminate de calcium hydraté et/ou de C₃A.½ CaCl₂.½ CČ.H₁₂ ne peut pas être exclue :

- vers 90 puis 111°C et 195 °C, pertes de masse principale et secondaire du composé λ,
- vers 90 puis 113 °C, décomposition de l'ettringite, du sel de Kuzel et de CAH₁₀,
- vers 123 °C, déshydratation du gypse,
- vers 121 puis 147 °C et 315 C, décomposition du sel de Friedel,
- vers 166 et 315 °C, perte de masse du sel de Kuzel,
- vers 186 °C, perte de masse possible de C₃A.CŠ.H₁₂,
- vers 267 C, déshydratation d'AH₃.

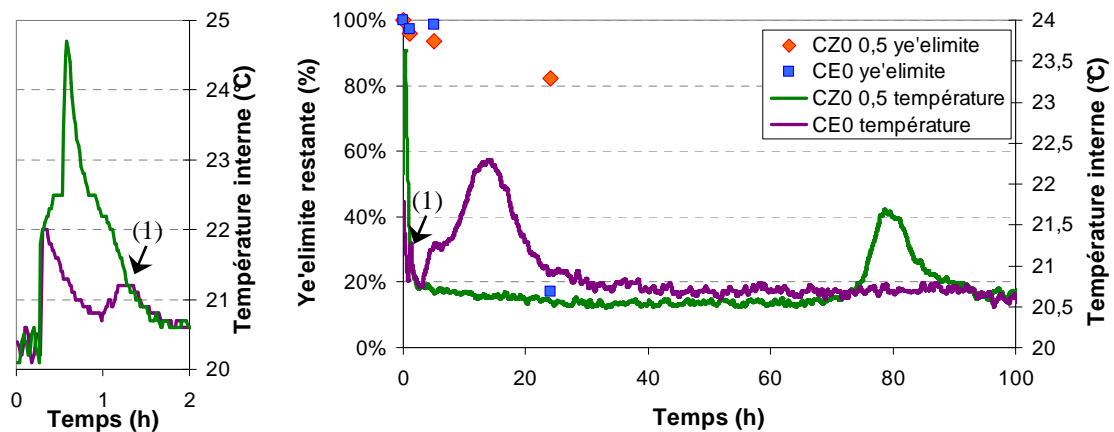


Figure 89 : Evolution de la proportion de ye'elinite et de la température interne dans les pâtes de ciment CE0 et CZ0 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation, sur le graphique de droite les courbes sont lissées, (1) artefact causé par un défaut de régulation de l'enceinte climatique.

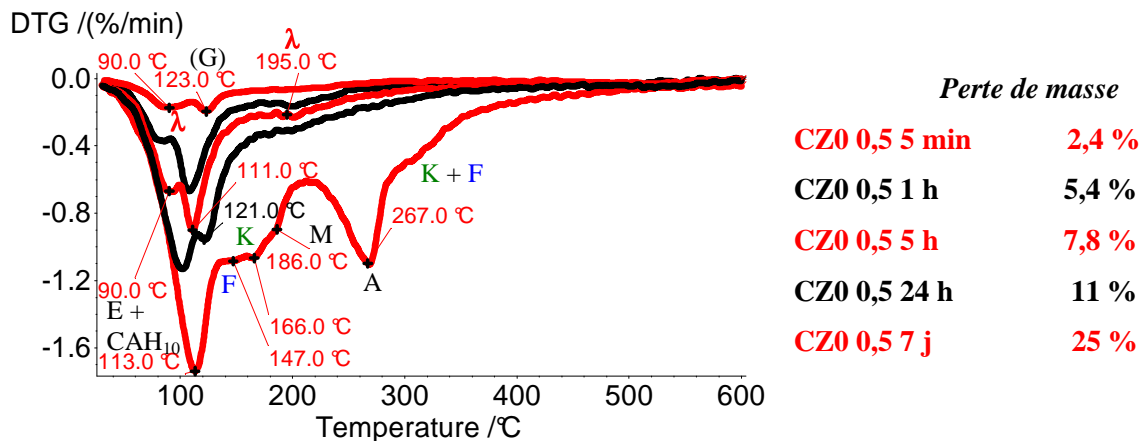


Figure 90 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ0 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

Les sels de Kuzel et Friedel sont des phases de type AFm dont les structures sont très proches de celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté (C₃A.CŠ.H₁₂, Chap. I § 3.2.3), mais dans lesquelles la moitié (sel de Kuzel) ou la totalité (sel de Friedel) des sulfates ont été remplacés par des chlorures (**Kuzel** 1966; **Pöllmann** 1984). D'autre part, il faut noter que le

sel de Kuzel présente une transition structurale vers 35 °C, d'une phase haute température de symétrie rhomboédrique, notée β , vers une phase basse température de symétrie monoclinique, notée α . Les diffractogrammes de la pâte CZ0 0,5 ne permettent toutefois pas de conclure quant à la forme qui prédomine. Dans la suite du mémoire, il sera fait référence aux sels de Kuzel et Friedel sous le nom de chloro-AFm.

1.2.1.B Interprétation – Discussion

▪ Influence du chlorure de zinc sur l'assemblage minéralogique

Entre 0 et 24 h, la quantité d'hydrates formés reste faible. Avec 0,5 mol/L de chlorure de zinc dans la solution de gâchage, le composé λ et l'ettringite sont les principaux hydrates formés durant cette période.

A 7 j, la phase λ a disparu et l'assemblage minéralogique a beaucoup évolué. Il présente notamment plusieurs différences par rapport à celui d'un mélange CE0 (Figure 91) :

- la présence en quantité importante de chloro-AFm, principalement du sel de Kuzel,
- une quantité beaucoup plus faible de CAH_{10} et de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- une teneur en ettringite plus importante.

A cette échéance, les principaux hydrates sont donc l'ettringite et le sel de Kuzel. La faible teneur en CAH_{10} et $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ ainsi que l'augmentation de la quantité d'ettringite par rapport à une pâte CE0 s'expliquent par la présence des chlorures (1 mol/L).

- Le CAH_{10} ne se forme qu'en l'absence de gypse (Chap. III § 1.1). En présence de sulfates, l'hydratation conduit à la précipitation d'ettringite. Dans le mélange CZ0 0,5, les sulfates sont présents en faible quantité, mais peuvent être remplacés par des chlorures dans la structure des hydrates : l'existence de chloro-ettringite n'a pas été clairement démontrée (Chap. I § 3.2.2), mais les chloro-AFm se forment par contre facilement. Par conséquent, en présence de chlorure de zinc (0,5 mol/L), l'hydratation conduirait à la précipitation de chloro-AFm plutôt qu'à celle de CAH_{10} .
- La teneur faible ou nulle en **monosulfoaluminate de calcium hydraté** et la prédominance du sel de Kuzel par rapport au sel de Friedel s'expliquent probablement par la formation d'un système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - $C_3A.CaCl_2.H_{10}$ qui entraîne la précipitation de sel de Kuzel. Glasser et al (**Glasser** 1999) ont en effet montré qu'à 25°C, un tel système conduit, par dissolution-précipitation, à former du sel de Kuzel, le réactif en défaut par rapport à la stoechiométrie étant alors entièrement consommé.

- Les chlorures remplaçant une part importante des sulfates dans la structure des phases AFm, ces derniers sont probablement plus disponibles pour la précipitation d'**ettringite**, ce qui expliquerait qu'il s'en forme plus que dans un mélange CE0.

Pour ce qui est du **zinc**, aucune phase spécifique ($Zn(OH)_2$ par exemple) n'a pu être identifiée. Les hypothèses quant à sa localisation au sein du matériau seront discutées dans la quatrième partie du chapitre, après l'étude des autres formulations préparées avec du $ZnCl_2$.

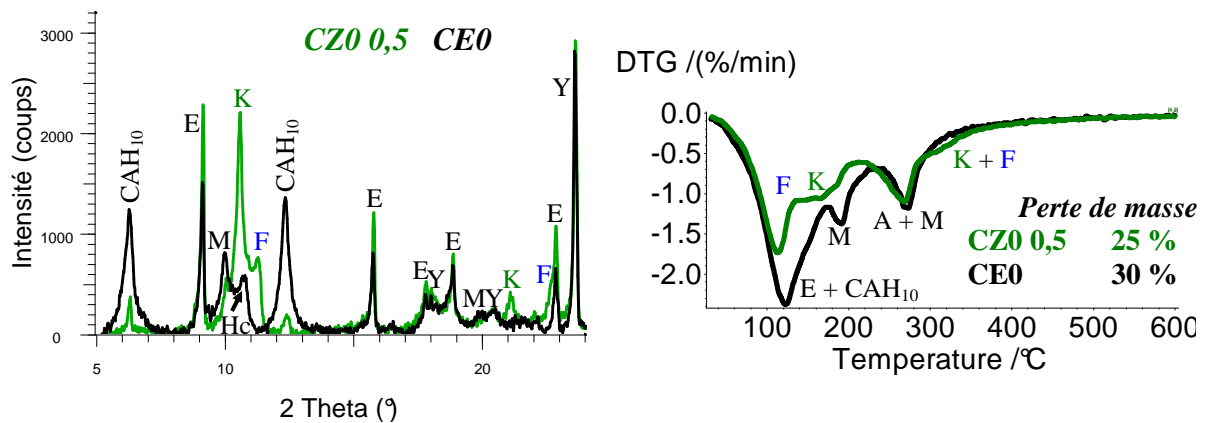


Figure 91 : Comparaison entre CE0 et CZ0,5 à l'échéance de 7 j.

▪ Influence du chlorure de zinc sur le déroulement de l'hydratation

Contrairement aux mélanges préparés avec de l'eau pure, le début de l'hydratation n'est pas marqué par une période d'inertie thermique, mais par la précipitation immédiate de la phase non identifiée λ , accompagnée d'un dégagement de chaleur très important. Ce dernier pourrait être lié à l'exothermicité de la réaction de formation du composé λ , mais il provient probablement aussi en grande partie de la dissolution rapide de la ye'elimeite (6 % entre 5 min et 5 h contre 1 % dans la pâte CE0). La dissolution de la mayenite y contribue peut-être aussi car cet anhydre est a priori plus réactif que la ye'elimeite (Chap. I § 3.1.1). Il faut toutefois noter que l'hydratation de $C_{11}A_7CaF_2$, analogue fluoré de la mayenite, est retardée par le zinc (ZnO) (Quian 1992), cet effet étant accentué en présence de gypse. Un effet similaire du chlorure de zinc sur $C_{12}A_7$ n'est donc pas à exclure.

D'après les diffractogrammes et la courbe de température, il semble que la phase λ continue de se former jusqu'à 1 h après le début de l'hydratation. Ce n'est qu'à partir de cette échéance que la présence d'ettringite est identifiée. **Comment expliquer ce retard dans la formation d'ettringite par rapport aux mélanges gâchés à l'eau pure ?**

Il ne s'agit pas d'un manque de sulfates ou de calcium puisque un peu de gypse est présent à 5 min et que dans le cas de la pâte CZ2 0,5 qui en contient 20 %, l'ettringite ne se forme pas non plus dès le début de l'hydratation (§ 1.1). Deux hypothèses sont donc possibles :

- *un manque d'aluminium* (provenant de la mayenite ou de la ye'elimite), qui est peut-être consommé par la précipitation de la phase λ ,
- *un pH trop bas*, induit par la présence de chlorure de zinc dans la solution de gâchage.

Le pH d'une solution de chlorure de zinc à 0,5 mol/L est de 5,4. Un essai réalisé sur une suspension (E/C = 10) a permis de suivre le pH durant les premières minutes de l'hydratation. La concentration en chlorure de zinc a été ajustée à 0,0275 mol/L de façon à conserver un rapport $ZnCl_2$ /clinker équivalent à celui existant dans une pâte CZ0 0,5. La Figure 92 montre que le saut de pH est immédiat lors de l'ajout du clinker dans l'eau pure, mais qu'il est par contre retardé d'une dizaine de minutes en présence de chlorure de zinc. Par conséquent, le pH est trop faible au début de l'hydratation pour permettre la précipitation d'ettringite (Chap. I § 3.2.2).

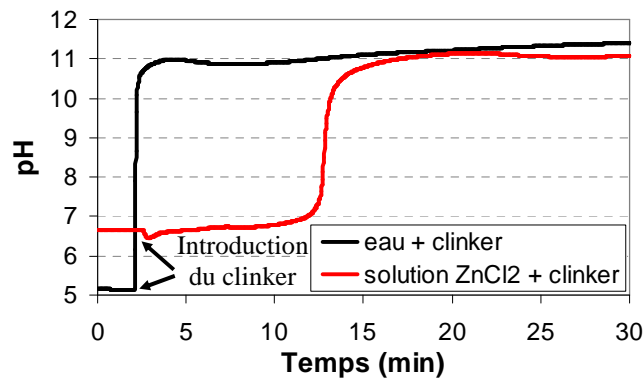


Figure 92 : Evolution du pH lors de l'ajout de clinker dans de l'eau pure et dans une solution à 0,0275 mol/L de chlorure de zinc, rapport E/C = 10, solution thermostatée à 25°C.

Une autre question se pose alors : **comment expliquer ce retard du saut de pH ?** Il pourrait être dû à un retard dans la dissolution des anhydres, mais ce n'est manifestement pas le cas puisque la ye'elimite se dissout plus rapidement que dans le cas d'un mélange CE0. Ainsi, il est nécessaire de dissoudre plus de ye'elimite pour permettre la montée en pH. Ce retard vient donc du fait que les espèces basiques issues de la dissolution du clinker sont neutralisées par la solution de chlorure de zinc.

Après 1 h, la quantité de composé λ présente dans le mélange diminue et il n'en reste presque plus à 24 h. La quantité d'ettringite formée augmente au contraire nettement durant la même période. Malgré la formation de sel de Friedel et d'une petite quantité d' AH_3 , l'hydratation reste beaucoup moins avancée à cette échéance que celle d'une pâte CE0. Ainsi, seuls 18 % de la ye'elimite ont été consommés, contre près de 83 % pour la pâte gâchée à l'eau pure. La présence de chlorure de zinc dans la solution de gâchage influence donc

fortement la vitesse d'hydratation et la phase λ pourrait jouer un rôle significatif dans ce phénomène.

Au-delà de 24 h, l'hydratation continue lentement pendant 50 h, comme le montre l'absence de dégagement de chaleur significatif. Par contre, à 74 h, une hausse de température importante indique une accélération de la réaction, qui est peut-être concomitante de la disparition de la phase λ . L'assemblage minéralogique obtenu à 7 j est probablement en grande partie formé après cette période. Les chloro-AFm qui le composent peuvent se former par hydratation de la ye'elimite et/ou de la mayenite en présence de chlorures ou, dans le cas du sel de Kuzel, provenir d'une réaction entre du sel de Friedel et du monosulfoaluminate de calcium formé transitoirement. A ce stade de l'hydratation, l'avancement réactionnel est un peu moins important que dans le cas d'un mélange CE0 (13 % de ye'elimite restante contre 9 % pour CE0).

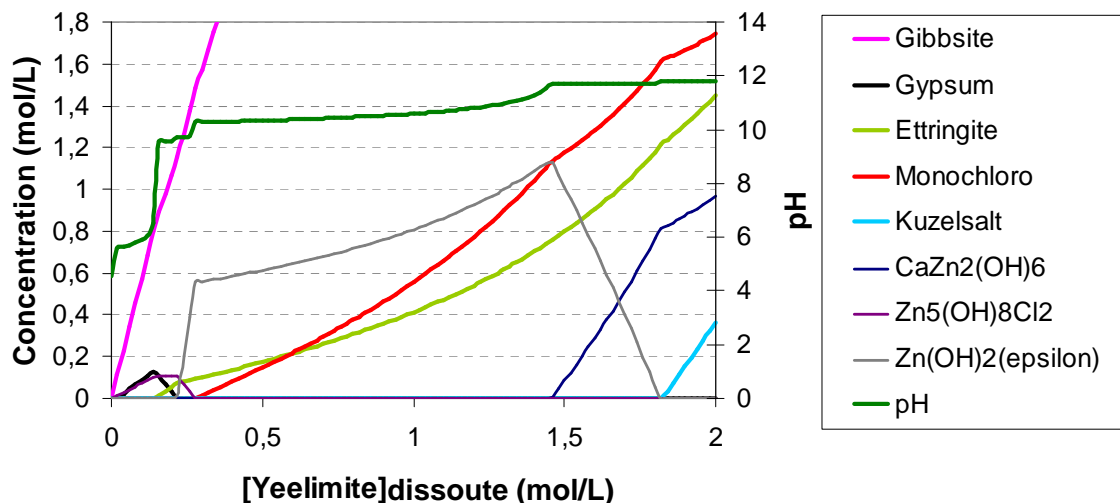


Figure 93 : Hydratation de ye'elimite dans une solution de $ZnCl_2$, données d'entrée : $[Zn^{2+}] = 0,5$ mol/L $[Cl^-] = 1$ mol/L et calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, ZnO exclu de la base.

L'évolution chronologique des phases précipitées (hors phases avec zinc) est en bon accord avec un calcul thermodynamique simulant l'hydratation de ye'elimite dans une solution de chlorure de zinc à 0,5 mol/L. Ainsi, la Figure 93 montre, lorsque la concentration de ye'elimite consommée croît, la précipitation successive d'un mélange de gypse et de gibbsite (AH_3 , $pH < 9,7$), d'ettringite ($pH > 9,5$) avec consommation du gypse, de sel de Friedel (monochloro, $pH > 10,2$) et enfin de sel de Kuzel ($pH > 10,8$). De plus, si l'hydratation de ye'elimite continue, la modélisation thermodynamique montre que la précipitation de sel de Kuzel se poursuit jusqu'à ce que le sel de Friedel ait été totalement consommé. Ensuite, il se forme du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Les principaux désaccords avec les observations réalisées sur la pâte CZ0 0,5 sont la présence de phases contenant du zinc qui ne sont pas observées expérimentalement, et la précipitation massive de gibbsite dès le début de l'hydratation. L'absence d' AH_3 dans la pâte pourrait s'expliquer si l'aluminium issu de la ye'elinite était consommé par la phase λ . Cela pourrait aussi expliquer le retard de la montée en pH, puisque l'espèce basique issue de la dissolution de la ye'elinite est $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

▪ *Influence de la concentration en chlorure de zinc*

L'ajout de 0,5 mol/L de ZnCl_2 dans la solution de gâchage a d'abord un effet accélérateur, avec la précipitation de la phase λ , mais ralentit ensuite fortement la réaction. Qu'en est-il pour des concentrations différentes ?

- Pour 0,01 mol/L, le début de la phase accélérée est retardé d'environ 1 h par rapport à CE0 (mesure effectuée en calorimétrie isotherme à 25°C). Le flux de chaleur maximum est aussi plus faible (8 mW contre environ 12 mW) et décalé dans le temps d'environ 7 h (Figure 173 Annexe A). L'hydratation est donc ralentie, même pour une teneur aussi faible en chlorure de zinc. Ce retard est toutefois inférieur à celui observé pour une concentration de 0,5 mol/L. Aucune modification minéralogique n'est observée, mais cela s'explique probablement par la quantité très faible de chlorure de zinc introduite dans le mélange.
- Pour 2 mol/L, la consommation de ye'elinite s'accélère entre 5 et 24 h, soit beaucoup plus tôt que pour une concentration de 0,5 mol/L ou même que pour une pâte CE0. Une plus grande quantité de ye'elinite doit en effet être dissoute avant que le pH ne soit suffisant pour permettre la précipitation d'ettringite. Au niveau minéralogique, la phase λ est présente en quantité importante à 5 min, avec du gypse et peut-être un peu de simonkolleite ($\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mal cristallisée. A 24 h et 7 j, le mélange contient majoritairement de l'ettringite alors que la teneur en composé λ a été divisée par 4 (d'après les résultats de diffraction X). Aucune phase AFm n'est par contre détectée, même après 90 j d'hydratation.

L'intérêt de ces essais est double : il permet d'une part d'étudier l'effet de la concentration en chlorure de zinc et, d'autre part, d'augmenter la teneur en zinc du mélange afin de faciliter l'identification des phases susceptibles d'en contenir. Il faut cependant noter que des concentrations différentes peuvent conduire à stabiliser des phases différentes. Il

ressort que le chlorure de zinc a un effet sur l'hydratation dès les faibles concentrations, mais que son influence sur la vitesse d'hydratation n'est pas monotone (cette tendance a aussi été observée lors d'essais de calorimétrie semi-adiabatique, Figure 174 Annexe A). Cela témoigne de l'existence de processus aux effets antagonistes sur la vitesse d'hydratation. Pour des teneurs très importantes (2 et 5 mol/L), la présence de simonkolleite et d'une quantité importante de C-(A)-S-H est détectée. Ces phases pourraient éventuellement intervenir dans les mécanismes d'immobilisation du zinc dans une pâte préparée avec 0,5 mol/L de chlorure de zinc et seront donc étudiées dans la dernière partie du chapitre.

La concentration de 0,01 mol/L ne permettant pas de recueillir des données minéralogiques sur l'action du chlorure de zinc, ce travail de thèse restera centré sur l'étude de la concentration la plus représentative du déchet, c'est-à-dire 0,5 mol/L.

En résumé, l'ajout de 0,5 mol/L de chlorure de zinc a plusieurs effets sur l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux sans gypse. Il entraîne en particulier :

- **la formation d'une phase transitoire non identifiée, notée λ , dès le début de l'hydratation, l'ettringite étant le deuxième hydrate formé,**
- **la précipitation de chloro-AFm, sels de Kuzel et Friedel, qui se forment de façon privilégiée par rapport au CAH_{10} et au $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ majoritaires en l'absence de $ZnCl_2$; le sel de Kuzel, l'ettringite et l' AH_3 sont les principaux constituants de l'assemblage minéralogique et aucun composé spécifique du zinc n'a été détecté,**
- **un fort retard, de plusieurs jours, de la phase d'hydratation accélérée correspondant à une consommation massive de ye'elinite, l'avancement réactionnel à 7 j n'étant toutefois que légèrement inférieur à celui d'une pâte CE0,**
- **la séquence des hydrates précipités (hors phases contenant du zinc) (Figure 94) est bien décrite par un modèle thermodynamique simulant l'ajout progressif de ye'elinite dans une solution de chlorure de zinc.**

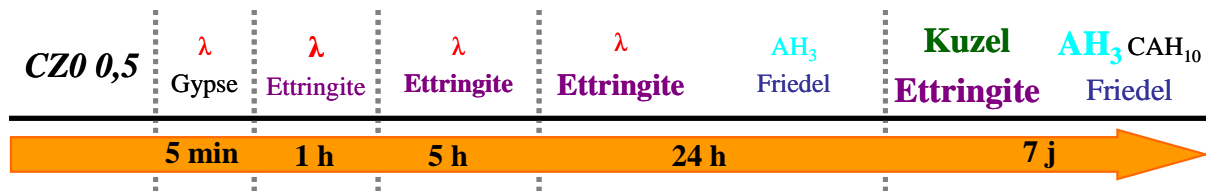


Figure 94 : Evolution de la minéralogie de la pâte CZ0 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

1.2.2 CZ0t 0,5, pâte de ciment sans gypse avec $ZnCl_2$ (0.5 mol/L) et cycle thermique

1.2.2.A Données expérimentales

Entre 0 et 5 h, la température de la pâte augmente rapidement de 15 min ($24^\circ C$) à 1 h ($27,5^\circ C$) puis plus lentement ensuite, pour finalement atteindre $30^\circ C$. Dans le même temps, 17 % de ye'elinite présente dans le mélange a été consommée (Figure 95) et un mélange d'ettringite, de phase λ et d' AH_3 a précipité (Figure 96 et Figure 97). La phase accélérée commence à 13,4 h. Elle est caractérisée par une augmentation très rapide de la température qui atteint $66,5^\circ C$ à 14,4 h (point d'inflexion de la courbe), puis passe par un maximum de $84,8^\circ C$ à 15,8 h avant de décroître.

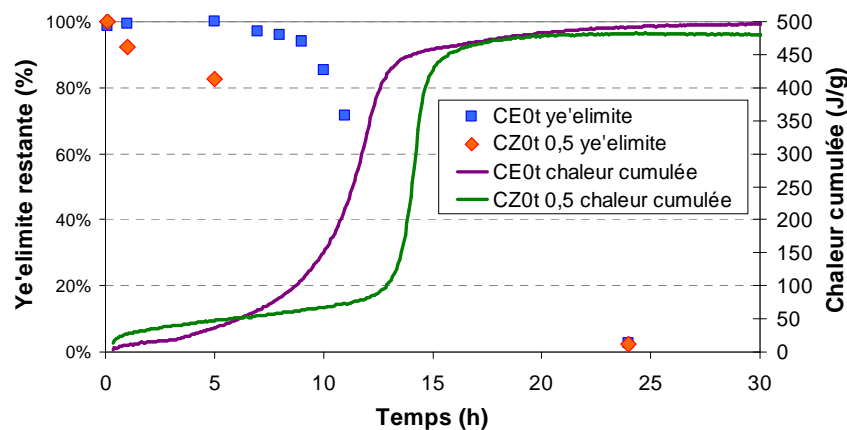


Figure 95 : Evolution de la proportion de ye'elinite et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant dans les pâtes de ciment CE0t et CZ0t 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation.

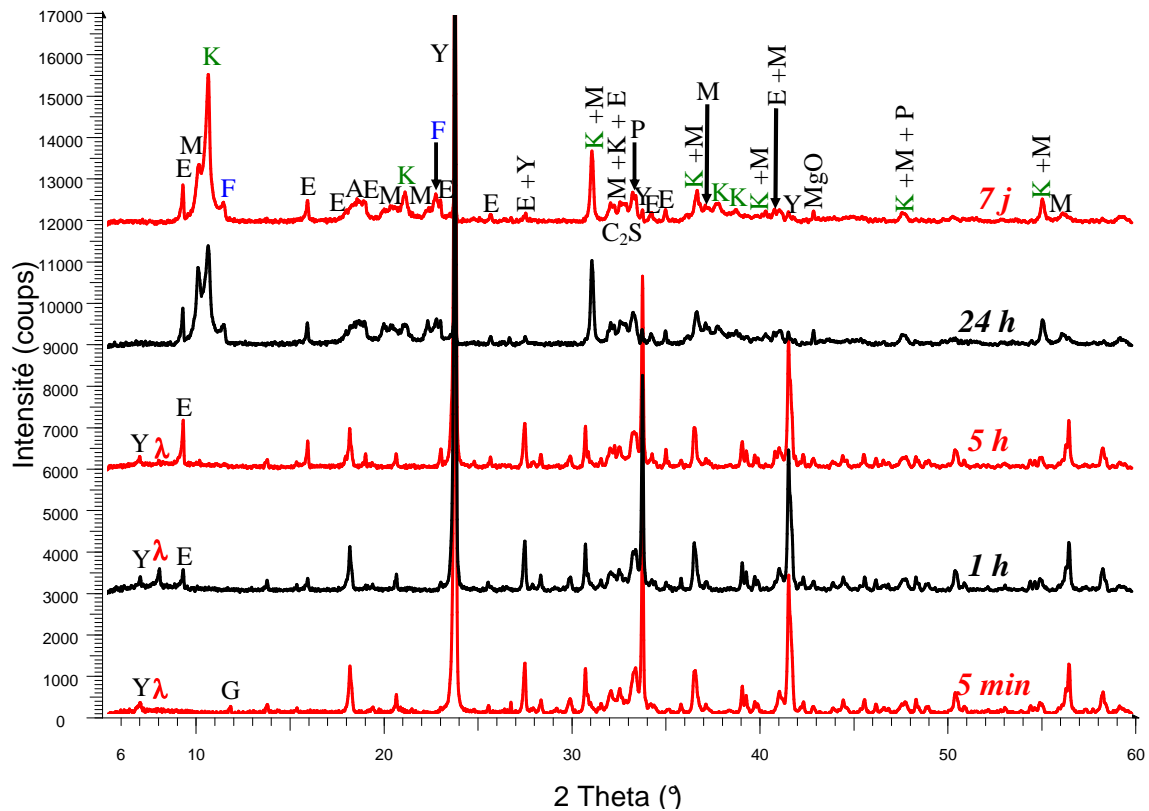


Figure 96 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ0t 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

A 24 h (72,7°C), la quasi-totalité de la ye'elinite (98 %) a réagi, le composé λ n'est plus détecté et l'assemblage minéralogique s'est complexifié. Il comporte désormais un mélange de chloro-AFm, de monosulfoaluminate de calcium hydraté, d'ettringite et d' AH_3 :

- vers 84 puis 104 °C, décomposition du composé λ (avant 24 h), de l'ettringite, et perte de masse secondaire de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- vers 124 °C, déshydratation du gypse,
- vers 144, 168 et 313 °C, décomposition des chloro-AFm (principalement du sel de Kuzel),
- vers 187 °C, perte de masse principale de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- vers 267 °C, décomposition d' AH_3 et perte de masse secondaire de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$.

A 7 j (24 °C), la teneur en sel de Kuzel a augmenté au détriment de celle en $C_3A.C\check{S}.H_{12}$. Aucun autre changement n'est observé. Le mélange est resté plus de 27 h au-dessus de 50 °C et la chaleur cumulée maximale atteint 483 J/g.

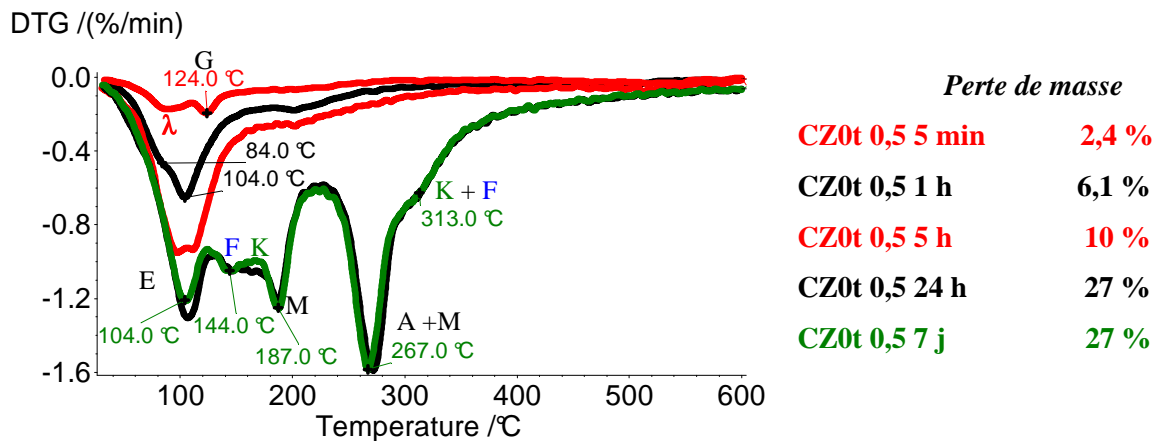


Figure 97 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ0t 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

1.2.2.B Interprétation – Discussion

▪ L'assemblage minéralogique

– Influence du chlorure de zinc

Comme dans le cas de CZ0 0,5, la présence de 0,5 mol/L de chlorure de zinc dans la solution de gâchage a une influence dès les premières heures de l'hydratation. Elle entraîne la formation de la phase λ et retarde la précipitation initiale d'ettringite (à 5 min). Cette dernière se forme toutefois en quantité plus importante que dans une pâte CE0t aux échéances suivantes.

A 24 h comme à 7 j, le composé λ n'est plus détecté et les hydrates se sont fortement développés. La minéralogie diffère alors nettement de celle d'un mélange CE0t (Figure 98.a, ATG Figure 170.a Annexe A). Les principaux hydrates identifiés sont en effet le sel de Kuzel, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et AH_3 , alors que la pâte CE0t est principalement constituée d'un mélange des deux derniers. L'ettringite et du sel de Friedel complètent l'assemblage minéralogique de la pâte CZ0t 0,5. Par rapport à la pâte CE0t, il y a donc 3 différences notables :

- la présence de chloro-AFm et d'ettringite,
- la forte diminution de la teneur en $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- l'absence de strätlingite et de katoite silicatée.

Les deux premiers points s'expliquent par la présence de chlorures, comme cela a été expliqué précédemment (§ 1.2.1). La présence simultanée de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ et de sel de Friedel constitue en effet un système métastable à 25 °C qui conduit à la précipitation de sel de Kuzel, comme cela est d'ailleurs observé entre 24 h et 7 j. Cet assemblage minéralogique n'est donc

pas en équilibre et va probablement continuer à évoluer jusqu'à ce que l'un des deux hydrates ait été entièrement consommé. La présence d'ettringite aura aussi une influence sur l'établissement de cet équilibre.

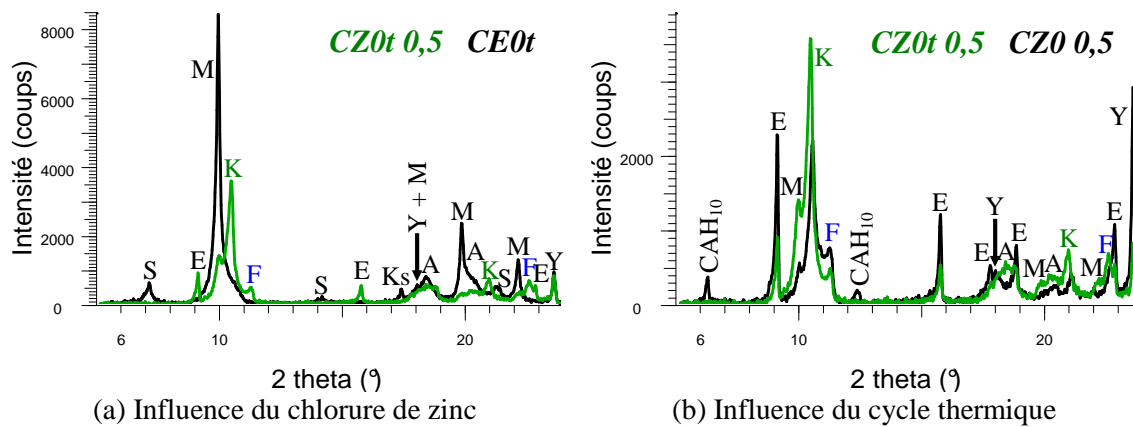


Figure 98 : (a) Comparaison entre CE0t et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j.

L'absence de strätlingite et de katoite silicatée pourrait résulter d'un retard de l'hydratation de la bélite. Un tel phénomène en présence de zinc a déjà été décrit dans le cas des ciments Portland (Arliguie 1985; 1990b).

– **Influence de la cure avec cycle thermique**

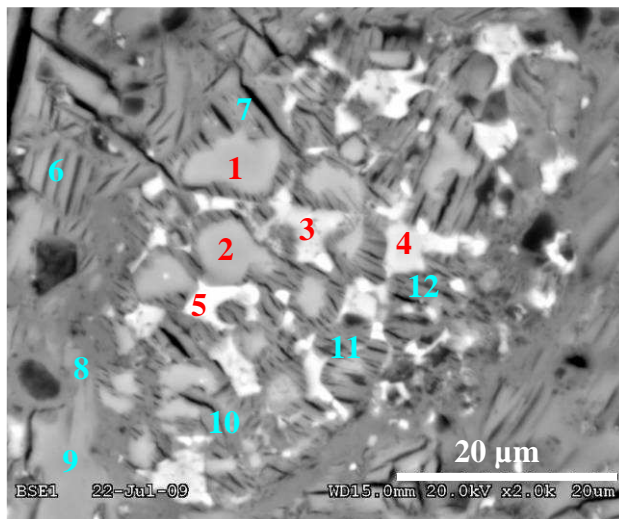
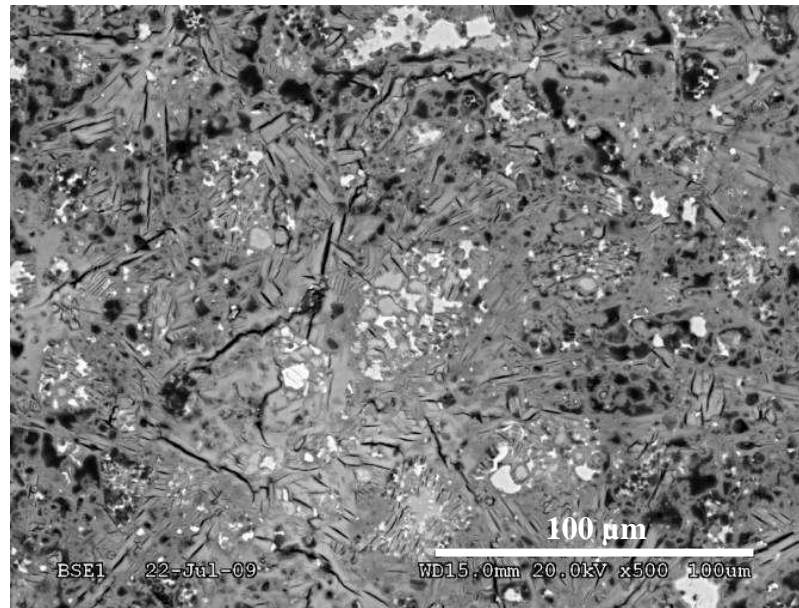
Les effets d'une cure avec cycle thermique sont connus dans le cas de pâtes gâchées avec de l'eau pure (Chap. III § 4). Ils ne sont pas modifiés par la présence de ZnCl₂ (Figure 98.b ; ATG Figure 170 Annexe A) :

- la formation de C₃A.C \check{S} .H₁₂ est favorisée par rapport à celle d'ettringite,
- le CAH₁₀ est absent de l'assemblage minéralogique.

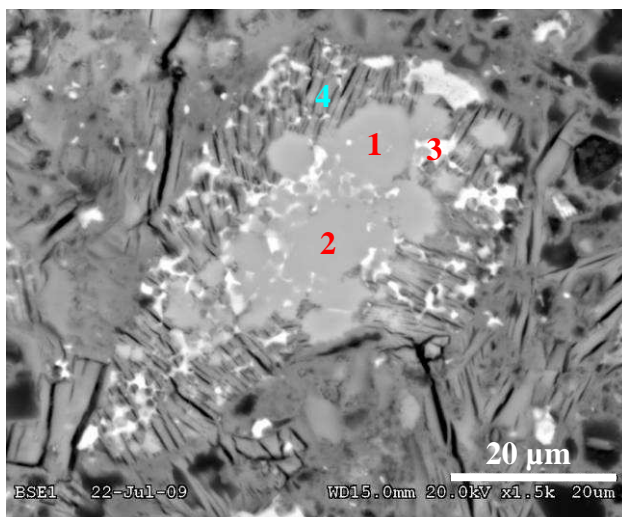
D'autre part, la précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté favorise la formation de sel de Kuzel par dissolution du sel de Friedel, dont la teneur diminue donc.

▪ **Observation de la microstructure**

Une fois les hydrates identifiés, se pose la question de leur assemblage au sein du matériau. Des observations de la microstructure (sur section polie) ont été réalisées sur une pâte âgée de 7 j par microscopie électronique à balayage. Les images présentées Figure 99 montrent que la pâte est assez poreuse. Les liants sulfo-alumineux sont en effet connus pour avoir une macroporosité plus importante que les ciments Portland (Chap. I § 4.1.2). Il faut toutefois noter qu'une partie de cette porosité a pu être créée par la dessiccation sous vide imposée aux échantillons lors de leur préparation.



- 1 : ye'elinite
- 2 : ye'elinite
- 3 : bélite
- 4 : bélite
- 5 : pérovskite
- 6 : mélange d'AFm
- 7 : mélange d'AFm
- 8 : mélange d'AFm + AH₃
- 9 : Chloro-AFm majoritaire
- 10 : mélange d'AFm
- 11 : mélange d'AFm
- 12 : mélange d'AFm



- 1 : ye'elinite
- 2 : ye'elinite
- 3 : bélite
- 4 : mélange d'AFm

Figure 99 : Microstructure d'une pâte CZ0t 0,5 âgée de 7 j, observation au MEB sur section polie (électrons rétrodiffusés).

Il reste des vestiges des grains anhydres présents dans le clinker : il s'agit principalement de bélite et de pérovskite, mais un peu de ye'elimite a aussi été identifiée. En accord avec l'étude minéralogique, aucun hydrate silicaté n'a pu être identifié.

Les phases AFm sont par contre largement présentes. Elles se trouvent sous la forme de plaquettes qui forment des zones poreuses quand elles sont positionnées perpendiculairement à la surface de l'échantillon et des zones denses quand elles sont parallèles à cette dernière. Le monosulfoaluminate de calcium hydraté et les chloro-AFm semblent former un mélange assez intime car il n'a pas été possible expérimentalement de les distinguer les uns des autres. L'ettringite et l'AH₃ n'ont pas non plus été observés séparément des autres hydrates.

Enfin, aucune phase spécifique au zinc n'a été détectée. Des cartographies EDS (Energy Dispersive Spectrometry) ont montré que cet élément est réparti de façon assez uniforme dans toute la pâte (sauf dans les vestiges de grains de clinker qui n'en contiennent pas).

▪ ***La vitesse d'hydratation***

– ***Influence de la cure avec cycle thermique***

Dans le cas des pâtes gâchées à l'eau, la cure avec cycle thermique accélère la réaction. Cela implique un avancement réactionnel à 7 j plus important (la teneur résiduelle en ye'elimite à 7 j passe ainsi de 9 % pour la pâte CE0 à 2 % pour la pâte CE0t), même si le délai avant la phase accélérée n'est pas réduit.

En présence de chlorure de zinc, l'effet du cycle thermique est beaucoup plus marqué :

- *la ye'elimite* est consommée plus rapidement et sa teneur résiduelle à 7 j passe de 13 à 1 %,
- *le délai avant la phase accélérée* est réduit de plus de 80 %, soit d'environ 60 h.

Comment expliquer ce dernier point ? Une piste évoquée pour expliquer le retard d'hydratation du mélange CZ0 0,5 est qu'il est peut-être lié à la présence de la phase λ , dont il reste encore des traces à 24 h. Ce composé disparaît plus rapidement dans la pâte avec cycle thermique CZ0t 0,5, soit parce qu'il est moins stable en température, soit parce que tout comme la ye'elimite, il est consommé plus rapidement. En tout état de cause, il semble possible que la forte accélération de l'hydratation induite par le cycle thermique soit liée à la disparition plus rapide du composé λ .

– *Influence du chlorure de zinc*

Bien que moins marquée, l'influence du chlorure de zinc sur la vitesse réactionnelle d'un mélange avec cycle thermique est très similaire à celle observée lors d'une conservation à 20 °C. Le chlorure de zinc provoque :

- *un dégagement de chaleur initial plus important* lié à la dissolution de 8 % de la ye'elimeite à 1h et peut-être à la précipitation de la phase λ dont la teneur maximale est atteinte à cette échéance,
- *une précipitation d'ettringite retardée,*
- *un retard de 3,7 h du début de la phase accélérée* ; ce retard se réduit toutefois à 2,2 h en mesurant l'écart entre les points d'inflexion, ce qui signifie que l'hydratation est plus rapide durant cette période que pour un mélange CE0t,
- *un avancement réactionnel à 7 j peut-être moins important,* compte tenu de l'absence de strätlingite à cette échéance.

Du point de vue du schéma réactionnel, il faut noter que, comme dans le cas de CE0t, la teneur en ettringite n'augmente plus entre 5 h et 7 j. Elle semble même légèrement diminuer, ce qui s'explique par le fait que les températures élevées atteintes par le mélange (jusqu' à 85 °C) favorisent la stabilité du monosulfoaluminate de calcium hydraté aux dépends de l'ettringite (Chap. I § 3.2.2). La phase accélérée de l'hydratation correspond donc principalement à la formation de phases AFm et d'AH₃.

Comme dans le cas du mélange CZ0 0,5, l'ajout de 0,5 mol/L de chlorure de zinc provoque un retard de l'hydratation, mais celui-ci est plus réduit. La composition de la phase λ , qui est peut-être liée à ce retard, restant inconnue, nous avons abordé le problème sous un autre angle, en essayant de déterminer si le retard est plutôt lié au zinc Zn²⁺ ou, au contraire, aux chlorures. Pour cela, des essais de calorimétrie semi-adiabatique ont été réalisés en introduisant dans l'eau de gâchage des mortiers différents sels solubles à 0,5 mol/L. Deux cations, Ca²⁺ et Zn²⁺, et trois anions, SO₄²⁻, 2 NO₃⁻ et 2 Cl⁻, ont été comparés (Figure 100).

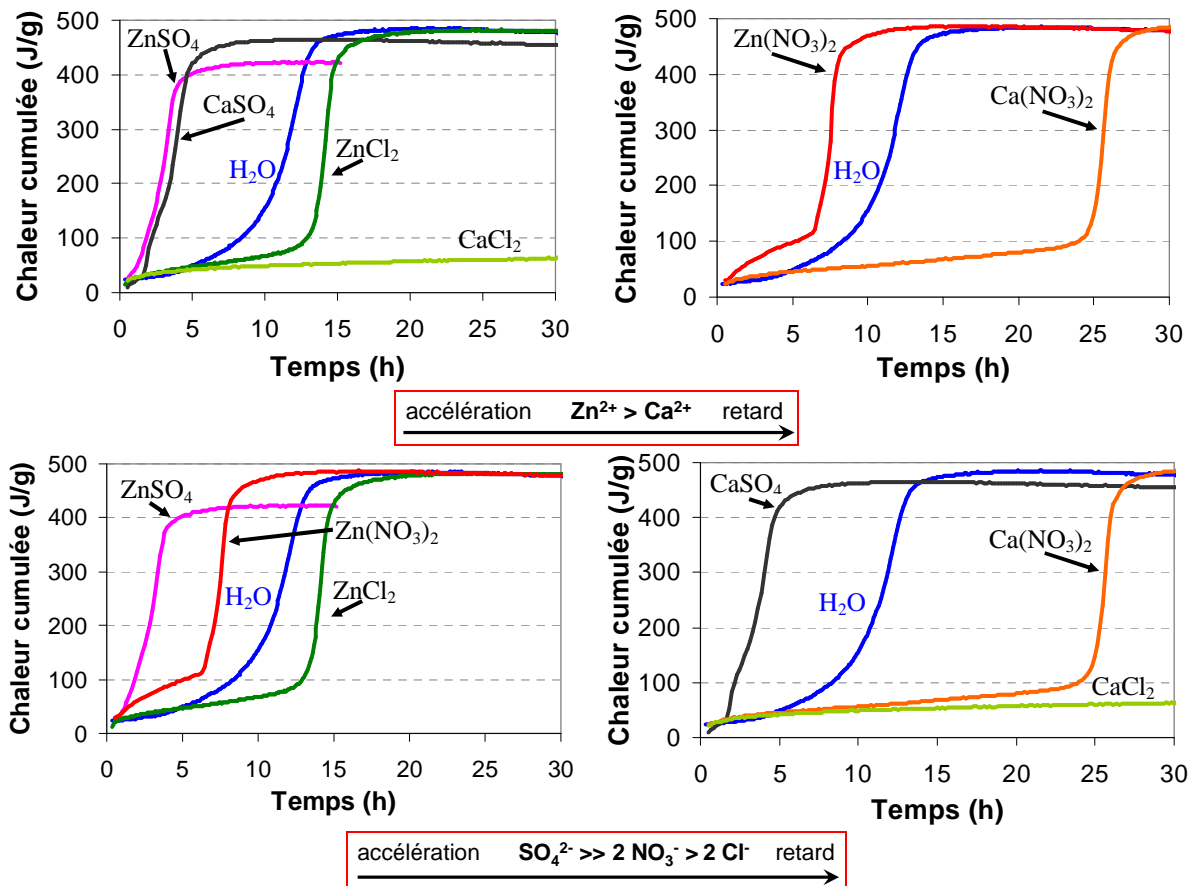


Figure 100 : Effet de différents sels solubles à 0,5 mol/L sur la vitesse d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux sans gypse, la température des solutions est amenée à 20 ± 1 °C avant le gâchage.

Pour ce qui est des **cations**, il ressort de ces essais que quel que soit le contre-ion, l'hydratation est plus rapide en présence de zinc que de calcium. La différence est particulièrement importante quand l'anion associé est Cl⁻ : l'écart entre les points d'inflexion des courbes de chaleur cumulée est en effet de 124 h, soit plus de 5 j.

Quel que soit le cation associé, les **anions** Cl⁻ retardent l'hydratation alors que les sulfates l'accélèrent fortement. L'influence des nitrates dépend par contre du contre-ion : effet accélérateur pour Zn(NO₃)₂, mais retardateur pour Ca(NO₃)₂.

Ces résultats indiquent donc que le retard induit par la présence de ZnCl₂ dans la solution de gâchage d'une pâte sans gypse serait plutôt dû à l'action des chlorures qu'à celle des cations Zn²⁺. Un effet retard des chlorures (ajouté sous forme de CaCl₂) sur l'hydratation a déjà été mis en évidence par Lan et Glasser (Lan 1996) (Chap. I § 3.3.3). Ces auteurs proposent l'explication suivante : la formation de l'ettringite serait défavorisée au profit de celle du sel de Friedel. Ce dernier, en précipitant à la surface des grains de clinker, formerait une barrière diffusionnelle qui ralentirait leur hydratation. Cependant, dans le cas des pâtes CZ0 0,5 et CZ0t 0,5, le sel de Friedel n'est pas détecté avant 24 h et l'ettringite est le deuxième hydrate formé après la phase λ. D'autre part, il se forme plus d'ettringite en

présence de chlorure de zinc qu'en son absence. Cette explication n'est donc pas applicable, en raison d'une composition de ciment différente et/ou d'un effet du contre-ion Zn^{2+} . Dans notre cas, une partie des chlorures pourrait être contenue dans la structure du composé λ .

En résumé,

- en l'absence de gypse, l'ajout de 0,5 mol/L de $ZnCl_2$ a les mêmes effets sur l'hydratation quel que soit le type de cure appliqué (Figure 101) :
 - formation transitoire du composé λ dès le début de l'hydratation, l'ettringite étant le deuxième hydrate formé, même si sa précipitation est retardée,
 - formation d'un système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12} - C_3A.CaCl_2.H_{10}$ qui entraîne la formation du sel de Kuzel et favorise la précipitation d'ettringite (1 mole de sel de Kuzel ne consommant que 0.5 mole de sulfates),
 - légère diminution de l'avancement réactionnel à 7 j,
- la cure avec cycle thermique entraîne la disparition plus rapide de la phase λ et accélère fortement la vitesse d'hydratation; le délai avant la phase accélérée est ainsi réduit de près de 80 %,
- les chlorures pourraient, au même titre que le composé λ (qui en contient peut-être), être impliqués dans les mécanismes responsables du retard de la vitesse réactionnelle : ils tendent en effet à ralentir l'hydratation des ciments sulfo-alumineux sans gypse, alors que les cations Zn^{2+} ont l'effet contraire.

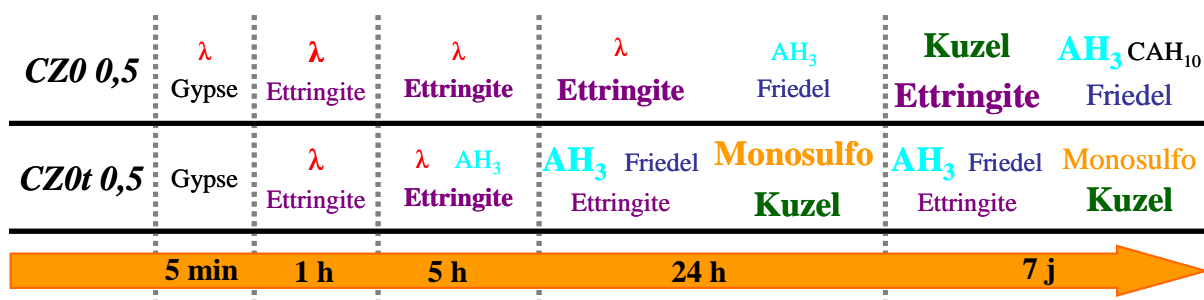


Figure 101 : Evolution de la minéralogie des pâtes CZ0 0,5 et, CZ0t 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

1.2.3 CZ2 0,5, pâte de ciment avec ZnCl₂, 20% de gypse et cure à 20°C

1.2.3.A Données expérimentales

A l'échéance à 5 min, le seul hydrate présent est la phase λ (Figure 58). Un premier dégagement de chaleur a eu lieu en même temps que sa précipitation, mais son maximum a probablement été atteint avant que le suivi de température ne soit commencé (Figure 103). Une heure après, la quantité de composé λ a fortement augmenté et de l'ettringite s'est formée. Les thermogrammes confirment la présence de ces deux hydrates (Figure 60) :

- vers 80 et 128 °C, déshydratation de l'ettringite,
- vers 108 °C, décomposition de la phase λ ,
- vers 141 °C, perte de masse principale du gypse,
- vers 274 °C, décomposition d'AH₃.

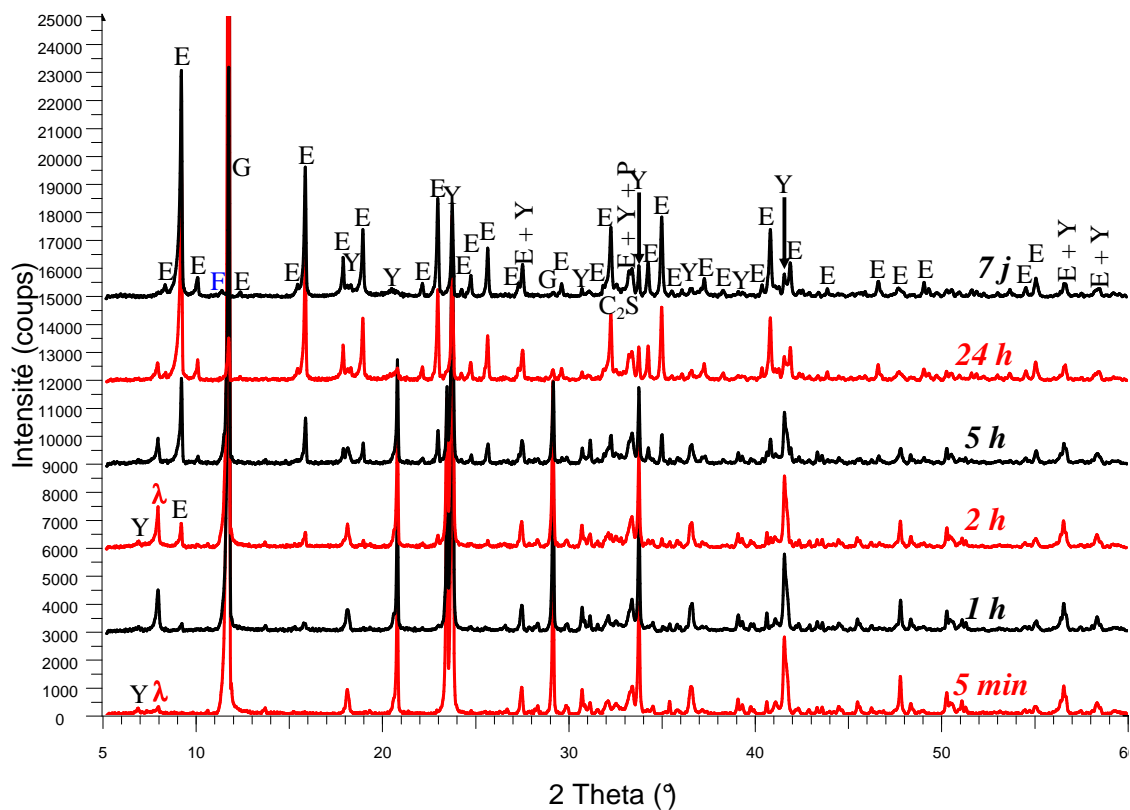


Figure 102 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ2 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

Le maximum d'un second pic de température (22,3 °C) est atteint à 1,3 h et un troisième se produit vers 2,7 h (22,2 °C), avant que le principal dégagement de chaleur ne débute vers 4,3 h (Figure 103). A 5 h, l'intensité des signaux correspondant à l'ettringite a augmenté et 39 % de la ye'elinite a été consommée. L'évaluation de la teneur en gypse est moins fiable, mais de 30 % à 60 % de la teneur initiale a réagi à cette échéance. Le maximum du principal

dégagement de chaleur est atteint vers 8 h 30 avec 22,4 °C. Après cet évènement, à 24 h, la quasi-totalité du gypse et 79 % de la ye'elimité ont été consommés. La teneur en ettringite est alors environ deux fois plus importante qu'à 5 h.

Au-delà de 24 h, aucun nouvel évènement thermique n'est enregistré et la quantité de ye'elimité résiduelle évolue peu : elle atteint 18 % à 7 j. A cette échéance, le composé λ n'est plus présent, mais du sel de Friedel est détecté.

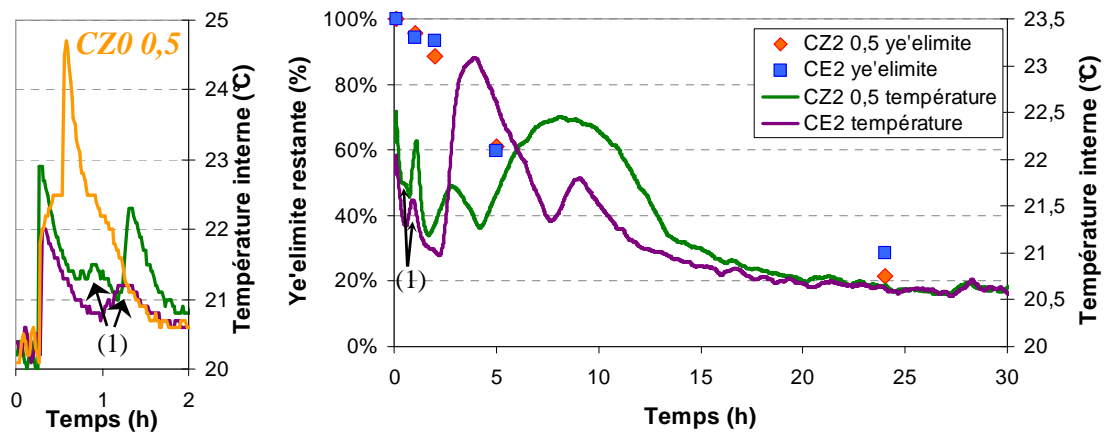


Figure 103 : Evolution de la proportion de ye'elimité et de la température interne dans les pâtes de ciment CE2 et CZ2 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation, sur le graphique de droite les courbes sont lissées, (1) artefact causé par un défaut de régulation de l'enceinte climatique.

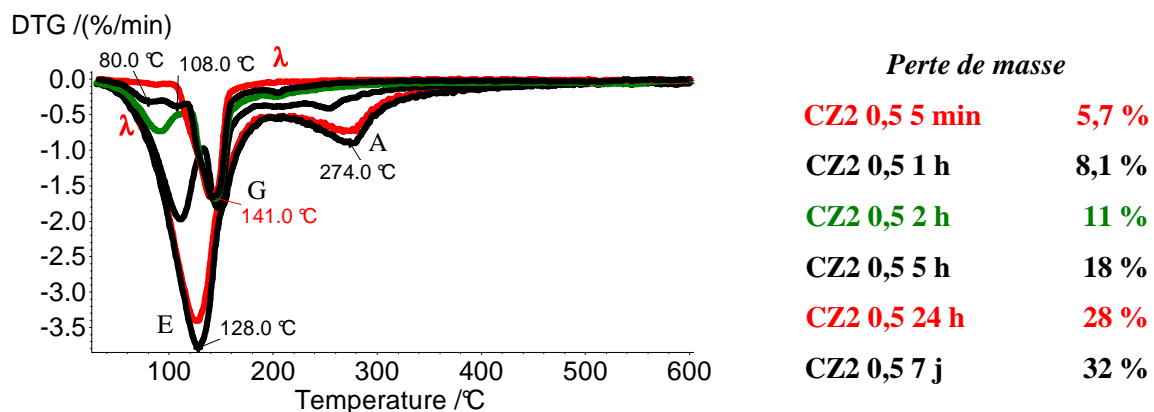


Figure 104 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ2 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

1.2.3.B Interprétation – Discussion

- **L'assemblage minéralogique**
 - **Influence du chlorure de zinc**

A 7 j, l'assemblage minéralogique est très proche de celui d'une pâte préparée sans $ZnCl_2$ (Figure 105.a ; Figure 171 Annexe A). Dans ces deux mélanges, l'ettringite et AH_3 sont en effet les deux principaux hydrates formés. Des différences significatives existent néanmoins, mais restent minimales au regard du pourcentage massique représenté par ces hydrates :

- présence de sel de Friedel,
- absence de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$,
- hausse de la teneur en ettringite.

La forte teneur en chlorures, due à la présence de $ZnCl_2$ dans la solution de gâchage entraîne en effet la précipitation de chloro-AFm à défaut du monosulfoaluminate de calcium hydraté. De plus, les sulfates n'étant pas consommés dans cette réaction, ils permettent la formation d'ettringite en quantité plus importante.

D'autre part, comme dans les pâtes précédentes, aucune phase spécifique du zinc n'est détectée.

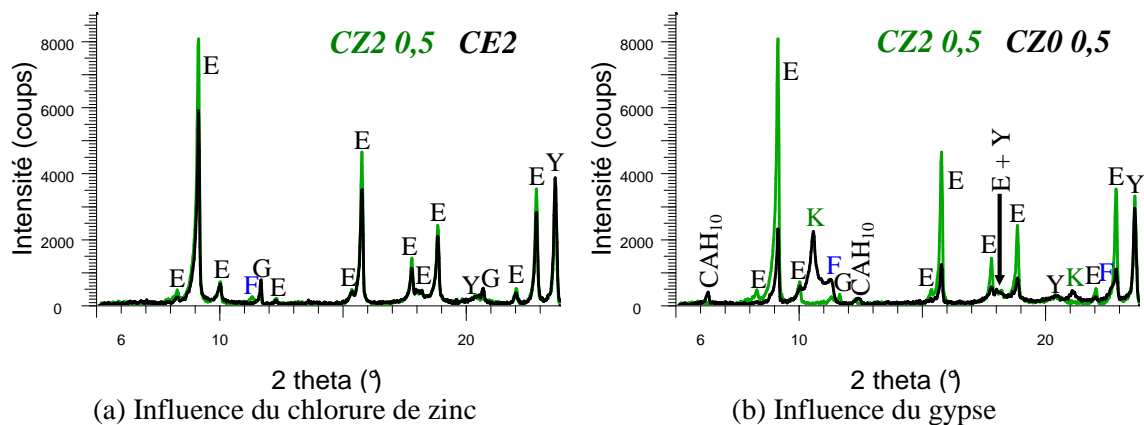


Figure 105 : (a) Comparaison entre CE2 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j.

– **Influence du gypse**

L'ajout de chlorure de zinc entraîne comme précédemment la précipitation rapide du composé λ . Toutefois, en présence de gypse, il en précipite une quantité plus importante : sa principale raie de diffraction est en effet 4 fois plus intense à 1 h que dans le cas d'une pâte CZ0 0,5. En cohérence avec nos précédentes observations, cette phase n'est plus détectée après 7 j d'hydratation.

A cette échéance, la présence de gypse a les mêmes effets que ceux qui ont été décrits dans le chapitre précédent (Chap. III § 2.2.1) (Figure 105.b ; ATG en Figure 171 Annexe A) :

- le CAH_{10} n'est plus détecté,
- la formation d'ettringite est favorisée.

De plus, elle favorise la précipitation du sel de Friedel par rapport au sel de Kuzel, tout en limitant fortement leurs teneurs.

Comme le **sel de Kuzel** est issu du système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12} - C_3A.CaCl_2.H_{10}$, son absence est logique : la présence de 20 % de gypse limite en effet fortement la formation de

C₃A.CŠ.H₁₂ (Chap. III § 2.2.1). L'excès de chlore étant alors très important, comment expliquer la faible teneur en sel de Friedel ?

D'après Damidot (**Damidot** 1994a), à l'instar du monosulfoaluminate de calcium hydraté, en présence de gypse, le **sel de Friedel** est en compétition avec l'ettringite (Figure 106). La quantité limitée de sel de Friedel est donc une conséquence de la présence de 20 % de gypse dans le ciment.

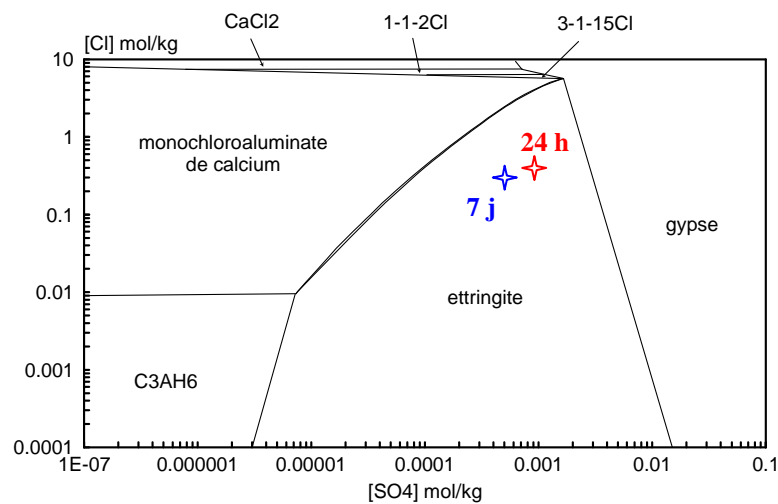


Figure 106 : Diagramme de phases simplifié du système CaO-Al₂O₃-CaSO₄-CaCl₂-H₂O à 25°C. 1-1-2Cl = CaO.CaCl₂.2H₂O et 3-1-15Cl = 3CaO.CaCl₂.15H₂O, les étoiles se rapportent à la composition de la solution interstitielle indiquée Tableau 35.

Les chlorures n'étant que peu consommés, ils doivent se retrouver dans la solution interstitielle. Pour le vérifier, des extractions de solution interstitielle (détails en Annexe B) ont été réalisées à 24 h, 7 j et 28 j sur des pâtes de type CZ2 0,5 avec un rapport E/C de 0,75 au lieu de 0,55 (Tableau 35). Des pâtes de type CE2 avec le même rapport E/C ont été utilisées comme références. Ces essais avaient un autre objectif majeur : **déterminer si du zinc est présent ou non en solution interstitielle.**

| | CE2 | | | CZ2 0,5 | | |
|-------------------------------|---------|------|------|---------|------|------|
| | 1j | 7j | 28j | 1j | 7j | 28j |
| Zn ²⁺ | < 0,002 | | | | | |
| K ⁺ | 53 | 55 | 52 | 82 | 90 | 97 |
| Na ⁺ | 21 | 15 | 5,5 | 60 | 59 | 32 |
| Ca ²⁺ | 0,47 | 0,25 | 0,20 | 250 | 140 | 82 |
| Sr ²⁺ | < 0,001 | | | 7,6 | 4,8 | 3,8 |
| Al ³⁺ | 12 | 7,6 | 6,9 | < 0,001 | | |
| Cl ⁻ | 7 | 5 | 4 | 250 | 190 | 150 |
| SO ₄ ²⁻ | 1,3 | 0,82 | 2,4 | 0,89 | 0,44 | 0,77 |
| pH | 12,3 | 12,4 | 12,3 | 9,8 | 9,6 | 9,5 |
| Conductivité (mS) | 8,2 | 11 | 9,2 | 49 | 37 | 32 |

Tableau 35 : Composition en mmol/L des solutions interstitielles de pâtes CE2 et CZ2 0,5 âgées de 1, 7 et 28 j, mesures réalisées par chromatographie ionique et ICP.

D'après ces données, le **zinc** est absent de la solution interstitielle. Il est donc insolubilisé, ce qui n'est pas étonnant compte tenu du pH de la solution. Dans l'eau pure, le zinc Zn^{II} commence en effet à précipiter, sous forme d'hydroxyde, pour un pH voisin de 6 (0,5 mol/L, 25°C). Ces résultats montrent aussi que la présence de chlorure de zinc entraîne, malgré une plus forte alcalinité, une diminution du pH de plus de 2 unités pour atteindre 9,5 à 9,8. Ces valeurs de pH, sont en accord avec nos calculs thermodynamiques (§ 1.2.1 et Figure 107), qui indiquent que, dans ces systèmes, la précipitation d'ettringite a lieu pour un pH voisin de 9,5-9,6.

Pour ce qui est des **chlorures**, la solution interstitielle en contient, comme attendu, une quantité très importante : 250 mmol/L à 24 h et 190 mmol/L à 7 j. De plus, d'après le diagramme simplifié présenté Figure 106, de telles concentrations associées à une teneur en sulfates voisine de 0,4 à 0,9 mmol/L situent le système dans le domaine de stabilité de l'ettringite (toutes considérations vis-à-vis du pH mises à part). Cela correspond donc à nos précédentes observations sur l'assemblage minéralogique. Par ailleurs, il semble que cette forte teneur en chlorures soit notamment contrebalancée par l'augmentation des concentrations en alcalins et par la présence de cations Ca^{2+} . La concentration en calcium de la solution interstitielle de CZ2 0,5 est en effet plusieurs centaines de fois supérieure à celle de la solution interstitielle de CE2.

▪ ***La vitesse réactionnelle : influence du gypse et de $ZnCl_2$***

En présence de gypse (20 %) et de chlorure de zinc (0,5 mol/L), le début de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux est marqué par plusieurs pics de température successifs.

- Le premier a lieu dès la mise en contact du ciment avec l'eau. Il intervient donc plus tôt que dans les mélanges sans gypse, mais reste probablement associé au même phénomène : la consommation de ye'elinite due à la précipitation du composé λ (outre le mouillage des grains). Cette phase est le principal hydrate formé à 1 h. Un peu d'ettringite est présente à cette échéance, mais comme pour les mélanges précédents, elle ne se forme pas immédiatement. Un essai sur suspension (similaire à celui décrit § 1.2.2) a d'ailleurs montré, qu'en présence de gypse, le retard de la montée de pH (nécessaire à la formation d'ettringite) est triplé (Figure 176 Annexe A).
- Le second passe par un maximum 1 h 20 plus tard, il provient aussi de la dissolution de la ye'elinite dont teneur résiduelle passe de 96 à 89 % entre 1 et 2 h. Il se forme alors de l'ettringite, mais vraisemblablement pas d' AH_3 . Dans le même temps, la teneur en composé λ ne semble pas évoluer.

- Un troisième et un quatrième, respectivement entre 2 et 5 h et entre 5 et 14 h correspondent à la formation d'ettringite et d' AH_3 . La phase λ disparaît alors progressivement pour n'être plus détectée à 7 j alors qu'une petite quantité de sel de Friedel est mise en évidence.

Le début de l'hydratation est donc complexe, marqué par plusieurs arrêts et reprises de l'hydratation. La phase accélérée, caractérisée par un accroissement rapide de la consommation de gypse et de ye'elimite, commence probablement après le deuxième pic de température.

Comme dans le cas de la pâte CZ0 0,5, l'évolution chronologique des phases précipitées (hors phases avec zinc) est en bon accord avec la thermodynamique : un calcul a été effectué en simulant l'hydratation de concentration croissante de ye'elimite en présence de gypse dans une solution de chlorure de zinc à 0,5 mol/L (Figure 107).

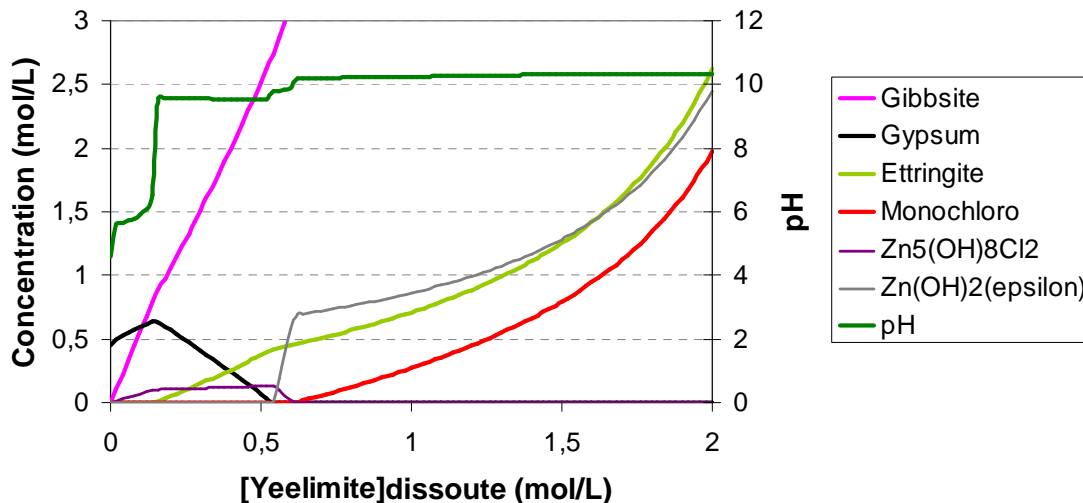


Figure 107 : Hydratation de ye'elimite dans une solution de $ZnCl_2$ en présence de gypse, données d'entrée : $[Zn^{2+}] = 0,5 \text{ mol/L}$, $[Cl^-] = 1 \text{ mol/L}$ et gypse = $0,5 \text{ mol/L}$, calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C, ZnO exclu de la base.

La Figure 107 montre en effet la précipitation successive d'un mélange de gypse et de gibbsite (AH_3 , $pH < 9,6$), d'ettringite ($pH > 9,6$) avec consommation du gypse et ensuite, après épuisement du gypse, la précipitation de sel de Friedel jusqu'à épuisement des chlorures (monochloro, $pH > 10,2$). Si l'hydratation de ye'elimite continue (en l'absence de gypse), on retrouve le schéma d'hydratation de CZ0 0,5 : précipitation du sel de Kuzel, puis du monosulfoaluminate de calcium hydraté (après la disparition du sel de Friedel).

Dans la pâte CZ2 0,5, la quasi-totalité du gypse est consommée après 24 h alors qu'il reste encore de la ye'elimite. L'hydratation est alors très lente, car en régime diffusionnel,

mais si l'hydratation de la ye'elinite continue, il se formera probablement du sel de Friedel jusqu'à l'épuisement des chlorures, puis ensuite du sel de Kuzel.

Les calculs thermodynamiques présentent toutefois les mêmes désaccords avec les observations expérimentales que ceux décrits dans le cas de CZ0 0,5. Il s'agit de la présence de phases contenant du zinc, qui ne sont pas observées expérimentalement, et de la précipitation massive de gibbsite dès le début de l'hydratation (§ 1.2.2).

Les effets du gypse et du chlorure de zinc sur la vitesse d'hydratation sont récapitulés ci-dessous.

- **La présence de gypse** accélère la vitesse d'hydratation : la période accélérée commence en effet 72 h plus tôt que dans le cas d'une pâte CZ0 0,5. L'avancement réactionnel à 7 j reste cependant plus faible, la teneur en ye'elinite résiduelle atteignant 9,9 g / 100 g de ciment contre 8,8 g / 100 g de ciment pour CZ0 0,5.
- **Le chlorure de zinc** (0,5 mol/L) a lui aussi un effet accélérateur au début de l'hydratation, au contraire de ce qui est observé dans les mélanges sans gypse. Le gain est toutefois beaucoup plus faible que celui induit par le gypse, de l'ordre de 1 h (d'après les courbes de températures Figure 103). L'hydratation se poursuit par contre plus lentement ensuite. L'avancement réactionnel à 7 j est légèrement amélioré.
- **Influence de la concentration en chlorure de zinc**

L'influence du chlorure de zinc dépend de sa concentration :

- *0,01 mol/L* : aucun effet visible, ni sur la vitesse d'hydratation, ni sur la minéralogie,
- *2 mol/L* : la phase λ n'est pas détectée et l'hydratation est retardée de plusieurs heures : d'après la consommation de ye'elinite, la phase accélérée a en effet lieu entre 24 h et 7 j. Les principaux hydrates formés à 7 j sont l'ettringite, AH_3 et la simonkolleite.

Les mêmes tendances sont observées en calorimétrie semi-adiabatique (Figure 175 Annexe A).

En résumé,

- la présence de gypse favorise d'une part la formation de la phase λ et, d'autre part, celle de l'ettringite, ce qui limite fortement la teneur des chloro-AFm ; les chlorures se retrouvent alors très concentrés dans la solution interstitielle,
- en présence de gypse, le chlorure de zinc a une influence plus faible sur la vitesse réactionnelle : léger effet accélérateur au début de l'hydratation puis retard ensuite ; la phase accélérée ayant toutefois lieu avant 24 h,
- la séquence des hydrates précipités (hors phases contenant du zinc) (Figure 108) est bien estimée par un modèle thermodynamique simulant l'ajout de ye'elinite dans un système {gypse + ZnCl₂},
- l'absence de zinc dans la solution interstitielle montre qu'il est insolubilisé.

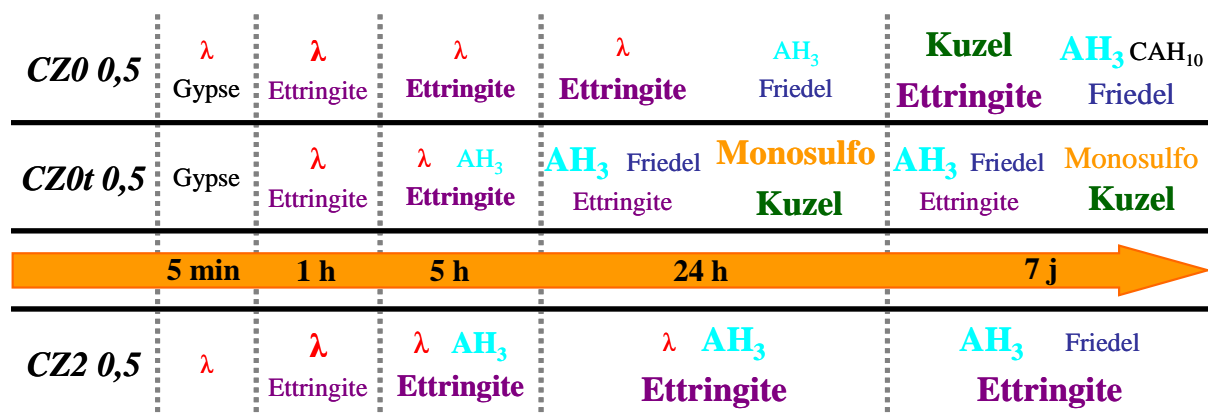


Figure 108: Evolution de la minéralogie des pâtes CZ0 0,5, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

1.2.4 CZ2t 0,5 pâte de ciment avec ZnCl₂, 20% de gypse et cycle thermique

1.2.4.A Données expérimentales

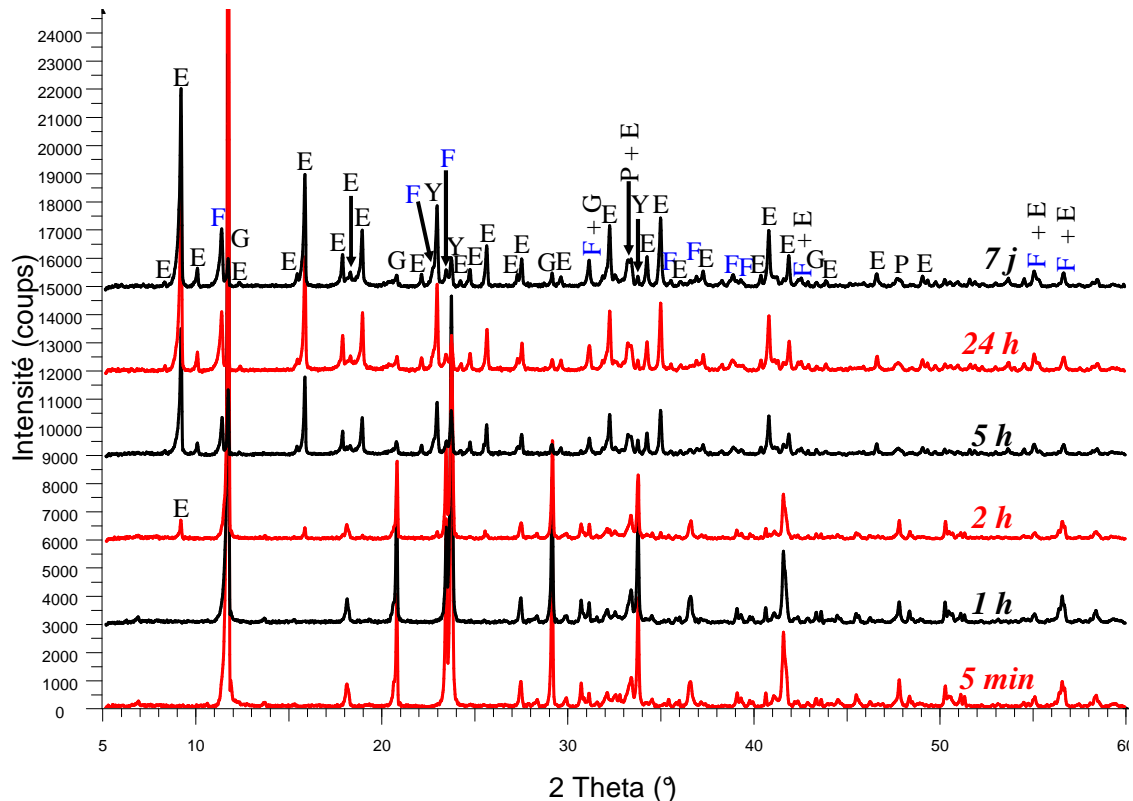


Figure 109 : Diffractogrammes de la pâte de ciment CZ2t 0,5, enregistrés après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

Le composé λ est absent des diffractogrammes (Figure 109) aux échéances de 5 min et 1 h (27,5 °C), mais il est identifié par ATG (Figure 110). La perte de masse entre 30 et 600 °C atteint 7,6 % à 1 h, ce qui confirme la présence d'hydrates, mais la consommation de ye'elinite reste assez limitée (2 %) (Figure 111). Elle atteint par contre 46 % à 2 h (33,8 °C) alors que la présence d'ettringite est détectée. La consommation de gypse est alors comprise entre 30 et 50 % d'après les données de DRX. Le point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée est atteint à 3,2 h (64,6 °C).

Il faut cependant noter que la courbe représentée Figure 111 correspond à celle d'un liant préparé dans des conditions optimales : c'est-à-dire avec une solution de gâchage dont la température est voisine de 20 °C. Cette précaution n'a toutefois pas été prise lors de l'enregistrement de la courbe de température qui a servi de base au cycle thermique subi par la pâte CZ2t 0,5. Il en résulte que son hydratation a été légèrement accélérée par rapport à celle du mortier (point d'inflexion de la courbe de chaleur cumulée à 2,4 h contre 3,2 h pour la courbe optimale) et donc que la température à 2 h a atteint 47,3 °C au lieu de 33,8 °C dans

les conditions optimales (les autres valeurs de température ne sont supérieures que de 2 à 3 °C).

A 5 h (77,5 °C, température maximale), la quasi-totalité du gypse et 93 % de la ye'elinite ont été consommés. La quantité d'ettringite présente dans le mélange a fortement augmenté et du sel de Friedel a précipité. Les thermogrammes le confirment :

- vers 91 puis 130 °C, décomposition de l'ettringite,
- vers 103 et 206, perte de masse liée au composé λ ,
- vers 145°C, déshydratation du gypse puis du sel de Friedel à après 2 h,
- vers 272 °C, décomposition d'AH₃,
- vers 297 °C, deuxième perte de masse du sel de Friedel.

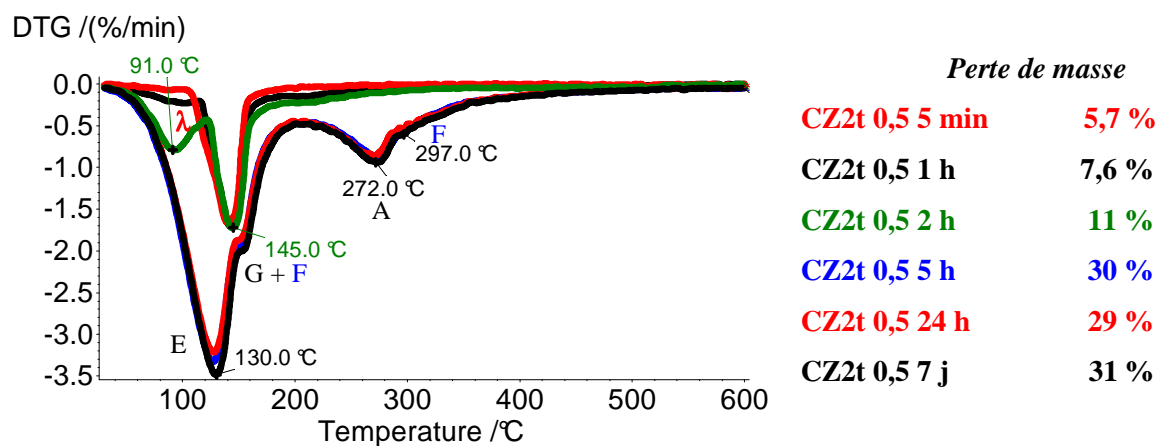


Figure 110 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CZ2t 0,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe B.

Après 5 h, du sel de Friedel continue de précipiter, mais le mélange évolue globalement assez peu : la teneur résiduelle en ye'elinite stagne à 3 % entre 1 et 7 j. Au total, le mélange est resté environ 22 h au-dessus de 50 °C et la chaleur cumulée atteint 429 J/g.

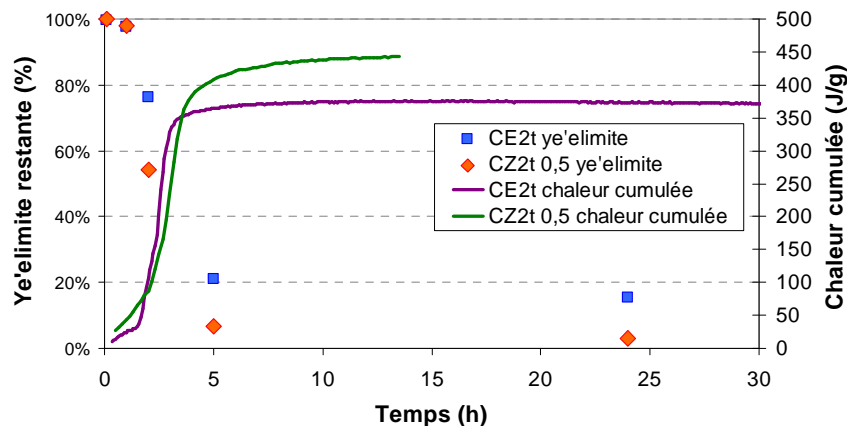


Figure 111 : Evolution de la proportion de ye'elinite et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique de Langavant dans les pâtes de ciment CE2t et CZ2t 0,5 pendant les 30 premières heures de l'hydratation.

1.2.4.B Interprétation – Discussion

▪ **Influence du chlorure de zinc, du gypse et de la cure avec cycle thermique sur l'assemblage minéralogique**

Le composé transitoire λ se forme dès le début de l'hydratation, mais en plus petite quantité que dans les autres systèmes étudiés. Sa disparition rapide (avant 2 h) confirme que cette phase n'est pas stable en température (au-dessus de 35 °C à 45°C), comme cela avait été évoqué dans le cas de CZ0t 0,5.

Pour ce qui est de l'assemblage minéralogique à 7 j, les effets combinés de la **présence de chlorure de zinc** (Figure 112) **et de gypse** (Figure 113.a ; ATG Figure 172 Annexe A) sont conformes à ceux observés dans la partie précédente : la formation de l'ettringite et du sel de Friedel est favorisée par rapport à celle du monosulfoaluminate de calcium hydraté et du sel de Kuzel.

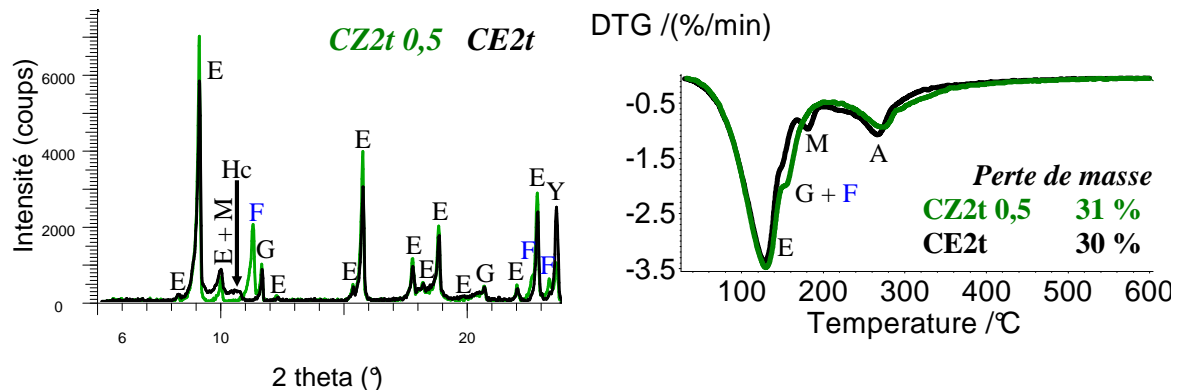


Figure 112 : Comparaison entre CE2t et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j.

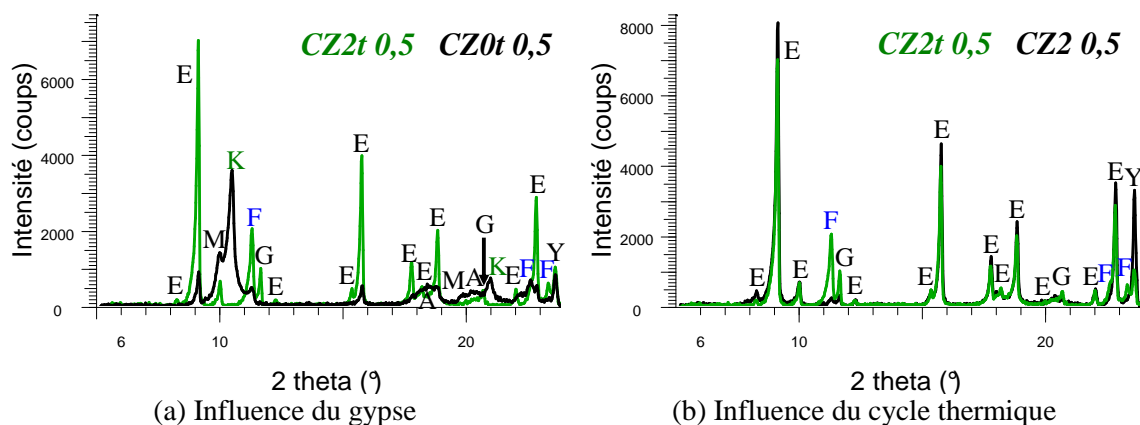


Figure 113 : (a) Comparaison entre CZ0t 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j.

La quantité de sel de Friedel formée est par contre beaucoup plus importante que dans la pâte conservée à 20 °C. La comparaison des thermogrammes (Figure 172 Annexe A) et des diffractogrammes montre aussi que **la cure avec cycle thermique** entraîne une légère diminution de la quantité d'ettringite formée, comme cela était le cas pour CE2t. Le sel de

Friedel étant plus stable en température que l'ettringite, l'équilibre ettringite – sel de Friedel décrit dans la partie précédente (à 25 °C) s'est donc probablement déplacé en faveur de ce dernier. Cependant, une fois le matériau revenu à température ambiante ($21 \pm 2^\circ\text{C}$), cet équilibre va sans doute de nouveau évoluer en faveur de l'ettringite.

▪ **Observation de la microstructure**

Des observations par MEB de la microstructure (sur section polie) ont été réalisées sur une pâte âgée de 7 j. La Figure 114 révèle une porosité importante qui, comme pour la pâte CZ0t 0,5, résulte en partie de la dessiccation de la pâte.

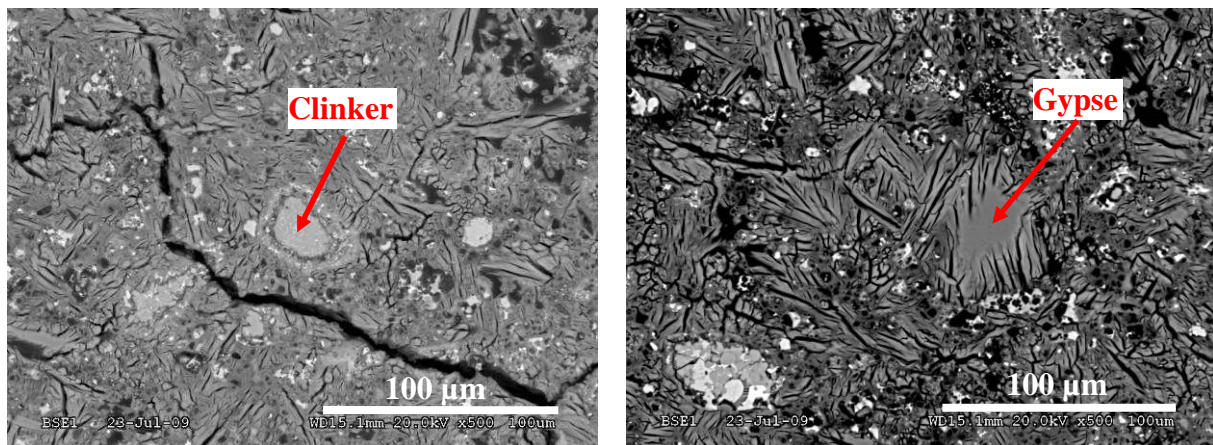


Figure 114 : Section polie d'une pâte CZ2t 0,5, observation MEB (électrons rétrodiffusés).

Des vestiges de grains de clinker (principalement de la bélite et de la pérovskite) et des particules de gypse sont identifiés. Les espaces intergranulaires ainsi que les couches d'hydrates formées autour des résidus de gypse sont constitués d'ettringite. Ce n'est cependant pas le cas des zones situées à la proximité immédiate des vestiges de grains de clinker. Des cartographies élémentaires réalisées autour d'un grain montrent en effet que cette zone est appauvrie en sulfates mais très riche en chlorures (Figure 115). Ce résultat se retrouve, de façon plus ou moins marquée, sur toutes les particules qui ont été analysées. Le contour des grains de clinker résiduels semble ainsi constitué de couches de sel de Friedel. La répartition des hydrates est donc plus hétérogène que dans le cas de CZ0t 0,5.

Le zinc est réparti de façon relativement homogène dans les zones de l'espace intergranulaire qui sont les moins riches en sulfates.

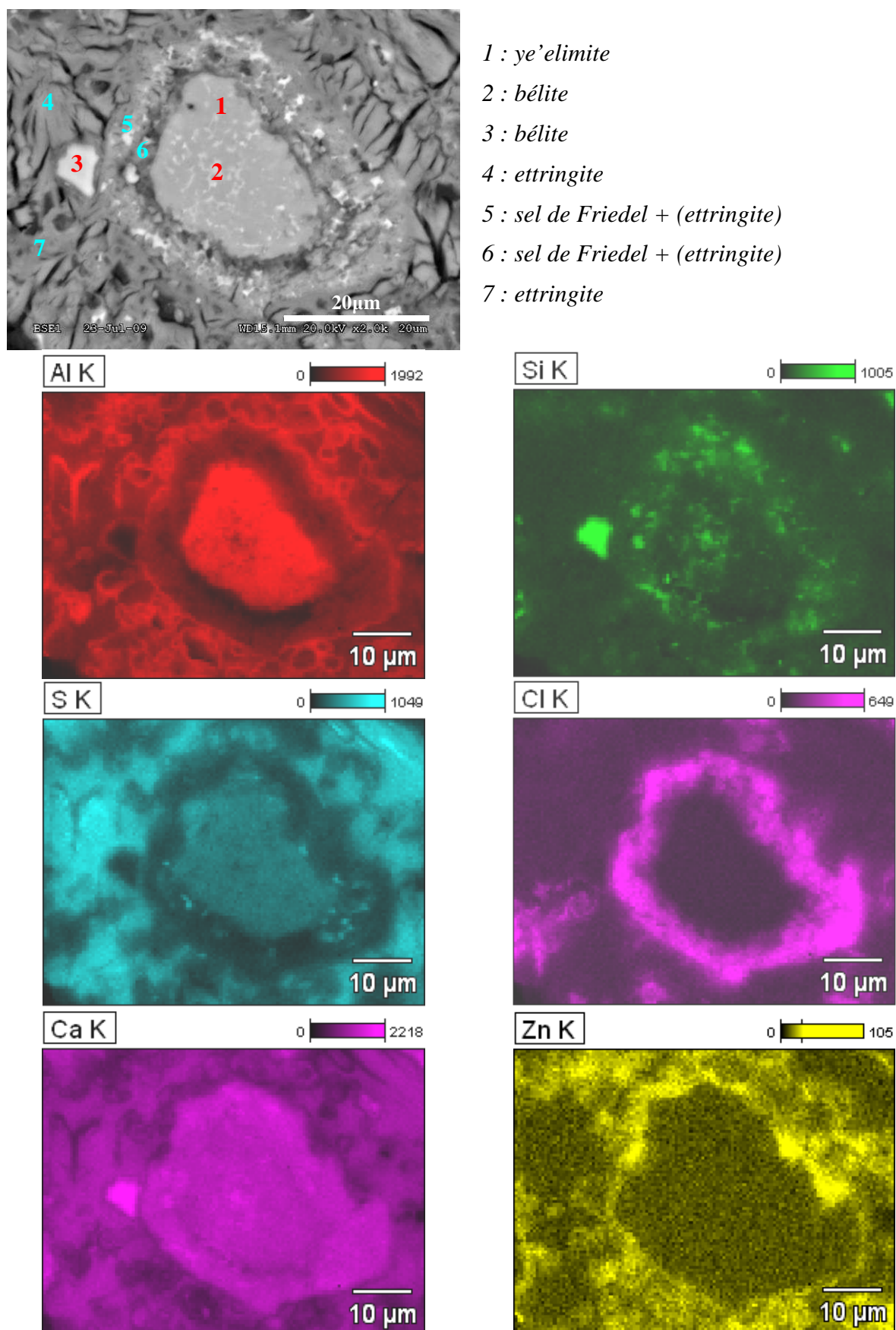


Figure 115 : Microstructure d'une pâte CZ2t 0,5 âgée de 7 j, observation MEB, pointés EDS et cartographies élémentaires.

▪ **Influence du chlorure de zinc, du gypse et de la cure avec cycle thermique sur la vitesse réactionnelle :**

La cure avec cycle thermique n'a probablement qu'un effet limité sur le schéma réactionnel, puisque avec 20 % de gypse dans le ciment, l'assemblage minéralogique des hydrates est assez robuste vis à vis de la température (Chap. III § 2.2.2). La hausse rapide de la température accélère par contre l'hydratation : comme pour la pâte sans chlorure de zinc CE2t, la période d'hydratation accélérée de CZ2t 0,5 est terminée à 5 h et le mélange n'évolue que très peu ensuite. Ce stade n'est atteint que vers 9 h pour la pâte CZ2 0,5 qui est retardée par la présence de ZnCl₂ (Tableau 32). L'accélération induite par le cycle thermique est plus importante en présence de chlorure de zinc qu'en son absence. Par conséquent, ce résultat renforce l'idée selon laquelle la phase λ, qui disparaît avec la température, joue un rôle dans le contrôle cinétique de l'hydratation.

Dans le cas de la cure avec cycle thermique, l'association du **chlorure de zinc** et du gypse tend à accélérer l'hydratation. Un essai effectué avec CaCl₂ montre en effet que l'effet accélérateur des sulfates apportés par le gypse (Figure 177 Annexe A) l'emporte sur l'effet retardateur des chlorures précédemment mis en évidence (§ 1.2.2). Dans ces conditions, l'avancement réactionnel est supérieur en présence de chlorure de zinc pour toutes les échéances excédant 2 h (Tableau 32). Après 7 jours, il reste toutefois inférieur à celui d'une pâte CZ0t 0,5 puisque, en présence de gypse, le passage en régime diffusionnel intervient plus tôt (Chap. III § 2.2.2).

| | Ye'elimité consommée (g/100 g de ciment) | | | Chaleur cumulée maximale (J/g) |
|-----------------|---|-----|--------------------|---|
| | 5 h | 7 j | max ⁽¹⁾ | |
| CZ2 0,5 | 21 | 45 | 54,8 | / |
| CZ2t 0,5 | 51 | 53 | 54,8 | 429 |
| CE2t | 43 | 47 | 54,8 | 376 |
| CZ0t 0,5 | 12 | 68 | 68,5 | 483 |

Tableau 36 : Ye'elimité consommée à 5 h et 7 j (DRX) et chaleur cumulée maximale (calorimétrie semi-adiabatique de Langavant) pour les pâtes CE2t, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5, (1) teneur maximale en ye'elimité dans 100 g de ciment.

En résumé,

- quel que soit le type de cure ou la teneur en gypse, la présence de $ZnCl_2$ entraîne la formation de la phase transitoire λ ; elle disparaît toutefois rapidement quand la température dépasse 35 à 45 °C,
- en présence de gypse, la cure avec cycle thermique favorise la formation du sel de Friedel au lieu de l'ettringite (Figure 116),
- en présence de gypse et dans le cas d'une cure avec cycle thermique, le chlorure de zinc accélère l'hydratation. Ce résultat est contraire à ceux observés pour les trois autres formulations avec $ZnCl_2$ (CZ0 0,5 ; CZ0t 0,5 et CZ2 0,5).

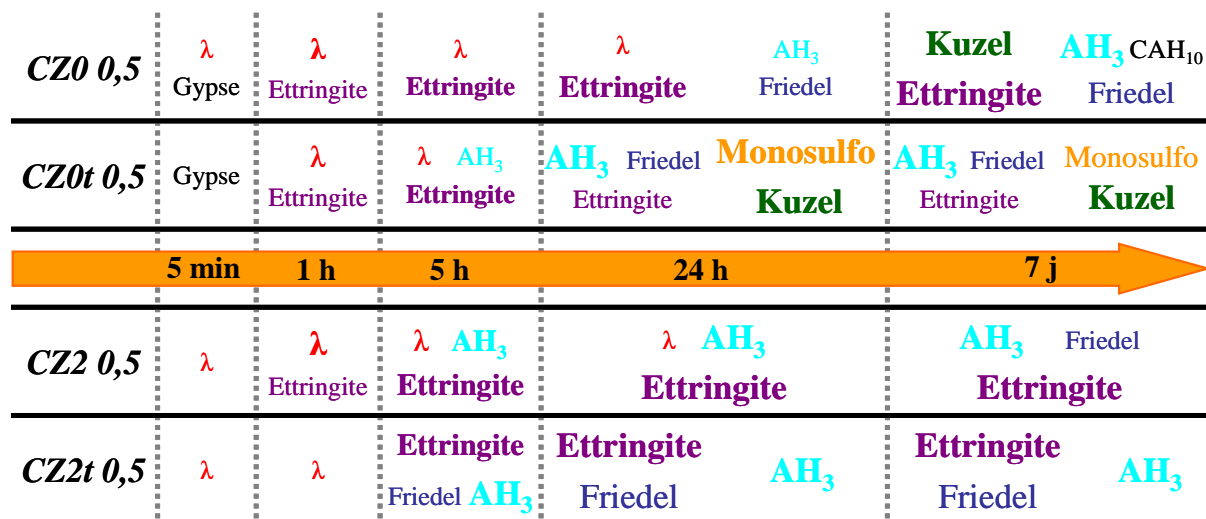


Figure 116 : Evolution de la minéralogie des pâtes CZ0 0,5, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 au cours des 7 premiers jours d'hydratation (en gras les hydrates majoritaires, plus la police de caractère est grande et plus la phase est présente en quantité importante dans le mélange).

1.2.5 De la nature du composé λ

Le composé λ a été détecté dans toutes les pâtes de ciment sulfo-alumineux préparées avec 0,5 mol/L de chlorure de zinc dans la solution de gâchage. Sa nature n'a pas pu être précisément déterminée par DRX ou ATG mais les différents essais et analyses effectués précédemment (suivi de l'évolution minéralogique des pâtes, du pH et de la température,...) donnent quelques pistes. Aussi, des essais complémentaires ont été réalisés, afin de compléter ces résultats. Ils sont détaillés à la fin de ce paragraphe. Toutes ces données et les hypothèses qui en découlent sont récapitulées dans le Tableau 37.

Les essais complémentaires sont les suivants :

- *Mesure de couple sur une pâte gâchée avec une solution de CaCl_2* : contrairement à la pâte préparée avec une solution de ZnCl_2 aucun raidissement n'a été mis en évidence.

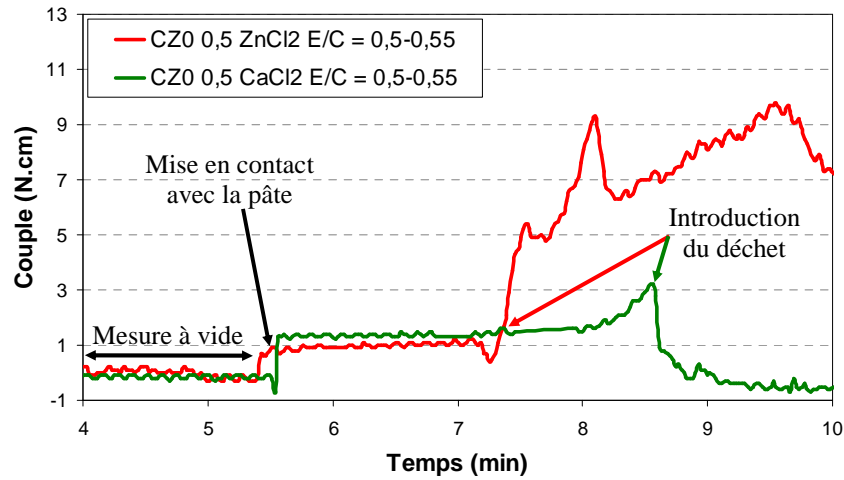


Figure 117 : Mesure de couple effectuée sur 800 mL de pâtes à base de clinker gâchées avec une solution de ZnCl_2 ou CaCl_2 à 0,5 mol/L et un rapport E/C initial de 0,5 ; les sels de zinc ajoutés sont préalablement dissous dans la quantité d'eau nécessaire pour que le rapport E/C de la pâte passe de 0,5 à 0,55 (ces solutions sont ramenées à 20 ± 1 °C).

- *Observation MEB de la pâte CZ2 0,5 juste après raidissement* : certaines des particules de clinker (pas celles de gypse) sont recouvertes de fines plaquettes. Selon l'analyse EDS, du zinc est présent, mais aussi du chlore et les éléments constitutifs du clinker : du calcium, de l'aluminium, du soufre et du silicium.

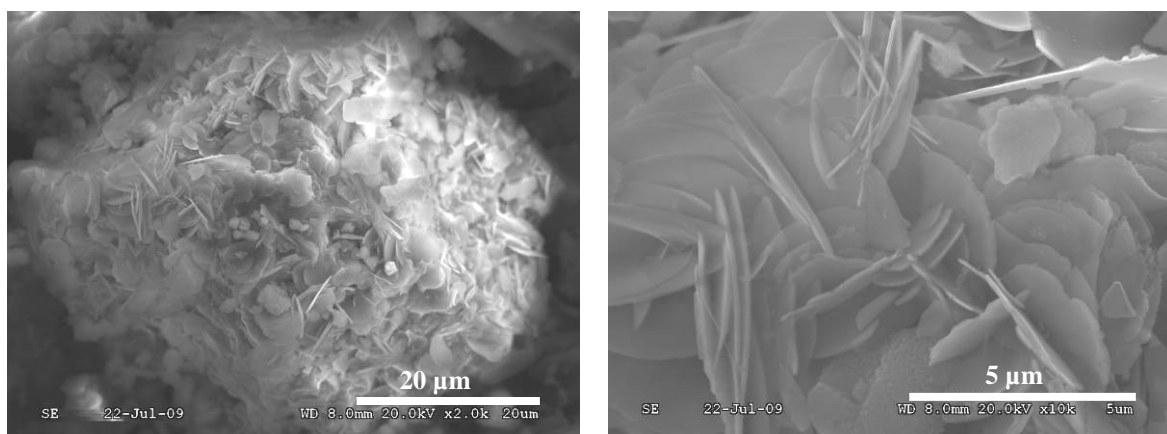


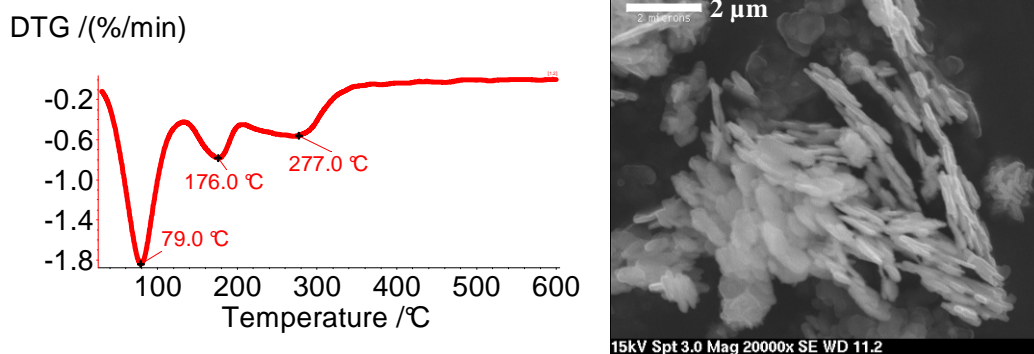
Figure 118 : Observation par microscopie électronique à balayage du composé λ , effectuée sur une pâte CZ0 0,5 après raidissement et arrêt d'hydratation.

L'analyse de l'ensemble de ces données permet de tirer plusieurs conclusions quant à la nature de la phase λ :

- *c'est un hydrate,*
- *du zinc et de l'aluminium sont quasi-certainement présents dans sa structure,*
- *elle possède une structure en feuillets,*
- *la présence de sulfates dans la solution de gâchage favorise sa formation,*
- *des chlorures, des sulfates ou du calcium peuvent éventuellement entrer dans sa composition.*

Il s'agit donc d'une phase de type hydroxyde double lamellaire (HDL). Parmi les deux candidats pouvant correspondre en diffraction X, la phase $5\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ est celle qui correspond le mieux aux critères définis ci-dessus. Cette phase a donc été synthétisée puis analysée. Le produit obtenu a été analysé par DRX, ATG et MEB (Figure 119) :

- Son diffractogramme présente une raie principale à $d = 11,13 \text{ \AA}$ et deux raies secondaires à $d = 5,59 \text{ \AA}$ et $d = 3,72 \text{ \AA}$,
- Son thermogramme montre une perte de masse principale à $79 \text{ }^\circ\text{C}$ et deux pertes de masse secondaires à $176 \text{ }^\circ\text{C}$ et $277 \text{ }^\circ\text{C}$,
- Il s'agit d'une phase en plaquettes.



Cette phase est donc proche du composé λ , mais ne correspond pas parfaitement.

Pour conclure :

- **la phase λ est un hydrate incluant du zinc et de l'aluminium dans sa structure,**
- **ce composé reste non identifié mais pourrait avoir une composition voisine de la phase $5\text{ZnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{ZnSO}_4\cdot 15\text{H}_2\text{O}$.**

| | <i>Observations</i> | <i>Hypothèses</i> | <i>Nature de la phase λ</i> |
|--|---|---|--|
| <i>Phénomènes liés à l'ajout de ZnCl₂</i> | | | |
| Mesures de couple | <ul style="list-style-type: none"> Plus grande viscosité, Absence de raidissement si ZnCl₂ est remplacé par CaCl₂ | <ul style="list-style-type: none"> Formation d'un précipité contenant du zinc | Présence de zinc |
| Suivi du pH et de la teneur en ye'elinite | <ul style="list-style-type: none"> Retard de la montée en pH Retard accentué en présence de gypse Une plus grande quantité de ye'elinite est consommée initialement (§ 1.2.1 et 1.2.3) | <ul style="list-style-type: none"> Précipitation d'une phase qui consommerait les espèces basiques, de type AlO₂⁻ issues notamment de la dissolution de la ye'elinite Une forte concentration en sulfates favoriserait la formation du précipité | Présence d'aluminium et éventuellement de sulfates et de calcium |
| Suivi de la température | <ul style="list-style-type: none"> Augmentation rapide de la température initiale | <ul style="list-style-type: none"> Accélération de la dissolution de la ye'elinite et éventuellement formation exothermique d'un précipité | / |
| Suivi de la minéralogie | <ul style="list-style-type: none"> Retard de la formation d'ettringite Formation initiale d'AH₃ nulle ou très limitée | <ul style="list-style-type: none"> L'aluminium libéré par la dissolution de la ye'elinite est rapidement consommé par la phase λ | Présence d'aluminium |
| <i>Caractérisation du composé λ</i> | | | |
| MEB | <ul style="list-style-type: none"> Phase bien cristallisée sous forme de fines plaquettes à la surface des grains de clinker | <ul style="list-style-type: none"> Il ne s'agit d'une phase amorphe de type Zn(OH)₂ | Structure en feuillets |
| DRX | <ul style="list-style-type: none"> Raie de diffraction principale à d = 11,26 Å Raie secondaire possible à d = 5,64 Å ≈ 11,26/2 | <ul style="list-style-type: none"> Ecart entre les raies compatibles avec une phase en plaquette Deux composés ont des raies de diffractions proches : CaZn₈(SO₄)₂Cl₂(OH)₁₂.9H₂O ; 5ZnO.Al₂O₃.ZnSO₄.15H₂O | Structure en feuillets CaZn ₈ (SO ₄) ₂ Cl ₂ (OH) ₁₂ .9H ₂ O 5ZnO.Al ₂ O ₃ .ZnSO ₄ .15H ₂ O |
| ATG | <ul style="list-style-type: none"> Première perte de masse vers 95 °C Seconde perte de masse possible vers 195 °C | <ul style="list-style-type: none"> Il s'agit bien d'un hydrate La présence de carbonate semble exclue | Hydrate Pas de carbonates |
| Suivi de la minéralogie | <ul style="list-style-type: none"> Formation favorisée en présence de gypse Sa disparition précède la formation des chloro-AFm Instable quand la température dépasse 35 à 45 °C | <ul style="list-style-type: none"> La présence de sulfates favoriserait sa formation Les chlorures pourraient être liés à cette phase | Présence éventuelle de sulfates et de chlorures |

Tableau 37 : Récapitulatif des données concernant la nature du composé λ

1.3 Evolution des pâtes de ciment avec $ZnCl_2$ au-delà d'une semaine

Il a été mis en évidence dans le chapitre précédent que, quels que soient leur teneur en gypse ou leur historique thermique, les liants sulfo-alumineux gâchés à l'eau évoluent peu entre 7 j et 1 an (conservation en boîte étanche). Cette partie a pour objectif de vérifier s'il en est de même quand du chlorure de zinc est présent dans la solution de gâchage. D'autre part, la préparation de suspensions cimentaires permettra d'étudier l'assemblage minéralogique formé après hydratation totale.

1.3.A Données expérimentales

Entre 7 et 360 j, la quantité de ye'elimate résiduelle diminue légèrement dans les mélanges qui n'ont pas été soumis à la cure avec cycle thermique. Dans le cas des autres pâtes, la quasi-totalité de la ye'elimate a déjà été consommée à 24 h.

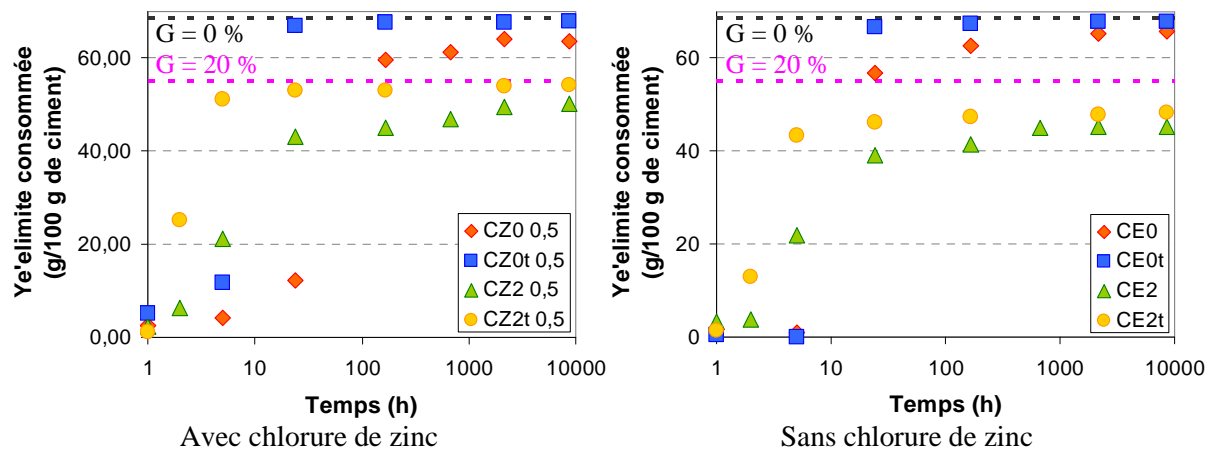


Figure 120 : Evolution de la quantité de ye'elimate consommée en fonction du temps avec ou sans $ZnCl_2$, gypse et cycle thermique, G = proportion de gypse dans le mélange.

Les diffractogrammes (Figure 75 et Figure 178 Annexe A) et les thermogrammes (Figure 179 Annexe A) réalisés sur les pâtes âgées de 360 j ne diffèrent que très peu de ceux qui ont été effectués après 7 j. Aucune nouvelle phase n'est observée. Les seules évolutions détectées sont liées aux phases AFm :

- $CZ0\ 0,5$: baisse de la teneur en sel de Friedel et hausse de la teneur en sel de Kuzel,
- $CZ0t\ 0,5$: baisse des teneurs en sel de Friedel et en monosulfoaluminate de calcium hydraté, hausse de la teneur en sel de Kuzel,
- $CZ2\ 0,5$: hausse de la teneur en sel de Friedel,
- $CZ2t\ 0,5$: baisse de la teneur en sel de Friedel.

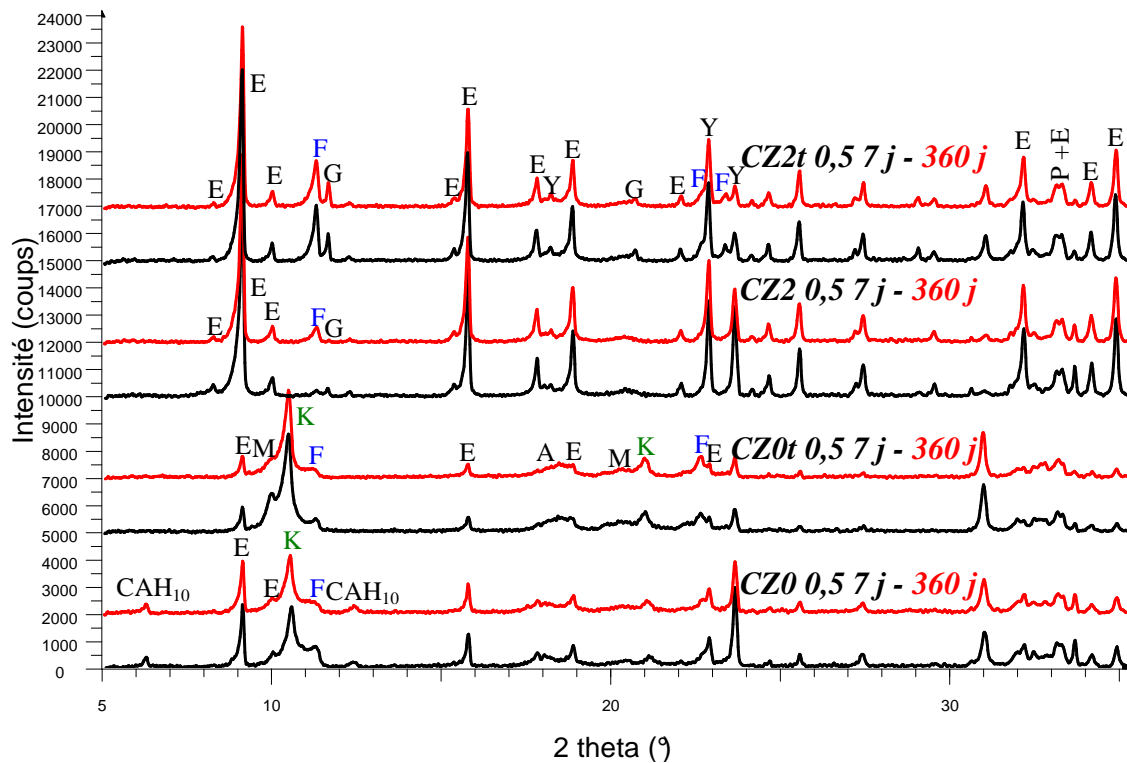


Figure 121 : Diffractogrammes partiels des formulations avec $ZnCl_2$, avec ou sans gypse et cycle thermique, enregistrés après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.

1.3.B Interprétation – Discussion

Comme pour les pâtes préparées avec de l'eau pure, les matériaux gâchés à partir d'une solution de chlorure de zinc évoluent peu au-delà des 7 premiers jours d'hydratation. A 360j le degré d'hydratation des pâtes contenant du gypse (CZ2 0,5 et CZ2t 0,5) est légèrement supérieur à celui de leurs homologues CE2 et CE2t. Pour les pâtes sans gypse, c'est le contraire : l'hydratation semble légèrement moins avancée en présence de chlorure de zinc.

Dans les pâtes conservées à 20 °C, la poursuite de la consommation de ye'elinite se traduit par une petite augmentation de la teneur en chloro-AFm, comme les calculs thermodynamiques et nos observations expérimentales l'avaient prédit (§ 1.2.1 et § 1.2.3). Dans le cas des pâtes soumises à une cure en température, la minéralogie tend avec le temps à se rapprocher de celle observée dans les mélanges conservés à 20 °C. Toutefois, même après 1 an, l'assemblage métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ – sel de Kuzel - sel de Friedel de la pâte CZ0t 0,5 n'a pas atteint un état d'équilibre (qui se traduirait par la disparition complète de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ ou du sel de Friedel). Il en est de même pour la pâte CZ0 0,5 dans laquelle la présence de CAH_{10} persiste à cette échéance.

De façon générale, aucune phase silicatée n'a été identifiée, mais la précipitation de strätlingite (par réaction entre C_2S et AH_3) est prédite par la thermodynamique. La Figure 122 le montre dans le cas d'un calcul réalisé à partir d'un assemblage (gibbsite + ettringite + sel

de Kuzel + sel de Friedel + hydroxyzincate de calcium) obtenu en hydratant de la ye'elinite par une solution de $ZnCl_2$. Le même résultat est obtenu en partant d'un mélange ye'elinite + gypse si ce dernier est en défaut par rapport à la formation d'ettringite.

Des essais sur suspensions ($E/C = 10$) ont donc été conduits pour atteindre l'hydratation totale et vérifier s'il se forme effectivement de la strätlingite. La concentration en chlorure de zinc a été fixée à 0,0275 mol/L afin de conserver le même rapport zinc/ciment que celui existant dans les pâtes.

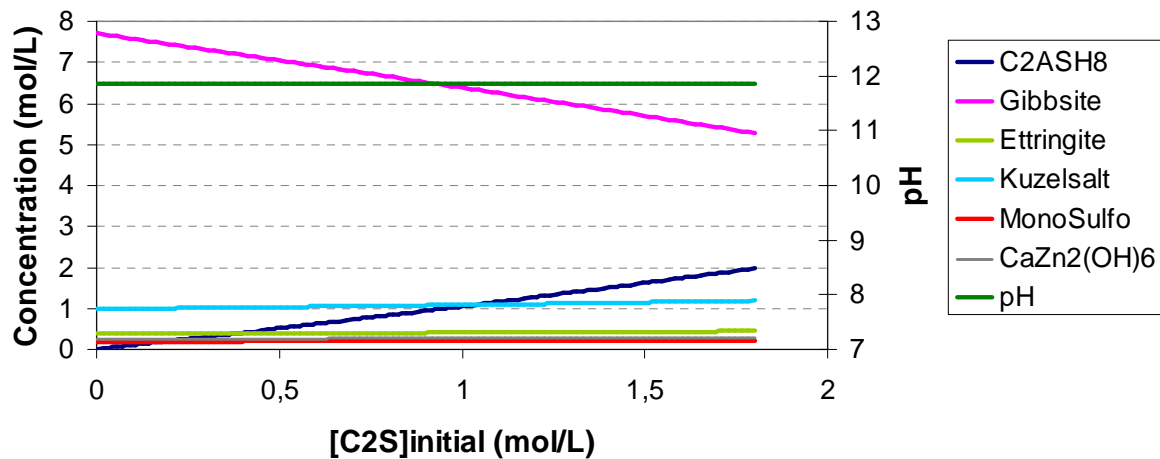


Figure 122 : Hydratation de C_2S dans un système gibbsite + ettringite + sel de Kuzel + sel de Friedel + $CaZn_2(OH)_6$ obtenu en hydratant de la ye'elinite dans une solution de $ZnCl_2$; données d'entrée : ye'elinite = 0,4 mol/L, $[Zn^{2+}] = 0,5$ mol/L et $[Cl] = 1$ mol/L ; calcul thermodynamique réalisé avec le code CHESS 3.2, base de données en Annexe C.

▪ Suspension de clinker

La fraction solide de la suspension de clinker est constituée d'un mélange de monosulfoaluminate de calcium hydraté, d'ettringite, de sel de Kuzel, d' AH_3 et comme attendu de strätlingite. La totalité de la ye'elinite et de la mayenite a été consommée. Par rapport à la pâte CZ0 0,5, le CAH_{10} est logiquement absent (Chap. III § 1.3). C'est aussi le cas du sel de Friedel qui est remplacé par le monosulfoaluminate de calcium hydraté. Cet assemblage correspond à celui qui est prédit par la thermodynamique pour une fraction importante de ye'elinite consommée (§ 1.2.1). Ainsi, quand les chlorures sont en excès, le système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel – sel de Friedel conduit au binaire sel de Kuzel – sel de Friedel. Au contraire, quand la teneur en sulfates augmente suite à la dissolution de ye'elinite, c'est le binaire $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel qui se forme.

Outre la présence des chloro-AFm, les fractions solides des deux suspensions se différencient par leur teneur en ettringite et en strätlingite. Le chlorure de zinc favorise la

formation d'ettringite, comme discuté précédemment (§ 1.2.2). Pour ce qui est de la strätlingite, deux hypothèses peuvent expliquer sa présence en quantité plus faible en présence de chlorure de zinc :

- *des C-(A)-S-H ont précipité*, cette hypothèse est en désaccord avec les calculs thermodynamiques (le produit de solubilité des C-(A)-S-H est toutefois mal connu), mais la formation de C-(A)-S-H localement, au voisinage des grains de C_2S , ne peut pas être exclue,
- *toute la bélite n'a pas été consommée*, c'est l'hypothèse la plus probable mais elle n'est pas vérifiable par DRX ou ATG. La présence de zinc est peut-être à l'origine de ce retard (§ 1.2.2). Cela signifie aussi que l'hydratation n'est pas totale dans ce cas.

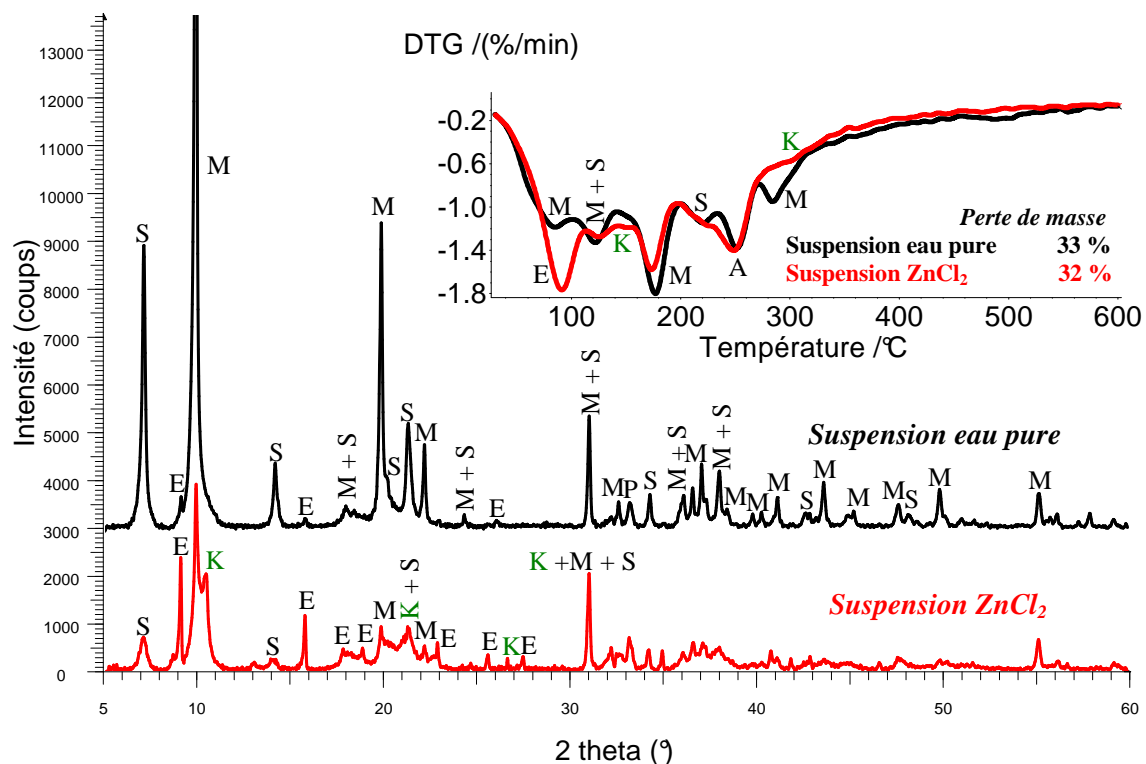


Figure 123 : Diffractogrammes et dérivées des thermogrammes des fractions solides de suspensions de clinker dans de l'eau pure et dans une solution de $ZnCl_2$ ($E/C = 10$) maintenues sous agitation pendant 7 j à $25^\circ C$, analyses effectuées après arrêt d'hydratation.

▪ **Suspension clinker + 20 % de gypse**

En présence de gypse, la fraction solide de la suspension se compose d'un mélange d'ettringite, de chloro-AFm, d' AH_3 et de strätlingite. Toute la ye'elinite et la mayenite ont été consommées. Ce n'est probablement pas le cas de la bélite, puisque comme pour la

En résumé,

- **L'hydratation des pâtes préparées avec $ZnCl_2$ ne progresse plus significativement après 7 j et l'assemblage minéralogique évolue lentement vers un état plus proche de l'équilibre.**
- **Si une reprise de l'hydratation a lieu, elle conduira vraisemblablement à des changements minéralogiques notables au sein du système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel – sel de Friedel. C'est la teneur en ye'elinite restante qui déterminera leur ampleur. Dans le cas du clinker utilisé pour cette thèse, l'hydratation totale conduira au binaire sel de Kuzel – sel de Friedel. Si le clinker était plus riche en ye'elinite, ce serait le système $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel qui serait obtenu.**

2 Propriétés des liants hydratés

La présence de chlorure de zinc dans la solution de gâchage a une influence marquée sur le déroulement de l'hydratation, tant du point de vue cinétique, que de celui de l'assemblage minéralogique. Mais au-delà de ces aspects, il reste à évaluer son impact sur la résistance en compression et la stabilité dimensionnelle des liants hydratés. Des mortiers gâchés à partir de solutions de chlorure de zinc à 0,01 et 0,5 mol/L ont donc été préparés et suivis sur 360 j ($E/C = 0,55$; $S/C = 3$). Pour des raisons pratiques (Chap. II § 4), deux dosages en gypse (0 et 20 %) et un unique type de cure (cycle thermique) ont été retenus. Les résultats obtenus dans le cas des mortiers préparés à l'eau pure (Chap. III § 3) servent de référence pour cette étude (Chap. III § 3).

2.1 Résistance à la compression

La résistance en compression des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux préparés avec du chlorure de zinc a été mesurée à 24 h, 7 j, 28 j, 90 j, 180 j et 360 j (détails en Annexe B). Les éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ ont été démoulées après les 7 premiers jours de cure, puis conservées à température ambiante ($21 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) dans des sacs plastiques scellés (Chap. II § 3.2.1). La Figure 125 présente l'évolution de la résistance en compression des mortiers préparés avec 0,5 mol/L de ZnCl_2 dans la solution de gâchage.

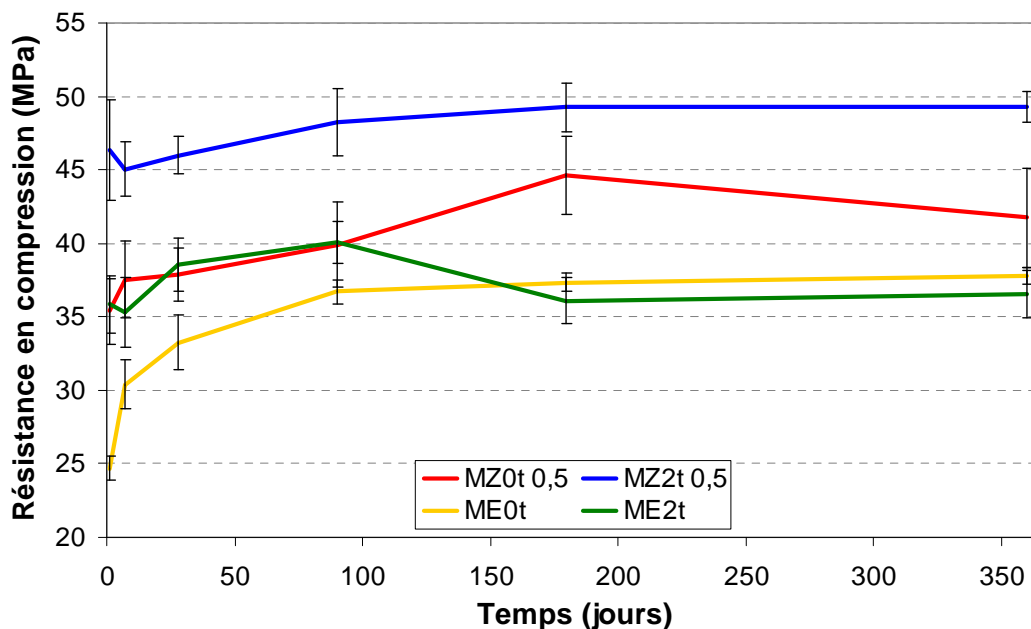


Figure 125 : Résistance en compression mesurée entre 1 et 360 j sur des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux préparés avec 0 ou 0,5 mol/L de ZnCl_2 dans la solution de gâchage (éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$; $E/C = 0,55$; $S/C = 3$) et conservés dans des sacs plastiques scellés.

▪ **Evolution de la résistance mécanique entre 1 et 360 j**

Dès 24 h, la résistance mécanique moyenne des mortiers préparés avec du chlorure de zinc (0,5 mol/L) atteint près de 89 ± 5 % de la résistance en compression à 360 j, contre 79 ± 9 % pour les matériaux préparés à l'eau pure (Chap. III § 3.2). Le durcissement de ces liants, déjà particulièrement rapide, est donc accéléré par la présence de chlorure de zinc. L'évolution de la résistance en compression est beaucoup plus lente après le premier jour. Cela s'explique par le degré d'avancement très important atteint dès 24 h par les réactions d'hydratation de ces systèmes (§ 1.2.2 et § 1.2.4).

▪ **Influence du chlorure de zinc**

La présence de 0,5 mol/L de chlorure de zinc dans la solution de gâchage entraîne une nette amélioration de la résistance en compression des mortiers par rapport à leurs homologues préparés à l'eau pure. La présence de gypse accentue cet effet :

- *en l'absence de gypse*, la résistance en compression est supérieure de 13 ± 5 % (moyenne entre 90 et 360 j),
- *avec 20 % de gypse*, elle s'améliore de 31 ± 7 % (moyenne entre 90 et 360 j).

Ces performances s'expliquent par une diminution de la porosité des mortiers (Tableau 38), mais aussi, dans le cas de MZ2t 0,5, par un avancement réactionnel significativement plus grand (§ 1.3). Ce dernier point explique aussi pourquoi la présence de gypse améliore les valeurs de résistance en compression uniquement en présence de chlorure de zinc (+ 16 %, contre seulement + 1 % dans le cas des mortiers gâchés à l'eau pure, moyenne entre 90 et 360 j).

| | Porosité totale accessible à l'eau (%) |
|-----------------|---|
| ME0t | $16,2 \pm 0,1$ |
| MZ0t 0,5 | $14,3 \pm 0,5$ |
| ME2t | $14,1 \pm 0,1$ |
| MZ2t 0,5 | $13,9 \pm 0,2$ |

Tableau 38 : Porosité accessible à l'eau des mortiers ME0t, MZ0t 0,5, ME2t et MZ2t 0,5 âgés de 360 j, (séchage à 60 °C, détails en Annexe B).

Pour une concentration en chlorure de zinc de 0,01 mol/L, seule la résistance mécanique du mortier préparé avec du gypse est améliorée (+ 13 %, moyenne entre 90 et 360 j).

En résumé,

- **85 à 95 % de la résistance en compression des mortiers à 360 j est atteinte après 24 h ; le durcissement est donc plus rapide que celui des mortiers préparés à l'eau pure,**
- **pour une échéance fixée (entre 90 et 360 j), l'ajout de 0,5 mol/L de chlorure de zinc améliore de 8 à 38 % la résistance mécanique des mortiers ; cet effet est exacerbé en présence de gypse et s'explique notamment par une diminution de la porosité totale.**

2.2 Stabilité dimensionnelle

Les variations longitudinales des éprouvettes de mortier de dimensions 4 x 4 x 16 cm³ ont été mesurées d'une part sur des matériaux conservés en sac scellé (à 21 ± 2 °C) (Figure 126.a) et d'autre part, sur des éprouvettes conservées sous eau à l'aide d'un dispositif automatisé (détails en Annexe B) (Figure 127). Les variations pondérales sous eau ont aussi été déterminées, aux échéances de 7 j, 28 j, 90 j, 180 j et 360 j (Figure 126.b).

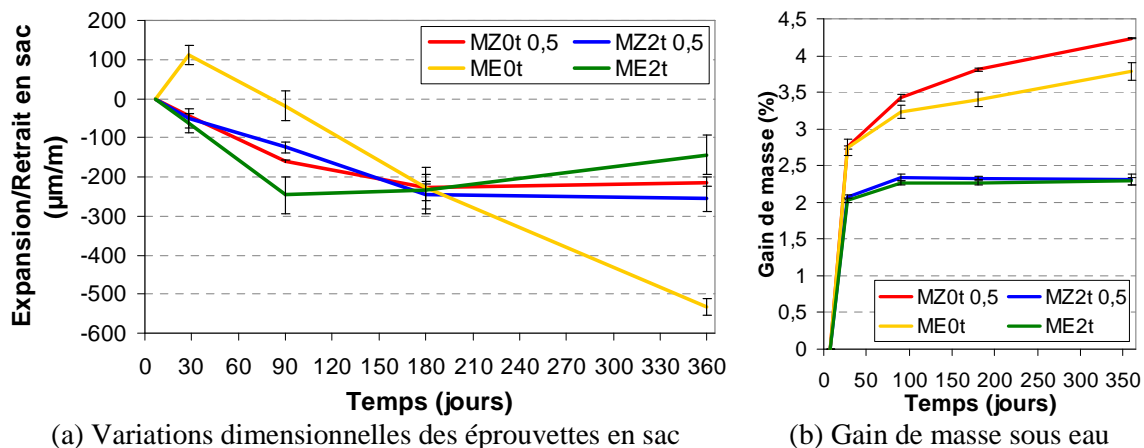


Figure 126 : Variations dimensionnelles des éprouvettes de mortier conservées en sac et variations pondérales des éprouvettes de mortier conservées sous eau à 21 ± 2 °C.

▪ Variations dimensionnelles des mortiers conservés en sac

Les mesures de variations longitudinales des éprouvettes de mortier conservées en sac doivent être analysées avec précaution compte tenu de la mauvaise étanchéité des sacs qui a été précédemment mise en évidence (Chap. III § 3.3). Cette dernière est en effet susceptible d'entraîner un retrait de dessiccation qui ne serait pas apparu dans de meilleures conditions d'étanchéité. Toutefois, ces résultats montrent que la présence de chlorure de zinc (0,5 mol/L) dans la solution de gâchage n'engendre aucun retrait ou gonflement anormal susceptible de nuire à la durabilité du matériau.

▪ **Comportement des éprouvettes conservées sous eau, influence du chlorure de zinc**

Les éprouvettes de mortier sont placées sous eau à l'issue du 7^{ème} jour de cure. Il s'en suit une reprise d'eau rapide (Figure 126.b) dont l'ampleur dépend principalement du dosage en gypse, comme cela a été précédemment observé (Chap. III § 3.3). Cela reste aussi vrai en ce qui concerne l'influence du chlorure de zinc.

- En présence de 20 % de gypse, la masse des éprouvettes se stabilise dès 90 j et aucune reprise d'eau significative ne peut être attribuée à la présence de $ZnCl_2$.
- En l'absence de gypse, la reprise d'eau est beaucoup plus importante (+ 84 % à 360 j) et ne se stabilise pas. Elle est supérieure de 12 % en présence de chlorure de zinc qu'en son absence.

Le mortier avec gypse MZ2t 0,5 a donc un comportement très similaire à celui de son homologue gâché à l'eau pure (ME2t) et il en est de même au niveau des variations dimensionnelles (Figure 127). Le gonflement de ce matériau reste en effet limité : moins de 400 $\mu m/m$ à 300 j.

Il en va autrement en l'absence de gypse (MZ0t 0,5), puisque la reprise d'eau s'accompagne d'un gonflement très important des éprouvettes qui dépasse les 4100 $\mu m/m$ à 300 j. Une expansion importante a déjà été mesurée dans le cas de ME0t (Chap. III § 3.3) mais celle du mortier gâché avec du chlorure de zinc est encore supérieure : + 116 % à 300 j par rapport ME0t. Il faut noter, que malgré cette expansion importante, l'éprouvette de mortier n'est pas macrofissurée. **Comment expliquer un tel gonflement ? Et de quelle façon l'ajout de chlorure de zinc y contribue-t-il ?**

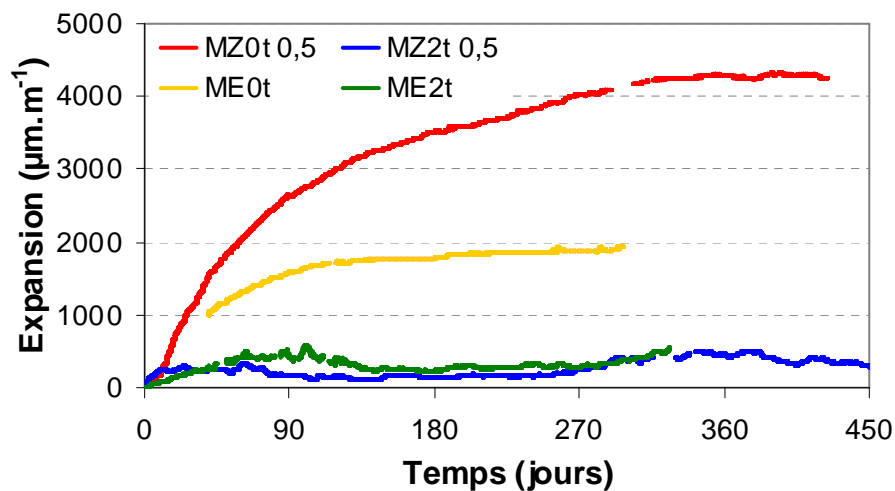


Figure 127 : Variations dimensionnelles mesurées automatiquement des éprouvettes de mortier conservées sous eau à 20 ± 1 °C, la Figure 180 en Annexe A présente les variations dimensionnelles mesurées avec un rétractomètre manuel.

Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons comparé entre elles les minéralogies des mortiers à 360 j et réalisé des observations MEB sur les éprouvettes. Aucun faciès de gonflement n'a toutefois pu être mis en évidence. Ces observations (Figure 128) ont par contre montré l'existence d'une zone lixiviée de 100 à 200 μm d'épaisseur, comme cela est le cas pour les mortiers gâchés à l'eau pure (Chap. III § 3.3). Une couche d'ettringite pure a aussi été observée à la surface de toutes les éprouvettes préparées avec ZnCl_2 et il faut noter que l'analyse par ICP de la solution de conservation de ces dernières a mis en évidence l'absence de zinc. Ce résultat va dans le sens d'une immobilisation du zinc Zn^{II} au sein du matériau.

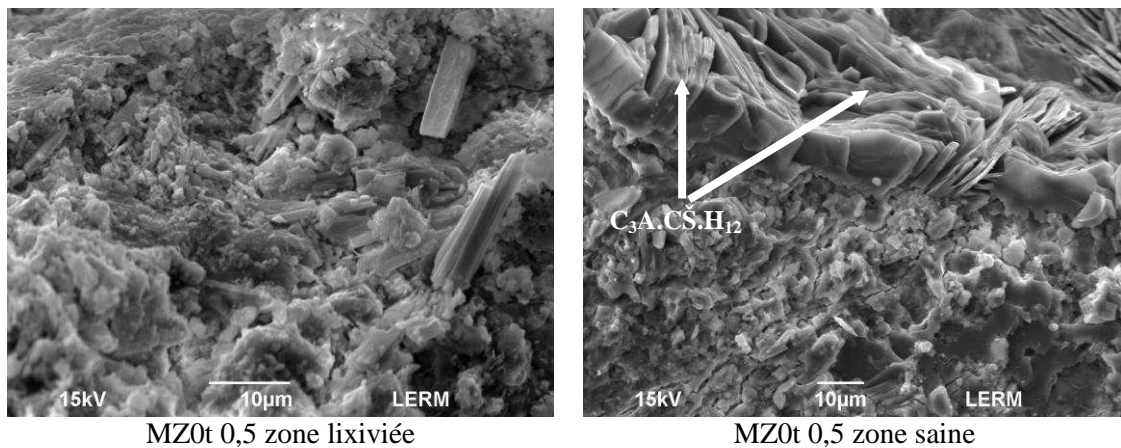


Figure 128 : Microstructure d'une éprouvette MZ0t 0,5 conservée sous eau, observation MEB.

Ces observations n'ont pas non plus révélé l'existence de microfissures, mais une chute importante de la résistance mécanique du mortier MZ0t 0,5 conservé sous eau (- 42 %) combinée à l'augmentation de sa porosité (+ 12 %) par rapport au même matériau conservé en sac sont observées (Tableau 34). L'analyse minéralogique (Tableau 34 et Figure 181 Annexe A) montre, comme dans le cas de ME0t, la précipitation d'ettringite, de strätlingite et de monosulfoaluminate de calcium hydraté dans l'éprouvette MZ0t 0,5 conservée sous eau. La formation de ce dernier s'accompagne toutefois d'une forte diminution de la teneur en chloro-AFm, ce qui témoigne probablement d'un phénomène de conversion des chloro-AFm en $\text{C}_3\text{A.C}\check{\text{S}}.\text{H}_{12}$. Cela pourrait notamment s'expliquer par une poursuite de l'hydratation et une lixiviation des chlorures. La solution de cure, qui n'en comportait pas initialement, en contient en effet près de 19 mmol/L à 360 j.

D'un point de vue volumique, cette conversion est susceptible de provoquer une expansion puisque le volume molaire des chloro-AFm (Friedel : 268 ml/mol et Kuzel : 289 ml/mol) est plus faible que celui de $\text{C}_3\text{A.C}\check{\text{S}}.\text{H}_{12}$ (309 ml/mol). Par conséquent, le gonflement du mortier sans gypse MZ0t 0,5 aurait plusieurs causes :

- la précipitation d'ettringite (éventuellement différée, après le refroidissement du matériau, Chap. III § 3.3) et de strätlingite, situation commune au mortier ME0t,
- la conversion des chloro-AFm en $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ suite à la lixiviation des chlorures, qui pourrait contribuer à expliquer pourquoi le surcroît de gonflement observé pour le mortier MZ0t 0,5.

| | Composition minéralogique (DRX) | | | | | | | Porosité totale accessible à l'eau (%) | Résistance en compression (MPa) |
|--------------|---------------------------------|----|----|-----|-----------------|----|----|--|---------------------------------|
| | E | K | F | M | M ₁₄ | S | Y | | |
| ME0t eau | + | / | / | +++ | / | ++ | / | 16,9±0,1 | 21 |
| ME0t sac | / | / | / | ++ | ++ | + | + | 16,2 | 38 |
| MZ0t 0,5 eau | +++ | + | / | +++ | + | + | / | 15,8 | 24 |
| MZ0t 0,5 sac | ++ | ++ | + | ++ | ++ | / | + | 14,3 ± 0,5 | 42 |
| MZ2t 0,5 eau | +++ | + | + | / | / | + | + | 12,2 | 53 |
| MZ2t 0,5 sac | +++ | / | ++ | / | / | / | ++ | 13,9 ± 0,2 | 49 |

Tableau 39 : Composition minéralogique approximative, résistance mécanique et porosité totale (séchage à 60 °C détail en annexe B) à 360 j des mortiers ME0t, MZ0t 0,5 et MZ2t 0,5 conservés sous eau et en sac scellé, les symboles indiquent l'amplitude de la raie de diffraction la plus intense : +++ = élevée, ++ = moyenne et + = faible.

Par comparaison, la minéralogie du mortier avec 20 % de gypse (MZ2t 0,5) évolue peu. Les chlorures sont lixiviés, mais de façon moins importante (11 mmol/L dans la solution de conservation). Une reprise de l'hydratation a conduit à la formation d'une petite quantité de strätlingite et à la précipitation de sel de Kuzel alors que le sel de Friedel est légèrement déstabilisé. Il s'agit de l'évolution normale de ce matériau, comme cela a été démontré précédemment (§ 1.3). De plus, il faut noter que sa porosité diminue légèrement et que sa résistance mécanique s'améliore par rapport à celle d'un mortier conservé en sac.

Pour une concentration en $ZnCl_2$ de 0,01 mol/L, il n'y a pas de différence significative du point de vue de la stabilité dimensionnelle avec des mortiers gâchés à l'eau pure.

En résumé,

- comme pour les matériaux gâchés à l'eau pure, un dosage de 20 % en gypse limite fortement l'expansion des éprouvettes conservées sous eau,
- en l'absence de gypse, un mortier préparé avec une solution de chlorure de zinc est très fortement expansif, son gonflement sous eau à 400 j est environ le double de celui d'un témoin gâché à l'eau pure.

3 Bilan : influence du chlorure de zinc sur l'évolution physico-chimique des ciments sulfo-alumineux au cours de l'hydratation

▪ *Déroulement général de l'hydratation des pâtes gâchées avec du chlorure de zinc*

Avec ou sans gypse, le début de l'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux par une solution de chlorure de zinc est marqué par la précipitation initiale de gypse et d'un composé inconnu, noté λ , qui contient notamment du zinc et de l'aluminium. Ce phénomène, qui provoque une brusque hausse de la viscosité des mélanges (pâtes et mortiers), s'accompagne de la dissolution d'une quantité significative de ye'elimite et retarde la montée du pH. De l'ettringite précipite ensuite et l'hydratation ralentit alors pendant une période allant de moins de 1 h à plus de 70 h (en l'absence de gypse et de cycle thermique). Il s'en suit une phase accélérée, qui correspond à la précipitation massive d'un mélange principalement composé d'AH₃, d'ettringite et/ou de phases AFm (dont des chloro-AFm). Ces dernières forment un système métastable qui, selon le dosage en gypse et le degré d'hydratation du liant, conduit à stabiliser un mélange sel de Friedel - sel de Kuzel ou un mélange sel de Kuzel – monosulfoaluminate de calcium hydraté.

Après 7 jours, la phase λ a disparu et l'assemblage minéralogique n'évolue quasiment plus. Le zinc Zn^{II} est insolubilisé, mais aucune phase spécifique de cette espèce n'a pu être identifiée. D'autre part, aucune phase silicatée n'a été observée, mais l'hydratation de la bélite devrait conduire principalement à la formation de strätlingite. A ce stade, la résistance en compression des mortiers (avec cycle thermique) atteint 91 ± 1 % de sa valeur à 360 j.

L'influence du chlorure de zinc sur l'évolution physico-chimique des liants dépend fortement du dosage en gypse du ciment et du type de cure appliqué mais aussi de sa concentration. Pour une concentration de chlorure de zinc de 0,01 mol/L dans la solution de gâchage, l'évolution des matériaux est quasiment-identique à celle des références gâchées à l'eau pure. Des différences importantes sont en revanche observées lorsque la concentration en chlorure de zinc atteint 0,5 mol/L. Elles sont récapitulées ci-après.

▪ *Influence d'un ajout de chlorure de zinc dans la solution de gâchage (0,5 mol/L)*

- Entraîne la précipitation transitoire d'un composé inconnu, contenant du zinc et de l'aluminium qui retarde la montée du pH et augmente fortement la viscosité de la pâte.

- Retarde très fortement le début de la phase accélérée de l'hydratation **en l'absence de gypse** et **sans cycle thermique**.
- Accélère légèrement le début de la phase accélérée de l'hydratation, retarde le passage en régime diffusionnel et améliore donc nettement le degré d'hydratation correspondant **en présence de 20 % de gypse** et **avec cycle thermique**.
- Favorise la formation d'ettringite et entraîne la formation d'un système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel – sel de Friedel qui conduit au binaire sel de Kuzel – sel de Friedel tant qu'il reste des chlorures en solution et au binaire $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel si l'hydratation de la ye'elimite continue. **En présence de gypse**, la formation d'ettringite est privilégiée par rapport à la précipitation des phases AFm.
- Accélère le durcissement, et améliore la résistance mécanique des mortiers soumis à un cycle thermique de 8 à 38 % (en moyenne entre 90 et 360 j), cet effet étant exacerbé **en présence de gypse**.
- Augmente de plus d'un facteur 2, **en l'absence de gypse**, l'expansion des mortiers (avec cycle thermique) conservés sous eau, par rapport à une référence gâchée à l'eau pure. **En présence de gypse**, l'expansion reste inférieure à 500 $\mu\text{m/m}$ à 450j.

De façon générale, les influences respectives de la présence de 20 % de gypse (ettringite favorisée, hydratation plus rapide, expansion limitée, ...) et de la cure avec cycle thermique (hydratation plus rapide, phases AFm favorisées, ...) sont en très bon accord avec les observations réalisées précédemment sur les systèmes de référence (Chap. III § 4). Elles ne sont donc pas modifiées par la présence de chlorure de zinc.

Les trois premières parties de ce chapitre ont permis de préciser l'influence du chlorure du zinc sur l'évolution des propriétés physico-chimiques des ciments sulfo-alumineux au cours l'hydratation. Toutefois, certaines zones d'ombre subsistent encore, comme la nature exacte du composé λ ou la localisation du zinc dans les matériaux hydratés. Ce dernier point fait l'objet de la quatrième et dernière partie de ce chapitre.

4 Localisation du zinc Zn^{II} dans les matériaux hydratés

Un des objectifs de ce travail de thèse est de déterminer sous quelle forme se trouve le zinc (Zn^{II} , 0,5 mol/L) et s'il est bien immobilisé au sein des pâtes et des mortiers à base de ciment sulfo-alumineux. Les travaux réalisés au début de ce chapitre ont déjà permis d'apporter quelques réponses :

- *dès le début de l'hydratation*, le zinc précipite conjointement à l'aluminium sous la forme d'un hydrate inconnu noté λ ; cette phase ne se forme toutefois que transitoirement,
- *après 7 j*, aucune phase spécifique du zinc n'est détectée,
- *le zinc est présent sous une forme insoluble* : il est en effet absent de la solution interstitielle de la pâte CZ2 0,5 (§ 1.2.3) et il n'est pas présent dans les solutions de conservation des éprouvette de mortiers MZ0t 0,5 et MZ2t 0,5 (§ 2.2).

Il semble donc que le zinc soit retenu au sein de la phase solide des liants hydratés. D'autre part, l'étude bibliographique (Chap. I § 6) a montré que lors d'essais simplifiés de lixiviation (pH non contrôlé, 96 h au maximum), moins de 1 % du zinc initialement introduit dans les liants était lixivié. Les essais de lixiviation plus élaborés (pH réglé à 7 et durée de 90 j) menés au cours de ce travail de thèse confirment aussi ce résultat (ces travaux et leur interprétation font l'objet du chapitre V). Trois principaux mécanismes sont susceptibles d'expliquer cette rétention du zinc Zn^{II} (Chap. I § 6) :

- l'insertion par substitution dans le réseau cristallin d'un hydrate cimentaire,
- la précipitation sous la forme d'un composé insoluble,
- l'adsorption (physisorption, chimisorption) à la surface d'une phase anhydre ou d'un hydrate cimentaire.

Ces trois possibilités sont étudiées dans la suite de cette partie.

4.1 Insertion dans la structure d'un hydrate cimentaire

Le principal hydrate présent dans un liant sulfo-alumineux est, selon le dosage en gypse du ciment, l'ettringite ou le monosulfoaluminate de calcium hydraté. Dans ce dernier cas, il a été montré qu'en présence de chlorures, la formation de chloro-AFm est largement privilégiée (§ 1.3). Ces hydrates sont connus pour admettre de nombreuses substitutions dans leur structure (Chap. I § 3.2.2 et § 3.2.3) et ils sont donc de bons candidats pour expliquer la rétention du zinc par ces matériaux.

Deux substitutions sont envisageables : $Zn^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ et $Zn(OH)_4^{2-} \leftrightarrow 2Cl^-$ (ou SO_4^{2-})

Toutefois, compte tenu de la valeur assez basse du pH de la solution interstitielle de la pâte CZ2 0,5 ($\approx 9,5$), la présence d'anions $\text{Zn}(\text{OH})_4^-$ est très improbable. Un diagramme de spéciation du zinc dans l'eau pure (réalisé avec JCHESS, (**Van Der Lee** 2002)) montre en effet que même pour une activité très faible (10^{-7}), cette espèce existe seulement dans un domaine où le pH est supérieur à 12,5.

Le seul cas discuté sera donc celui d'une substitution $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ dans la structure de l'ettringite et/ou dans celle des sels de Friedel et Kuzel.

4.1.1 Cas d'une substitution $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ dans la structure de l'ettringite

Le cas d'une substitution $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ dans la structure de l'ettringite (Chap. I § 3.2.2) est l'hypothèse privilégiée dans la littérature pour expliquer la bonne rétention du zinc dans les matériaux cimentaires (Chap. I § 6). La possibilité théorique de cette substitution est notamment évoquée par Pöllmann (**Pöllmann** 1993a) et Bonen et Sarkar (**Bonen** 1994). Ces auteurs indiquent que, d'un point de vue cristallographique, rien n'interdit que du zinc soit présent dans la structure de l'ettringite à la place du calcium. Toutefois, aucune preuve expérimentale ne vient corroborer cette hypothèse. Seuls Poon et al. (**Poon** 1985) ont observé un relargage de zinc concomitant de la dégradation d'ettringite lors de la lixiviation de pâtes à base de ciment Portland contenant du zinc (2000 ppm). Il n'y a cependant aucune preuve directe que l'ettringite soit responsable de la fixation du zinc.

Afin d'éclaircir ce point, nous avons mené une série d'expériences comprenant des essais de synthèse d'ettringite en présence de zinc et des observations microscopiques de pâtes de ciment contenant du zinc.

▪ *Essais de synthèses*

Il s'agit de remplacer la totalité ou une partie du calcium présent dans la structure de l'ettringite par du zinc. Pour ce faire, deux modes de synthèse ont été choisis : ils sont basés sur ceux utilisés pour préparer de l'ettringite pure.

- *La méthode classique par coprécipitation* (**Goetz-Neunhoeffler** 2006; **Odler** 1984), qui consiste à effectuer un mélange chaux + sulfate d'aluminium, ou gypse + C_3A dans des proportions stœchiométriques vis-à-vis de l'ettringite. La solution est ensuite agitée (de plusieurs jours à plusieurs semaines), puis filtrée.
- La méthode au saccharose (**Carlson** 1960; **Struble** 1987), qui consiste à dissoudre de la chaux dans une solution contenant 10 % (en masse) de saccharose. Cette solution est ensuite mélangée à une solution de sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$).

L'ettringite se forme immédiatement lors du mélange. Le précipité est récupéré par filtration.

Dans le cas des synthèses visant une substitution totale du calcium, la chaux a été remplacé par $ZnSO_4$, ZnO , $ZnCl_2$ ou $Zn(NO_3)_2$. Pour les essais de substitution partielle, du sulfate de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) a été substitué à la chaux de façon à atteindre des rapports molaires $Zn/(Zn + Ca)$ de 0,1 et 0,75. Dans ce cas, les sulfates sont en excès par rapport à la stœchiométrie de l'ettringite. D'autre part, le pH a été ajusté (avec de la soude), si nécessaire, à une valeur allant de 10 à 12, compatible avec l'existence d'ettringite (Chap. I § 3.2.2). Ces synthèses ont été effectuées en boîte à gants, avec de l'eau pure décarbonatée à une température voisine de 25°C. Les durées d'agitation ont varié entre 1 min et 40 j selon les protocoles.

L'analyse des filtrats par ICP révèle qu'ils ne contiennent pas de zinc. Ce résultat est parfaitement logique compte tenu du pH des solutions : le zinc a été totalement insolubilisé sous la forme d'un ou plusieurs précipités. Ces derniers ont été analysés par DRX et MEB afin de déterminer leur nature :

- dans le cas des tentatives de substitution totale du calcium par le zinc, aucune phase de type ettringite n'a été observée. Le zinc est par contre présent sous des formes variées :
 - ZnO (résiduel ou précipité)
 - $Zn(OH)_2$
 - $5ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 15H_2O$
 - $[Zn(OH)_2]_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$
 - $[Zn(OH)_2]_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 5H_2O$
- dans le cas des tentatives de substitution partielle, les précipités contiennent un mélange d'ettringite et de composés contenant du zinc :
 - $5ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 15H_2O$
 - $Zn_2Ca(OH)_6 \cdot 2H_2O$

Le zinc est probablement intégré en totalité dans ces phases. Les raies de diffraction de l'ettringite précipitée dans ces conditions ne montrent aucun décalage par rapport à de l'ettringite pure. Rien n'indique donc que du zinc ait pu s'insérer dans la structure de cet hydrate.

D'après ces essais, l'existence, à 25 °C, d'ettringite substituée au zinc semble improbable.

▪ **Observations microscopiques sur pâte de ciment**

Afin de compléter les investigations précédentes, nous avons réalisé des observations microscopiques et des analyses EDS sur les pâtes de ciment CZ2t 0,5 et CZ2 2 (avec 2 mol/L en $ZnCl_2$, voir § 1.2.3). Il s'agit de déterminer s'il existe un lien entre ettringite et zinc comme cela est suggéré dans la littérature.

La figure suivante (Figure 129) montre la superposition des cartographies EDS du zinc et du soufre réalisé autour d'un résidu de clinker de la pâte CZ2t 0,5. Les pointés EDS réalisés précédemment (§ 1.2.4) ont mis en évidence que les zones les plus riches en sulfates (en vert) correspondent à des zones particulièrement riches en ettringite. Or, le zinc (en jaune) est absent de ces zones.

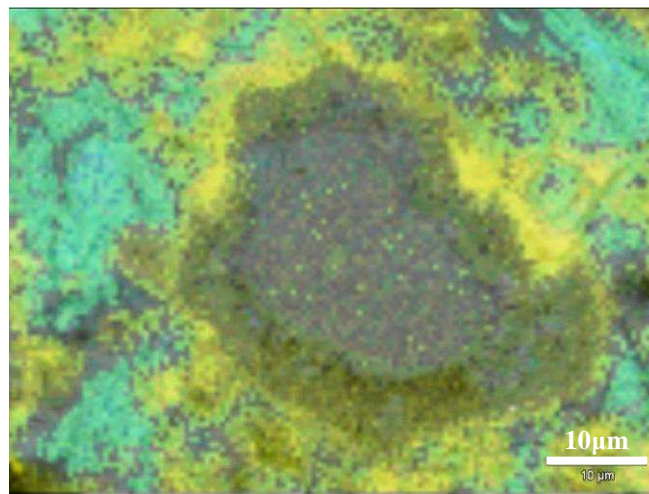


Figure 129 : Superposition des cartographies EDS du zinc (jaune) et du soufre (vert) réalisées au microscope électronique à balayage sur une pâte CZ2t 0,5 (2 h d'enregistrement).

Pour confirmer ce résultat, nous avons effectué des observations sur des particules de pâtes de ciment qui ont été obtenues en grattant la surface des échantillons à l'aide d'un scalpel. Ces observations ont été réalisées l'aide d'un module STEM (scanning transmission electron microscope) qui permet de faire de la transmission dans un MEB, et donc de limiter la tension d'accélération (ici 30 kV) pour éviter de dégrader trop rapidement l'ettringite. L'avantage de cette technique est de pouvoir analyser un cristal ou un groupe de cristaux sans que le reste de l'échantillon n'influe sur le résultat de l'analyse.

Dans les deux pâtes étudiées, CZ2t 0,5 et CZ2 2, de nombreuses particules d'ettringite ont pu être identifiées, mais le zinc n'est présent dans aucune d'elles. Les exemples présentés Figure 130 le montrent.

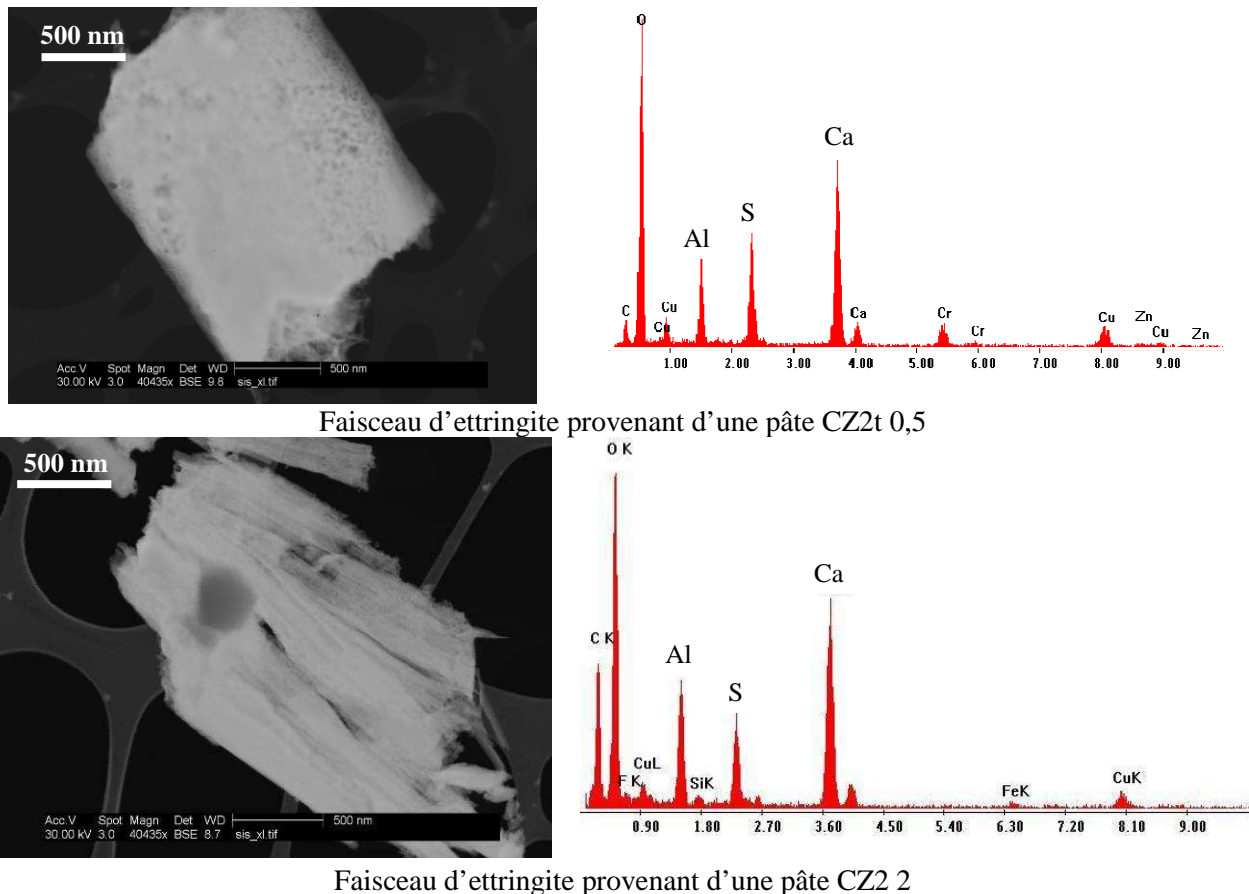


Figure 130 : Particules d'ettringite déposées sur une grille de cuivre provenant de pâtes de ciment CZ2t 0,5 et CZ2 2, puis observées et analysées en STEM in MEB, le carbone provient du support de l'échantillon et le chrome du détecteur.

Contrairement à ce qui est supposé dans la littérature, l'existence d'une substitution $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ dans la structure de l'ettringite est donc très improbable dans nos conditions expérimentales. L'ettringite n'est donc pas impliquée dans le mécanisme qui permet la rétention du zinc dans les pâtes et les mortiers à base de ciment sulfo-alumineux.

4.1.2 Cas d'une substitution $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ dans la structure des chloro-AFm

La possibilité d'une substitution $\text{Zn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$ dans la structure des chloro-AFm ou du monosulfoaluminate de calcium hydraté n'est pas évoquée dans la littérature (Chap. I § 3.2.3). Pour étudier cette possibilité, nous avons, comme dans le cas de l'ettringite, utilisé des techniques de caractérisation microscopiques sur la pâte CZ2t 0,5.

La figure superposant les cartographies du zinc et du chlore (Figure 131) montre que le zinc n'est pas plus particulièrement présent dans les zones riches en chlore que dans le reste de l'échantillon. D'autre part, les particules de chloro-AFm analysées en STEM in MEB ne contiennent pas de zinc (exemple Figure 132).

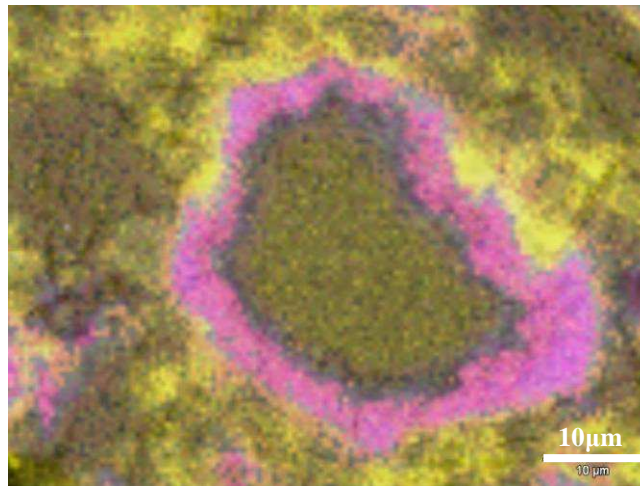


Figure 131 : Superposition des cartographies EDS du zinc (jaune) et du chlore (violet) réalisées au microscope électronique à balayage sur une pâte CZ2t 0,5 (2 h d'enregistrement).

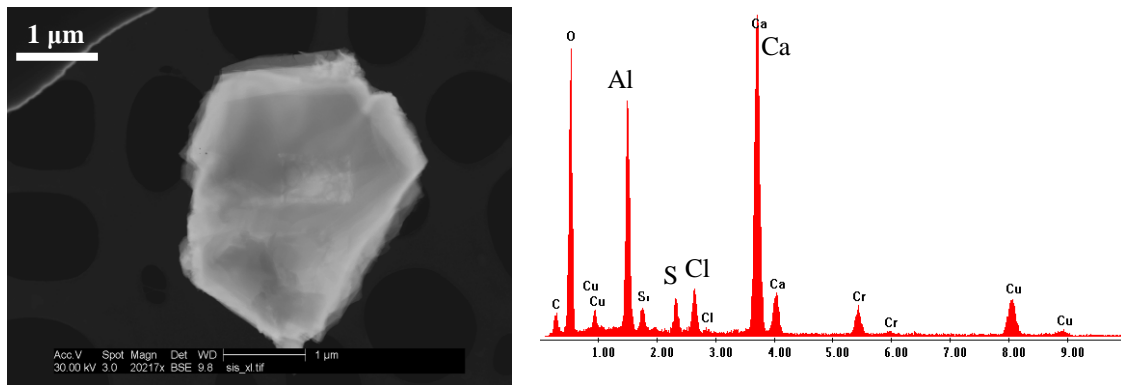


Figure 132 : Particule de chloro-AFm déposée sur une grille de cuivre provenant d'une pâte de ciment CZ2t 0,5 observée et analysée en STEM in MEB, le carbone provient du support de l'échantillon et le chrome du détecteur.

Par conséquent, l'hypothèse d'une substitution $Zn^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+}$ dans la structure des chloro-AFm ne peut pas être retenue. Les chloro-AFm ne sont donc pas impliquées dans le mécanisme qui permet la rétention du zinc.

En résumé,

- il est très improbable que du zinc (Zn^{II}) puisse se substituer au calcium dans la structure de l'ettringite ou dans celle des phases de type chloro-AFm,
- l'insertion du zinc (Zn^{II}) dans la structure d'un hydrate cimentaire n'est pas le mécanisme qui permet d'expliquer la rétention du zinc par une pâte ou un mortier à base de ciment sulfo-alumineux.

4.2 Précipitation sous la forme d'un composé insoluble

La question de la précipitation du zinc en milieu cimentaire a été déjà abordée dans la littérature dans le cadre d'études portant sur son influence sur l'hydratation d'un ciment Portland (Arliguie 1985; 1990a; 1990b; Arliguie 1982) et sur la capacité de ces derniers à stabiliser le zinc Zn^{II} (Asavapisit 1997; Ortego 1991; Yousuf 1995). A des concentrations supérieures à 1 mmol/L, le zinc précipiterait sous forme de $\beta_2-Zn(OH)_2$ ou $Zn_2Ca(OH)_6 \cdot 2H_2O$ selon que le pH est inférieur ou supérieur à 12. Ces précipités seraient à l'origine des importants retards de prise observés lors de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc.

Dans le cas des ciments sulfo-alumineux, aucune étude spécifique n'a été réalisée. Cependant, les analyses par DRX que nous avons effectuées sur les pâtes de ciment préparées avec 0,5 mol/L en chlorure de zinc et âgées de 7 j ou plus ont montré qu'aucun composé cristallin comportant du zinc dans sa structure n'est présent dans ces matériaux. Par conséquent, **s'il y a précipitation du zinc, c'est sous une forme amorphe ou nanocristalline.**

Les composés pouvant précipiter et expliquer la rétention du zinc sont notamment :

- l'hydroxyde de zinc, $Zn(OH)_2$, observé dans les ciments Portland,
- les sulfates de zinc basiques, $[Zn(OH)_2]_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 3H_2O$ et $[Zn(OH)_2]_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 5H_2O$, qui ont été observés lors des tentatives de synthèse d'ettringite et lors de l'élaboration d'un procédé de cimentation de boues chargées en sulfate de plomb où le zinc est utilisé comme précipitant (Bear 1987),
- $5ZnO \cdot Al_2O_3 \cdot ZnSO_4 \cdot 15H_2O$, phase aussi observée lors des tentatives de synthèse d'ettringite totalement substituée,
- l'hydroxyzincate de calcium, $Zn_2Ca(OH)_6 \cdot 2H_2O$, observé dans les ciments Portland et lors des tentatives de synthèse d'ettringite partiellement substituée ; toutefois, cette phase se forme à des pH supérieurs à 12 alors que celui de la solution interstitielle de la pâte CZ2 0,5 est voisin de 9,5 ce qui rend sa présence improbable,
- la simonkolleite, $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, produit de corrosion du zinc en atmosphère marine (Ishikawa 2004), qui a été observée (par DRX), en même temps que de l'ettringite, dans des pâtes de ciment gâchées avec une solution de $ZnCl_2$ à 2 mol/L (§ 1.2.3) ; cependant, le thermogramme de cette phase (Figure 182 Annexe A) présente une perte de masse caractéristique vers 500 °C qui n'a été observée sur aucune des pâtes préparées avec 0,5 mol/L de chlorure de zinc,

- des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de type $[Zn-Al-Cl]$, comme par exemple $Zn_2Al(OH)_6Cl \cdot 2H_2O$; ces phases existent dans un domaine de pH compris entre 9 et 12 qui est compatible avec nos observations (Ishikawa 2006; Kloprogge 2004; Miyata 1975). Toutefois, il semble que ces composés se détériorent en présence de sulfates via des échanges ioniques chlorures-sulfates. Ces HDL seraient alors convertis en sulfates de zinc basiques (Ishikawa 2007).

Les trois dernières possibilités sont donc a priori écartées, mais les caractérisations effectuées sur les pâtes (ATG, MEB) ne permettent pas de conclure sur la présence ou non des autres précipités. La teneur limitée en zinc (1,2 % massique) et la grande variété de phases présentes dans ces matériaux rend en effet difficile la détection de ces composés. Nous avons donc mené des investigations complémentaires sur un système dont la minéralogie est plus simple : **la zone la plus dégradée d'un échantillon de pâte CZ2t 0,5** (âgé de 90 j) placé en lixiviation dans de l'eau à pH 7 pendant trois mois. La méthodologie de ces essais de lixiviation et leurs résultats seront détaillés dans le chapitre suivant, mais puisque le zinc n'est pas lixivié, la caractérisation des matériaux dégradés devrait permettre de déterminer plus précisément sa localisation.

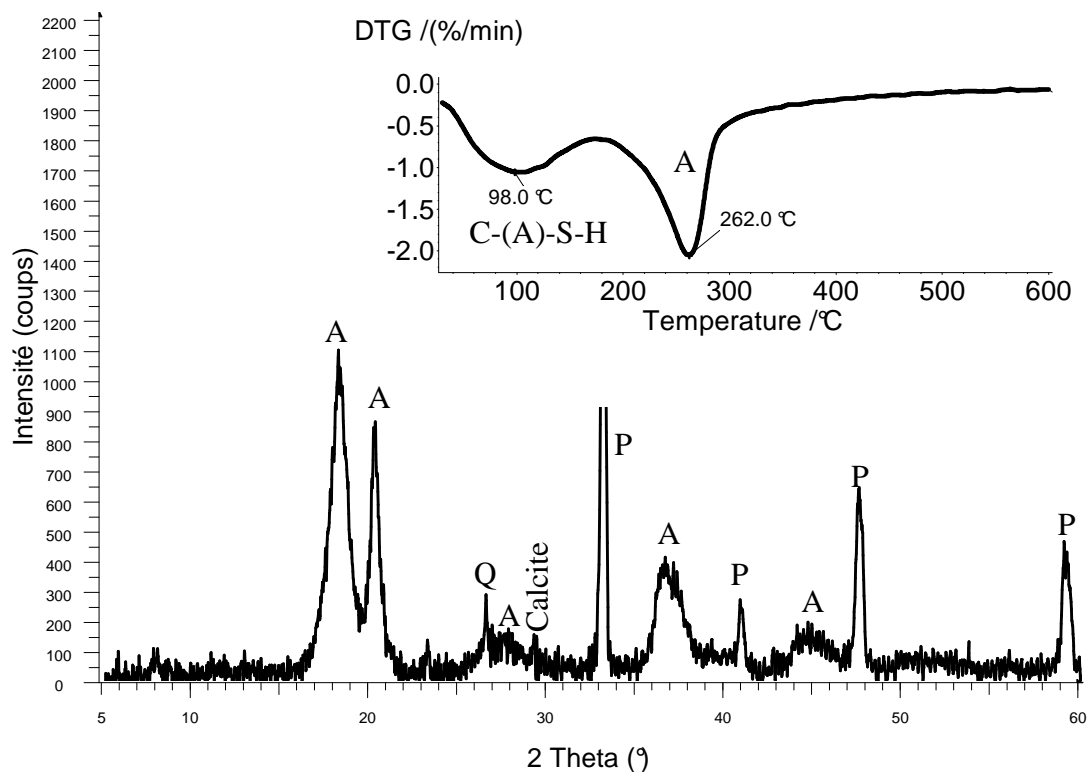


Figure 133 : Diffractogramme et thermogramme de la surface dégradée d'une pâte CZ2t 0,5 ayant été lixiviée 90 j dans de l'eau à pH 7.

La zone dégradée de la pâte CZ2t 0,5 est en effet seulement constituée de gibbsite mal cristallisée, de pérovskite (CT) de C-(A)-S-H et éventuellement de gel d'AH₃ (Figure 133). Le thermogramme ne présente aucune perte de masse non identifiée susceptible d'être liée à la présence d'un des précipités précédemment évoqués. En particulier, l'absence de pertes de masse respectivement voisines de 79°C, 155 °C et 290 °C excluent la présence de 5ZnO.Al₂O₃.ZnSO₄.15H₂O (§ 1.2.5), d'hydroxyde de zinc (**Srivastava** 1967) et de sulfates de zinc basiques (**Bear** 1987).

En résumé,

- **le zinc (Zn^{II}) ne forme pas de phase cristalline et il est très improbable qu'il soit présent sous la forme d'un précipité amorphe ou nanocristallin.**

4.3 Adsorption ou complexation de surface

Compte-tenu des résultats précédents, seule l'hypothèse d'une adsorption ou d'une complexation de surface pourrait expliquer la rétention du zinc (Zn^{II}) par un ciment sulfo-alumineux. Plusieurs sites sont envisageables :

- *les phases anhydres résiduelles,*
- *les C-(A)-S-H,*
- *l'AH₃.*

La première hypothèse peut être rapidement exclue puisque l'étude de la pâte CZ2t 0,5 a montré que la plus grande partie des anhydres est rapidement consommée. Ce n'est pas le cas de la bélite, mais, contrairement au zinc, cette phase est absente de la zone la plus dégradée de l'échantillon lixivié (CZ2t 0,5). Pour ce qui est de la pérovskite (CT), aucune des analyses élémentaires effectuées sur pâte de ciment saine ou sur zone dégradée n'a mis en évidence de lien entre la présence de zinc et celle de titane. **Le zinc Zn^{II} n'est donc pas adsorbé sur une phase anhydre résiduelle.**

4.3.1 Hypothèse d'une sorption dans la structure des C-(A)-S-H

La sorption du zinc (Zn^{II}) dans la structure des C-S-H de type I (avec un rapport C/S = 1) a déjà été observée pour de faibles concentration en zinc (< 1000 µmol/L) dans un domaine de pH compris entre 11,7 et 12,8 (**Ziegler** 2000). Le mécanisme le plus probable serait une incorporation du zinc dans l'interfeuille des C-S-H, plutôt qu'un échange ionique avec le calcium (**Moulin** 1999b; **Ziegler** 2001a; **Ziegler** 2001b). Il a d'ailleurs été montré récemment que des C-S-H nanocristallins avec un rapport C/S de 2/3 peuvent incorporer du zinc dans la

limite d'un rapport $Zn/(Zn + Ca)$ de 1/6 (Stumm 2005). Pour des teneurs supérieures en zinc, la formation de ZnO est observée.

La capacité des C-S-H à adsorber le zinc est donc réelle mais relativement limitée. De plus, la teneur en C-(A)-S-H des liants sulfo-alumineux (de rapport C/S voisin 1,1 Chap. I § 3.2.5) est probablement faible puisque la formation de strätlingite est privilégiée dans ces systèmes (§ 1.3). La zone dégradée de la pâte CZ2t 0,5 semble malgré tout en contenir une quantité non négligeable, mais ces derniers se sont probablement en grande partie formés au cours de la lixiviation. Les observations MEB de cette zone montrent que du zinc est présent en même temps que des C-(A)-S-H et de l'AH₃ (Figure 134), mais rien ne permet de dire s'il est ou non incorporé dans les C-(A)-S-H.

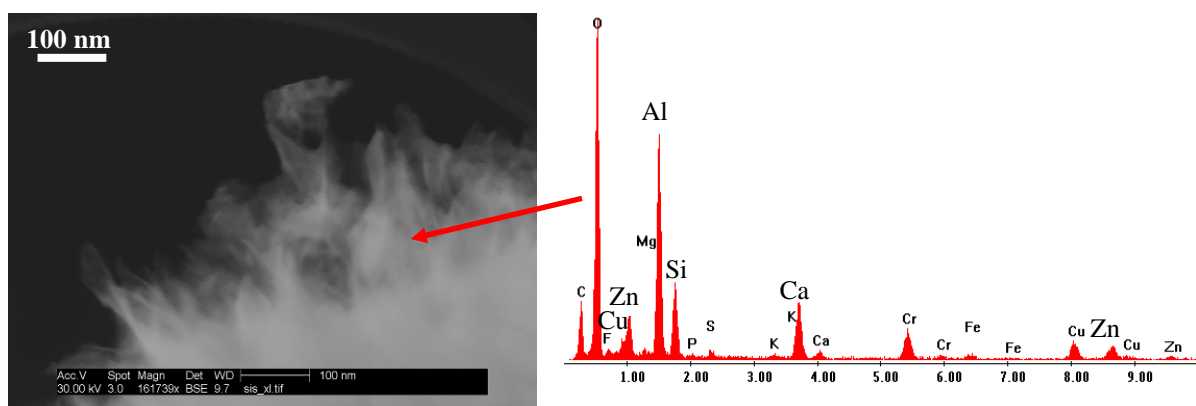


Figure 134 : Observation STEM in MEB et analyse EDS d'une particule provenant de la surface dégradée d'un échantillon de pâte CZ2t 0,5 après 3 mois de lixiviation à pH 7.

La présence de zinc au sein des C-(A)-S-H des liants sulfo-alumineux semble donc possible, mais même dans l'hypothèse où l'intégralité de la bélite présente dans le ciment se serait hydratée en C-S-H avec un rapport C/S de 2/3, les pâtes de ciment n'en contiendraient pas suffisamment pour que l'intégralité du zinc soit incorporée :

- dans le cas d'une pâte sans gypse, au maximum, seuls **45 %** du zinc introduit pourraient être retenus par les C-S-H dans la limite d'un rapport $Zn/(Zn + Ca)$ de 1/6,
- dans le cas d'une pâte avec gypse, cette valeur tombe à **36 %**.

La possibilité de l'incorporation d'une partie du zinc dans les C-S-H ne peut donc pas être écartée, mais cette hypothèse est loin d'être suffisante pour expliquer la rétention du zinc dans une pâte de ciment préparée avec 0,5 mol/L en chlorure de zinc dans la solution de gâchage.

4.3.2 Hypothèse d'une adsorption à la surface de l' AH_3

Des investigations sur la capacité de l'hydroxyde d'aluminium à adsorber le zinc Zn^{II} ont déjà été abondamment menées. Il s'agit en particulier d'études visant à comprendre les mécanismes de migration d'ions métalliques potentiellement toxiques à travers les sols et les milieux sédimentaires. Ainsi, d'après Micera *et al.* (Micera 1986), il existe un seuil de pH, voisin de 5, au-delà duquel la capacité de l' AH_3 à fixer le zinc augmente fortement. Ces auteurs indiquent aussi que la présence de chlorures favorise l'adsorption de chloro-complexes (comme ZnCl^+). Les sulfates améliorent aussi l'adsorption des cations zinc, en exacerbant le potentiel négatif de la surface de l' AH_3 .

Des observations en EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ont permis de clarifier les interactions entre le zinc et l' AH_3 (Roberts 2003; Trainor 2000). Ainsi, deux mécanismes permettant la fixation du zinc ont été mis en évidence. Ils diffèrent en fonction du rapport entre la densité de sites d'adsorption disponibles (liée à la surface spécifique de l' AH_3) et la quantité de zinc à fixer :

- si la densité de sites d'adsorption est nettement supérieure au minimum nécessaire pour fixer tout le zinc, alors la fixation est rapide et il se forme des **complexes de surfaces** octa et tétraédriques, le zinc est lié à l' AH_3 par des liaisons Zn-O,
- si la densité de sites d'adsorption est proche du minimum nécessaire pour fixer tout le zinc, alors la fixation est plus lente et il précipite un **hydroxyde mixte de zinc et d'aluminium** à la surface de l' AH_3 . Ce composé a une **structure de type HDL** (Hydroxyde Double Lamellaire).

L'hydroxyde d'aluminium étant largement présent dans les pâtes de ciment hydraté, l'hypothèse d'une adsorption du zinc à sa surface est crédible. Pour le démontrer expérimentalement, nous avons réalisé des observations STEM-in-MEB et MET (Microscopie Electronique à Transmission) sur des particules provenant de la pâte de ciment CZ2t 0,5 (zone saine et zone dégradée).

Il en résulte que le zinc Zn^{II} est toujours associé à une quantité importante d'aluminium correspondant à de l' AH_3 (Figure 135). La réciproque n'est par contre pas vraie, mais cela peut s'expliquer par la précipitation d' AH_3 supplémentaire au cours de la lixiviation. Compte tenu de ces résultats et de l'invalidation des autres hypothèses, **il est très probable que la rétention du zinc dans les liants sulfo-alumineux soit principalement due à un phénomène d'adsorption à la surface de l' AH_3** . Toutefois, une question se pose encore :

s'agit-il d'une complexation de surface ou de la précipitation d'une phase HDL [Zn-Al] ?

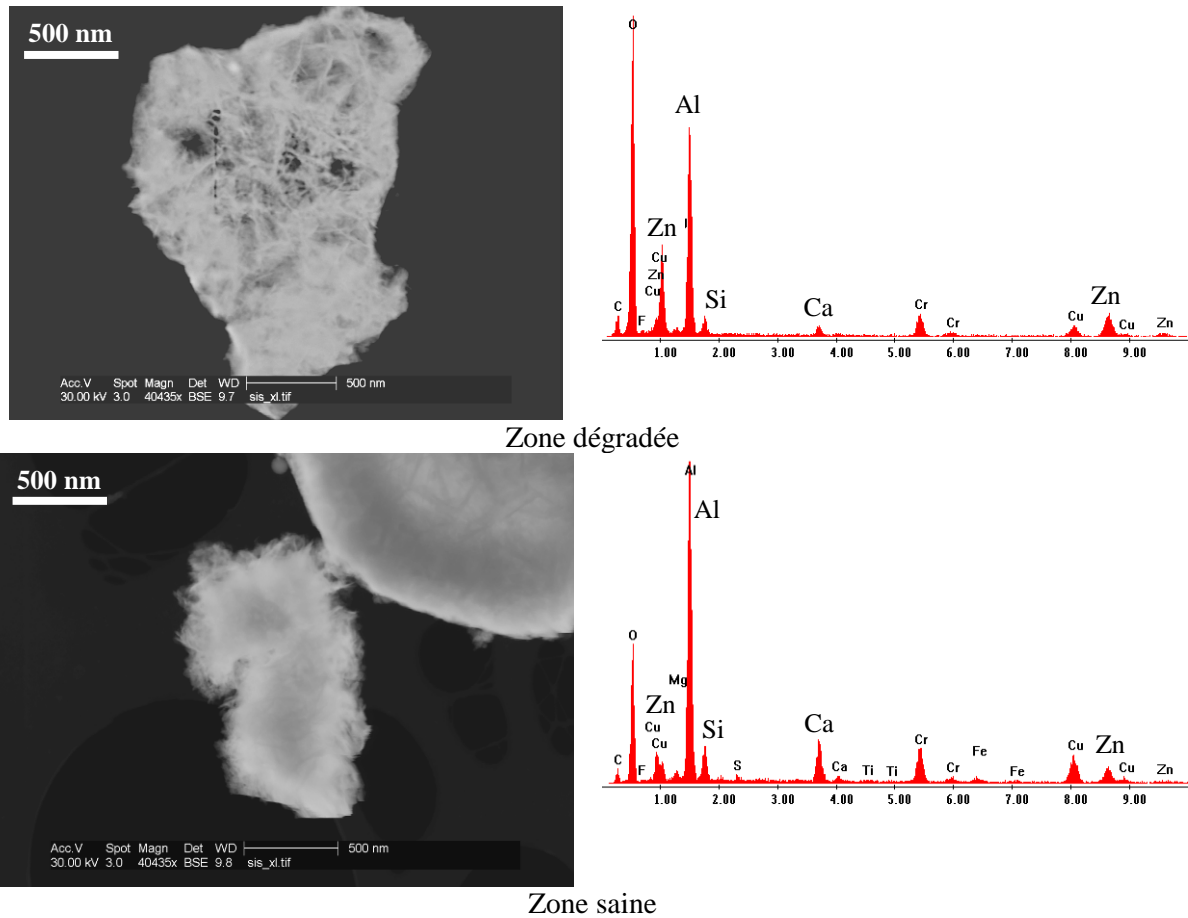


Figure 135 : Observation STEM in MEB et analyse EDS de particules provenant de la surface dégradée et de la zone saine d'un échantillon de pâte CZZt 0,5 après 3 mois de lixiviation à pH 7.

Les analyses par MET (Figure 136) n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de structures organisées (cristaux) contenant du zinc au sein des particules analysées. Les figures de diffraction de zones riches en zinc forment en effet principalement des cercles concentriques caractéristiques de composés amorphes. Les phases HDL étant en général assez bien cristallisées (Forano 2006), leur présence semble peu probable. De plus, comme la teneur en AH_3 (environ 30 % molaire) est très supérieure à celle en zinc (moins de 1 % molaire), la densité de sites d'adsorption sur l' AH_3 est probablement très largement supérieure au minimum nécessaire pour fixer l'intégralité du zinc. Par conséquent, **la fixation du zinc sur l' AH_3 fait probablement intervenir des complexes de surface.** Une étude par EXAFS permettrait de le confirmer.

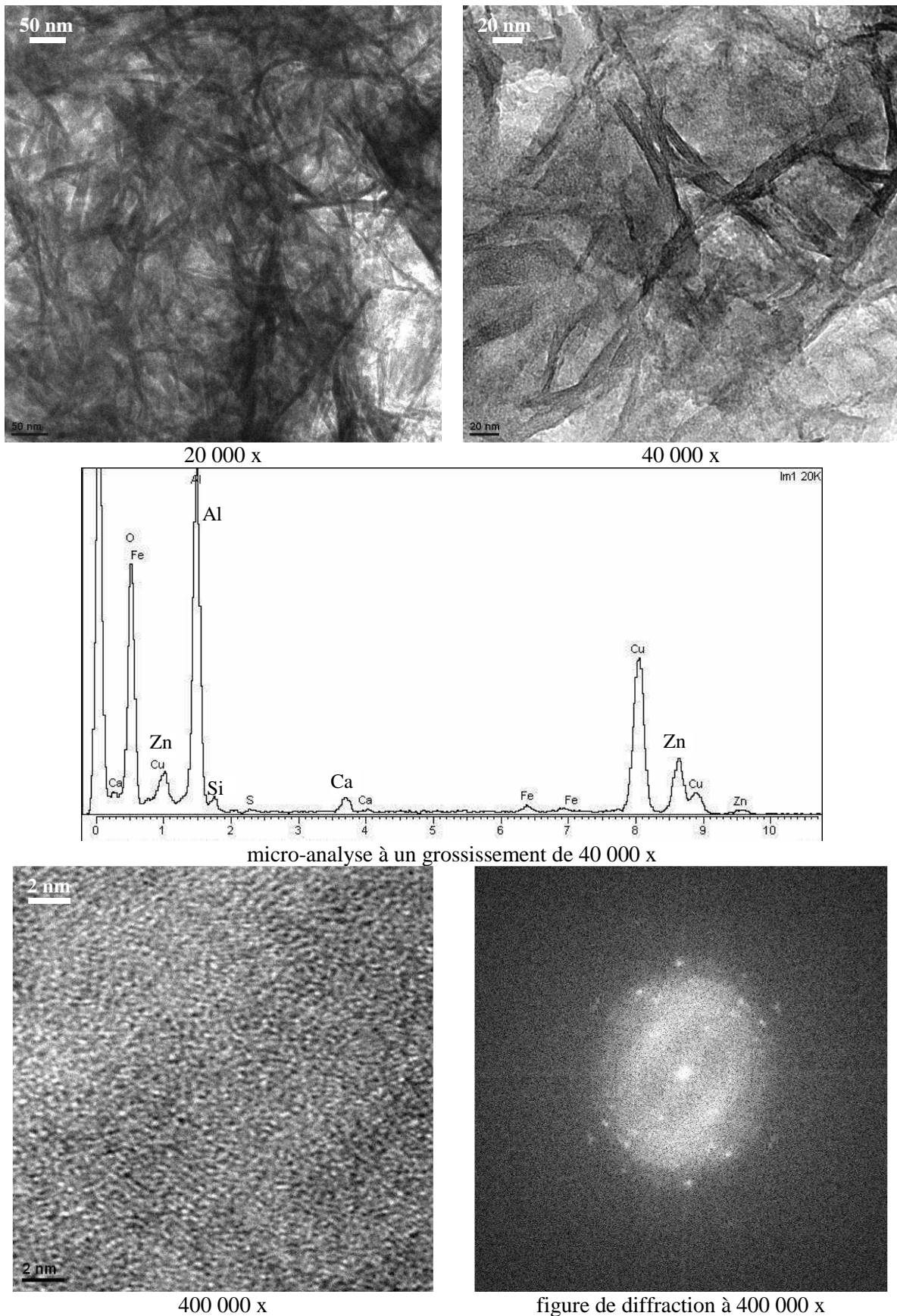


Figure 136 : Observation MET et micro-analyse d'une particule provenant de la surface dégradée d'un échantillon de pâte CZ2t 0,5 après 3 mois de lixiviation à pH 7.

En résumé,

- **la rétention du zinc dans les liants sulfo-alumineux s'explique principalement par une adsorption à la surface de l' AH_3 , une sorption dans la structure des C-S-H pourrait aussi y contribuer, mais de façon minoritaire,**
- **le mécanisme mis en jeu fait probablement intervenir des complexes de surface, dans lesquels le zinc est lié à l'aluminium par des liaisons Zn-O-Al.**

CHAPITRE V

**Durabilité des matériaux à base de
ciment sulfo-alumineux :
étude expérimentale et première
approche de modélisation**

Durabilité des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux : étude expérimentale et première approche de modélisation

Les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux ne sont utilisés que depuis une quarantaine d'années et le recul est encore faible vis-à-vis de leur durabilité. Le lessivage des éléments solubles qu'ils contiennent, ou lixiviation, constitue l'un des principaux phénomènes pouvant les altérer. C'est notamment par le biais d'un processus de ce type que l'eau qui s'infiltré dans un site de stockage de déchets peut se charger en matières dangereuses (comme des métaux lourds) et les disperser dans l'environnement. Les rares travaux répertoriés dans la littérature portant sur le comportement des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux en lixiviation se sont d'ailleurs concentrés sur l'étude de leur capacité à retenir des métaux lourds (Chap. I § 6). Ces études ont notamment mis en évidence que le zinc Zn^{II} n'était peu ou pas lixivié. Toutefois, elles ne portent que sur des durées très courtes (96 h au maximum), n'ont pas été réalisées à pH fixe et ont été focalisées sur la caractérisation de la phase liquide. Or, l'augmentation rapide du pH de la solution lixivante, suite à la dégradation du liant cimentaire, ralentit la dégradation et peut provoquer la précipitation du zinc Zn^{II} sous une forme insoluble. Dans ce cas, le zinc Zn^{II} , bien que lixivié et immobilisé, serait absent du lixiviat et considéré à tort comme fixé au sein du matériau. Les essais de lixiviation par de l'eau pure réalisés au cours de ces travaux de thèse tiennent donc compte de ces remarques :

- la durée de lixiviation est portée à 90 j,
- le pH de la solution lixivante est régulé à une valeur de 7 durant toute la durée des essais.

Le premier objectif de ce chapitre est donc de déterminer si, dans ces conditions, le zinc Zn^{II} est retenu au sein de ces matériaux.

D'autre part, afin de pouvoir déterminer la durabilité sur le long terme de matériaux à base de ciment sulfo-alumineux soumis à une lixiviation, il est nécessaire de connaître les mécanismes mis en jeu lors de ce processus. Ces derniers ont déjà été abondamment étudiés dans le cas de matériaux à base de ciment Portland (**Adenot** 1992; **Codina** 2007; **Faucon** 1997; **Kamali** 2003; **Neuville** 2008; **Planel** 2002) et le deuxième objectif de ce chapitre est donc de déterminer si ces mécanismes sont transposables au cas des pâtes de ciment sulfo-alumineux. L'étude de l'influence de la présence de gypse dans le ciment et de l'ajout de chlorure de zinc dans la solution de gâchage sur la dégradation de ces matériaux constitue le troisième objectif.

La première section de ce chapitre rappelle les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'un liant à base de ciment Portland et présente le dispositif expérimental utilisé. Les échantillons retenus pour ces essais sont les pâtes ciment CE0t, CE2t et CZ2t 0,5. Les résultats expérimentaux correspondant à la dégradation de ces matériaux (flux lixiviés et caractéristiques du solide dégradé) font l'objet de la deuxième section. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, le code de calcul HYTEC (De Windt 2007; Van Der Lee 2003) sera utilisé pour tenter de reproduire ces résultats et d'améliorer la description des mécanismes mis en jeu lors du processus de lixiviation.

1 Lixiviation : principe, méthodologie et protocole expérimental

Cette partie rappelle brièvement les mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'un liant à base de ciment Portland, présente le mode de préparation des échantillons et décrit le dispositif expérimental utilisé.

▪ *Mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'un liant à base de ciment Portland*

La compréhension des principaux mécanismes mis en jeu lors de la lixiviation d'une pâte de ciment par de l'eau pure a fait l'objet de nombreux travaux (Adenot 1992; Codina 2007; Faucon 1997; Kamali 2003; Neuville 2008; Planel 2002; Richet 2004). Au sein d'une pâte de ciment, la solution interstitielle est en équilibre avec les hydrates qui la constituent. Si ce matériau se retrouve en contact avec une solution de composition différente, des transferts ioniques par diffusion entre la solution interstitielle de la pâte de ciment et la solution altérante interviendront. Ces transferts ioniques vont perturber l'équilibre existant entre les hydrates et cette solution, lequel sera alors rétabli par la dissolution et/ou la précipitation de phases minérales. La dégradation d'une pâte de ciment est donc un couplage diffusion-dissolution-précipitation (Adenot 1992).

La diffusion étant beaucoup plus lente les réactions chimiques, les flux de lixiviation sont imposés par la diffusion, c'est-à-dire qu'ils sont proportionnels à la racine carrée du temps. Dans une pâte de ciment Portland, la dégradation chimique se caractérise par un phénomène de zonation : il s'agit d'une succession de fronts de dissolution-précipitation des hydrates (portlandite, ettringite, monosulfoaluminate de calcium hydraté) entre lesquels la minéralogie reste constante. D'une façon approximative, on met souvent en évidence, le front de dissolution de la Portlandite suivie par la décalcification des C-S-H à travers des profils EDS du calcium.

Les principaux paramètres influençant la dégradation des pâtes sont décrits ci-après (Aouad 2009; Richet 2004).

- *La composition de la solution altérante* : plus le gradient de concentration entre la solution altérante et la solution interstitielle est grand, plus la vitesse de diffusion est rapide, et plus les phénomènes de dissolution-précipitation sont importants. Ainsi, lors de l'attaque d'une pâte de ciment Portland par de l'eau pure, le pH de la solution interstitielle diminue et le premier hydrate dissous (le plus soluble) est la portlandite, dès que le pH franchit la barrière de 12,5. Le front de dissolution de la portlandite délimite alors l'interface entre le matériau sain et la matrice dégradée.
- *Le pH de la solution lixiviante* : plus la variation de pH entre la solution agressive et la solution interstitielle est élevée, plus le gradient de concentration des ions OH⁻ l'est aussi. La diffusion de ces ions est donc plus importante et par conséquent la vitesse de lixiviation également.
- *Influence de la température* : ce paramètre accélère la vitesse de diffusion et augmente généralement la solubilité des hydrates formés (sauf pour la portlandite et le gypse notamment).
- *Influence de la microstructure* : la microstructure de la pâte de ciment influe fortement sur le coefficient de diffusion et donc sur la vitesse de lixiviation. Cette dernière augmente avec la diffusivité de la pâte de ciment, laquelle augmente avec la porosité connectée.

▪ ***Choix et préparation des échantillons***

L'étude de la résistance du zinc Zn^{II} à la lixiviation a été conduite à partir d'une pâte de ciment préparée avec 20 % de gypse et soumise à un cycle thermique : CZ2t 0,5. Cette dernière a été retenue pour deux raisons :

- *la cure avec cycle thermique* est plus représentative d'un enrobé de déchet réel,
- *la présence de 20 % de gypse* limite très fortement l'expansion du liant lors d'une conservation sous eau.

Les autres liants sélectionnés servent de référence pour étudier l'influence du chlorure de zinc (CE2t) et celle du gypse (CE0t). Ces pâtes ont été gâchées selon le protocole décrit précédemment (Chap. II § 2.3.1), coulées dans des pots en polystyrène hermétiquement fermés, puis soumises à la cure avec cycle thermique correspondant à leur formulation. Les éprouvettes ainsi constituées sont des cylindres de 5 cm de diamètre sur 3 cm de haut (soit un

volume de 59 cm³). Après les 7 jours de cure, les éprouvettes ont été conservées à température ambiante (21 ± 2 °C) pendant 90 j.

A l'issue de cette période, les éprouvettes sont démoulées et une résine polymère est déposée sur les faces latérales afin que la dégradation ne se produise que dans une seule direction ce qui permet de simplifier la simulation numérique de ces essais. Après séchage, leurs surfaces sont aplanies par abrasion.

▪ ***Description du dispositif expérimental***

Les échantillons sont introduits par deux dans un réacteur rempli avec 1,7 L d'eau déminéralisée, soit un rapport surface / volume = 0,46 dm²/L. Pour éviter des renouvellements de solution trop fréquents, un des deux échantillons a été retiré dès le 3^{ème} jour d'essai, le rapport surface / volume passant alors à 0,23 dm²/L jusqu'au 90^{ème} jour de lixiviation.



Figure 137 : Réacteur contenant les deux échantillons plongés dans l'eau pure.

Les essais sont effectués à température constante (20°C) grâce à la circulation d'eau thermostatée dans la double enveloppe du réacteur. La régulation du pH à 7 se fait à l'aide d'un titrateur en mode pH-stat qui permet l'ajout automatique dans la solution lixiviante d'acide nitrique (HNO₃, 0,25 mol/L). Pour éviter la carbonatation, de l'azote est continuellement injecté dans les réacteurs. D'autre part, afin de maintenir les conditions expérimentales constantes pendant toute la durée de l'expérience, la solution lixiviante est renouvelée régulièrement de telle sorte que la concentration en nitrate reste inférieure à 3 mmol/L. Pour éviter une augmentation locale de la concentration, la solution est agitée en permanence par l'intermédiaire d'un agitateur magnétique. La lixiviation se déroule à la pression atmosphérique.

▪ **Méthode de caractérisation des flux lixiviés et des solides dégradés**

La minéralogie de la zone dégradée est caractérisée d'une part en ôtant progressivement des couches de 100 µm de matière depuis la surface externe attaquée jusqu'au centre de l'échantillon, à l'aide d'une microfraiseuse. Après chaque abrasion, l'échantillon est analysé par DRX. Il est ainsi possible de déterminer la minéralogie dans chacune des tranches de 100 µm d'épaisseur, parallèles à la surface dégradée. L'évolution de chaque phase est suivie via l'intensité de sa principale raie de diffraction. D'autre part, des observations MEB (en électrons secondaires et rétrodiffusés) et des cartographies élémentaires ont été réalisées sur des sections polies réalisées perpendiculairement à la surface dégradée.

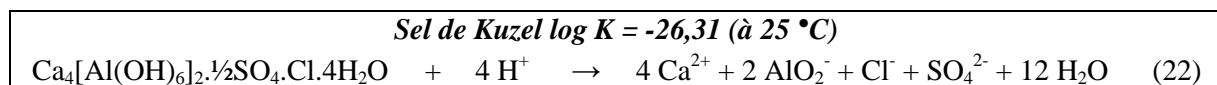
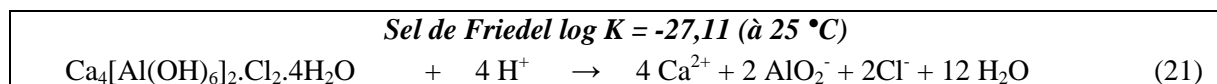
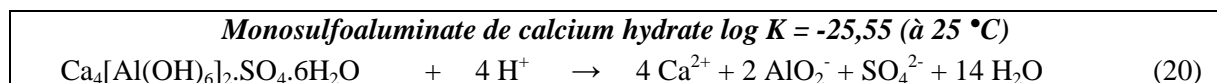
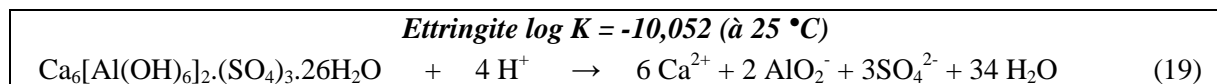
Les lixiviats obtenus après chaque renouvellement sont analysés afin de déterminer les concentrations des ions Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- (par chromatographie ionique) et de Si_{aq} , Zn^{2+} , Al_{aq} (par ICP). La concentration en ions OH^- lixiviés est déduite de la quantité d'acide nitrique ajouté dans la solution.

2 Résultats expérimentaux des essais de lixiviation

2.1 Etude des flux lixiviés

2.1.1 Nature des flux lixiviés et vitesse des transferts ioniques

Dans les pâtes à base de ciment sulfo-alumineux étudiées, les principales phases susceptibles de se dissoudre lors d'une attaque par de l'eau pure à pH 7 sont l'ettringite et les phases AFm (dont les chloro-AFm). Ces composés ne sont en effet pas stables dans ces conditions (Chap. I § 3.2). Leurs réactions de dissolution et les constantes de formation associées sont données ci-dessous. Ces dernières ont parfois été adaptées afin d'être plus représentatives des résultats expérimentaux (détail § 3.2.3).



Des phases minoritaires comme la strätlingite et l'hydrogrenat silicaté seront aussi amenées à se dissoudre, tout comme les restes de gypse et de composés anhydres (ye'elimité

et bélite). L'AH₃ est par contre peu soluble à pH 7 et, dans l'eau pure, la concentration en Al_{aq} devrait être très faible, de l'ordre de 10⁻⁵ mol/L (Chap. I § 3.2.4).

Les solutions lixiviantes devraient donc contenir principalement des ions calcium, sulfate, chlorure (dans le cas de la pâte de ciment CZ2t 0,5) et éventuellement des anions aluminate et silicate. D'autre part, la consommation des ions H₃O⁺ (qui proviennent de la dissociation de l'eau 2H₂O ↔ H₃O⁺ + OH⁻), entraîne la formation d'anions OH⁻. L'augmentation du pH étant compensée par l'ajout d'acide nitrique, les anions OH⁻ sont remplacés de façon équimolaire par des anions nitrate.

L'analyse des 18 à 22 solutions résultant de chacun des essais de lixiviation confirme ce raisonnement. Ainsi, les principales espèces relâchées en solution sont les cations calcium et les anions hydroxyde (Figure 139). Le rapport entre le flux d'OH⁻ et celui de Ca²⁺ est compris entre 1,18 et 1,74 selon les formulations, ce qui indique que d'autres anions sont relâchés (SO₄²⁻ et le cas échéant Cl⁻) pour respecter l'électroneutralité de la solution.

| | <i>Flux cumulé de OH</i> (mmol/dm ² /jour ^{0,5}) | <i>Flux cumulé de Ca²⁺</i> (mmol/dm ² /jour ^{0,5}) | <i>Flux cumulé de SO₄²⁻</i> (mmol/dm ² /jour ^{0,5}) | <i>Flux cumulé de Cl</i> (mmol/dm ² /jour ^{0,5}) |
|-----------------|--|---|---|--|
| CZ2t 0,5 | 9,03 ± 0,04 | 7,63 ± 0,03 | 1,82 ± 0,01 | 1,59 ± 0,01 |
| CE2t | 10,1 ± 0,1 | 6,80 ± 0,06 | 1,53 ± 0,03 | / |
| CE0t | 15,06 ± 0,09 | 8,60 ± 0,02 | 1,04 ± 0,01 | / |

Tableau 40 : Flux cumulés de OH⁻, Ca²⁺, SO₄²⁻ et Cl⁻ lors de la lixiviation des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t.

Les anions sulfate et chlorure sont présents en quantité 4 à 8 fois plus faible que les cations calcium. Les ions silicate et aluminate n'ont pas été détectés dans la solution, mais un précipité blanc se forme dans la solution durant la lixiviation. Il est complètement amorphe (pas de signal détecté par DRX). Une analyse EDS a mis en évidence qu'il s'agit d'AH₃ (Figure 138).

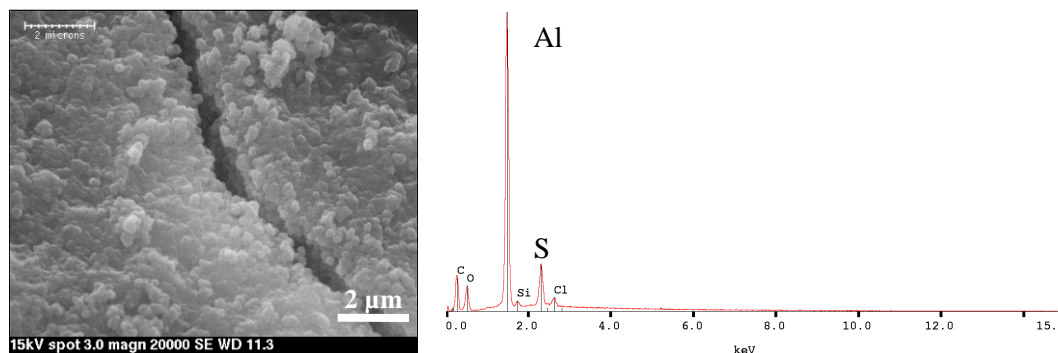


Figure 138 : Observation MEB et analyse EDS du précipité présent dans la solution de lixiviation d'une pâte CZ2t 0,5.

D'autre part, les cations Zn^{2+} sont en dessous de la limite de détection par ICP : 0,002 mmol/L, soit sur la totalité de l'essai (c'est-à-dire 18 renouvellements cumulés) environ 0,1 % molaire du zinc initialement introduit. **Donc, le zinc Zn^{II} présent dans une pâte CZ2t 0,5 n'est pas significativement lixivié après 90 j de lixiviation par de l'eau pure à 20°C et pH 7.**

L'électroneutralité n'est pas parfaite : les charges positives sont légèrement supérieures, jusqu' à 7 % dans le cas de la pâte CZ2t 0,5, aux charges négatives. Cette différence peut toutefois être attribuable aux incertitudes analytiques et peut-être à l'insertion d'une partie des nitrates dans les phases AFm.

Du point de vue de la vitesse de lixiviation, les quantités d'ions relâchés lors de la lixiviation sont proportionnelles à la racine carrée du temps (Figure 139 et Figure 183 et Figure 184 en Annexe A). Cela montre que, comme pour les pâtes de ciment Portland, la lixiviation est contrôlée par la diffusion des espèces ioniques à travers la pâte de ciment.

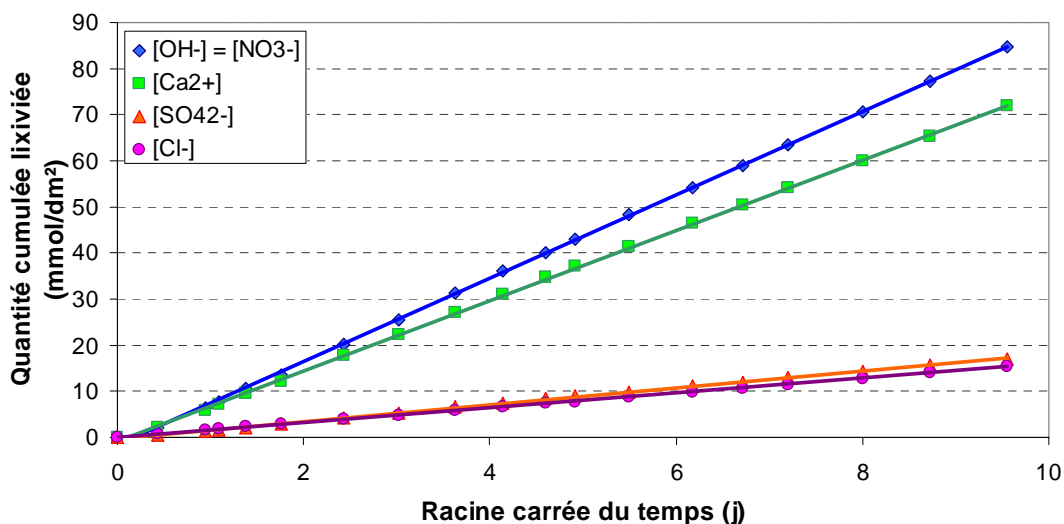


Figure 139 : Quantités d'ions hydroxyde, calcium, sulfate et chlorure relâchés durant la lixiviation d'une pâte CZ2t 0,5 par de l'eau pure (pH 7, 20°C).

2.1.2 Influence de la composition de la pâte de ciment

La Figure 140 permet de comparer les quantités cumulées lixiviées d'ions hydroxyde, calcium et sulfate issus des trois pâtes de ciment placées en lixiviation. En l'absence de gypse (cas de CE0t), la décalcification est plus importante (de 13 à 24 %), et le flux d' OH^- est nettement supérieur (jusqu'à + 67 %). Ce phénomène semble indiquer une dégradation plus importante du matériau. Toutefois, compte-tenu des importantes différences de minéralogie et de microstructure entre ces pâtes (les écarts de porosité et de distribution poreuse induisent notamment des coefficients de diffusion différents), l'analyse du solide dégradé est nécessaire

pour conclure. Les flux des pâtes avec 20 % de gypse, CE2t et CZ2t 0,5, sont par contre assez proches.

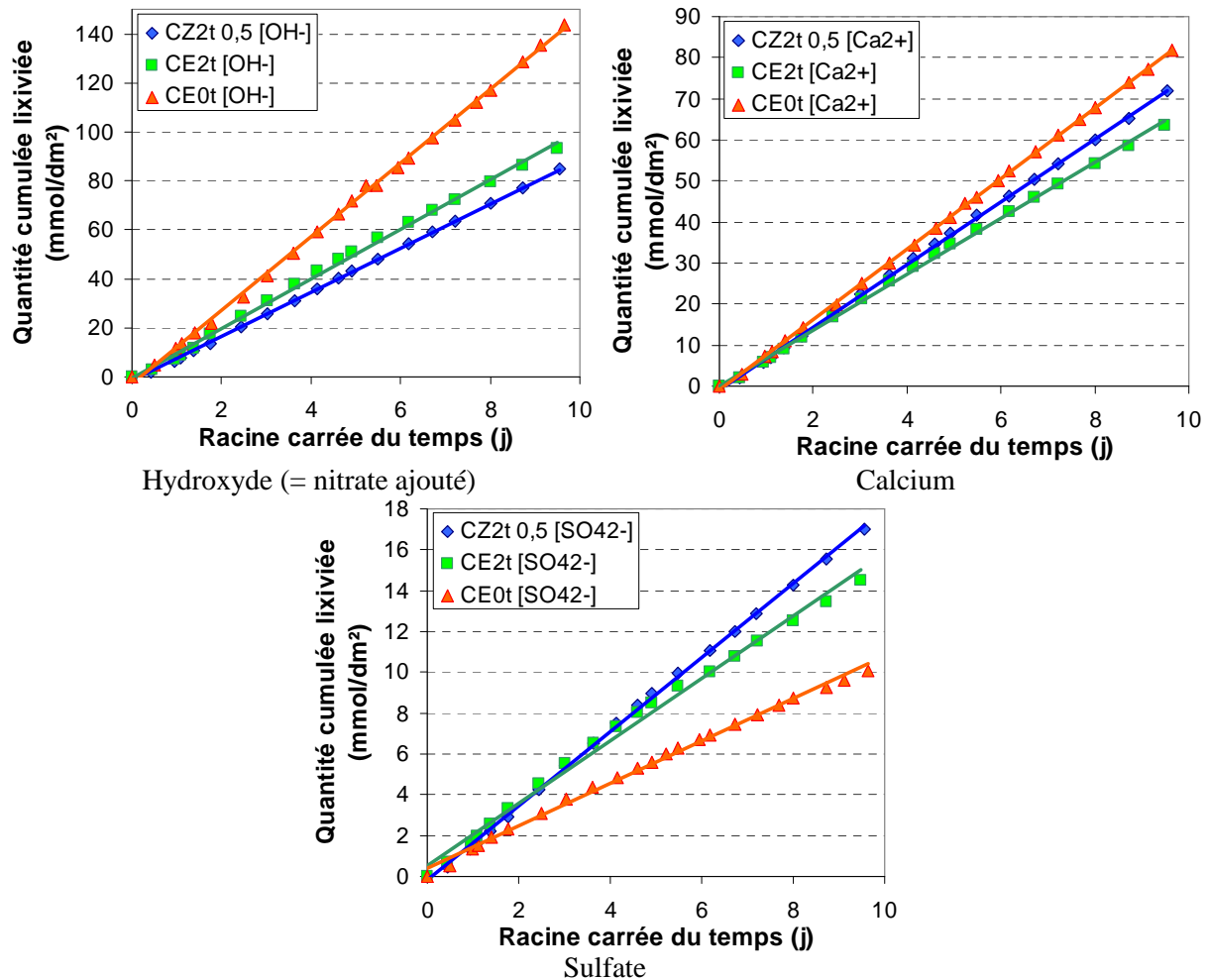


Figure 140 : Comparaison des flux cumulés d'anions hydroxyde, sulfate et de cations calcium relâchés lors de la lixiviation des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t.

En résumé,

- la vitesse de lixiviation est contrôlée par la diffusion des espèces à travers la pâte de ciment,
- le zinc Zn^{II} présent dans une pâte CZ2t 0,5 n'est pas lixivié après 90 j de lixiviation par de l'eau pure à 20°C et pH 7,
- les principales espèces relâchées lors de la lixiviation sont : Ca²⁺, OH⁻, SO₄²⁻ et, dans le cas de la pâte CZ2t 0,5, Cl⁻.
- l'aluminium Al^{III} est également lixivié, mais il précipite sous forme d'AH₃ amorphe.

2.2 Caractérisation des solides dégradés

2.2.1 Epaisseur des zones altérées

Pour chaque formulation, l'épaisseur de la zone dégradée a été déterminée par DRX (Figure 141 et Figure 185 à Figure 187 Annexe A), par imagerie BSE (Backscattered Secondary Electrons) et à l'aide de cartographies élémentaires (Ca et S Figure 142 et Cl Figure 144). Le diffractogramme de référence de la zone non altérée correspond au centre de l'échantillon. Il faut noter que dans le cas de la pâte avec chlorure de zinc (CZ2t 0,5), du sel de Kuzel est identifié. Comme dans le cas du mortier MZ2t 0,5 conservé sous eau (Chap. IV § 2.2), la présence de cette phase s'explique par une reprise de l'hydratation pendant l'essai de lixiviation. Le Tableau 41 récapitule les épaisseurs mesurées.

| | <i>DRX</i> | <i>Imagerie BSE</i> | <i>Cartographies</i> |
|-----------------|------------|---------------------|-------------------------|
| CZ2t 0,5 | 2500 | 700 | 700 (Ca, S) ; 1600 (Cl) |
| CE2t | 1700 | 600 | 600 |
| CE0t | 2400 | 1000 | 1000 |

Tableau 41 : Epaisseurs dégradées (μm) des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation à pH 7 et 20 °C.

Les valeurs provenant des observations MEB (BSE et cartographies) sont cohérentes entre elles, mais sont très éloignées de celles obtenues par DRX. Ces dernières permettent en effet de mettre en évidence des altérations de la minéralogie qui ne se traduisent ni par un relâchement important d'ions calcium ou sulfates, ni par une forte altération de la porosité. Il s'agit en l'occurrence de phénomènes de précipitation d'ettringite ou de monosulfoaluminate de calcium hydraté (Figure 141).

D'après les valeurs obtenues par DRX, la pâte CE2t présente donc l'épaisseur dégradée la plus faible. Celle des deux autres échantillons est supérieure de plus 40 %. Ces zones altérées sont très hétérogènes et se caractérisent par une forte zonation, avec des fronts de dissolution-précipitation qui séparent des zones où la minéralogie est bien définie. Il s'agit du même phénomène que celui observée dans une pâte de ciment Portland (CEM I). Les fronts de dissolution-précipitation ne sont pas nets, mais peuvent s'étendre sur plusieurs centaines de micromètres.

D'autre part, si elles ne permettent pas de déterminer l'épaisseur altérée avec justesse, les cartographies et les observations BSE mettent par contre en évidence des zones extrêmement altérées à la surface des échantillons. Ces zones, qui ne contiennent quasiment plus de calcium, de sulfates et de chlorures, sont visibles à l'œil nu et se caractérisent par une couleur plus claire et une porosité plus importante que le reste des solides.

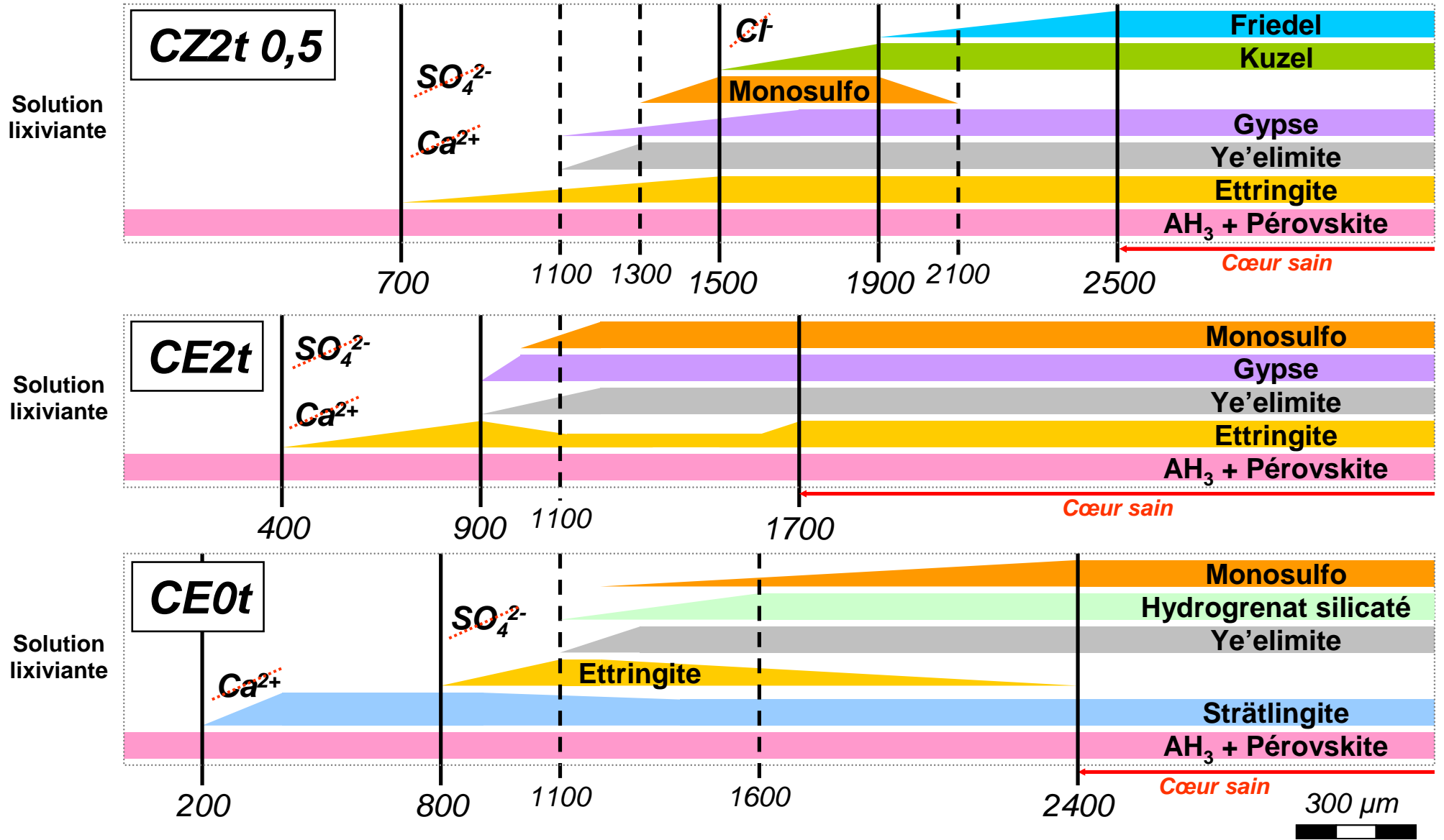


Figure 141 : Zonation des pâtes de ciments CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation ($pH = 7, 20^\circ C$), d'après les données de DRX.

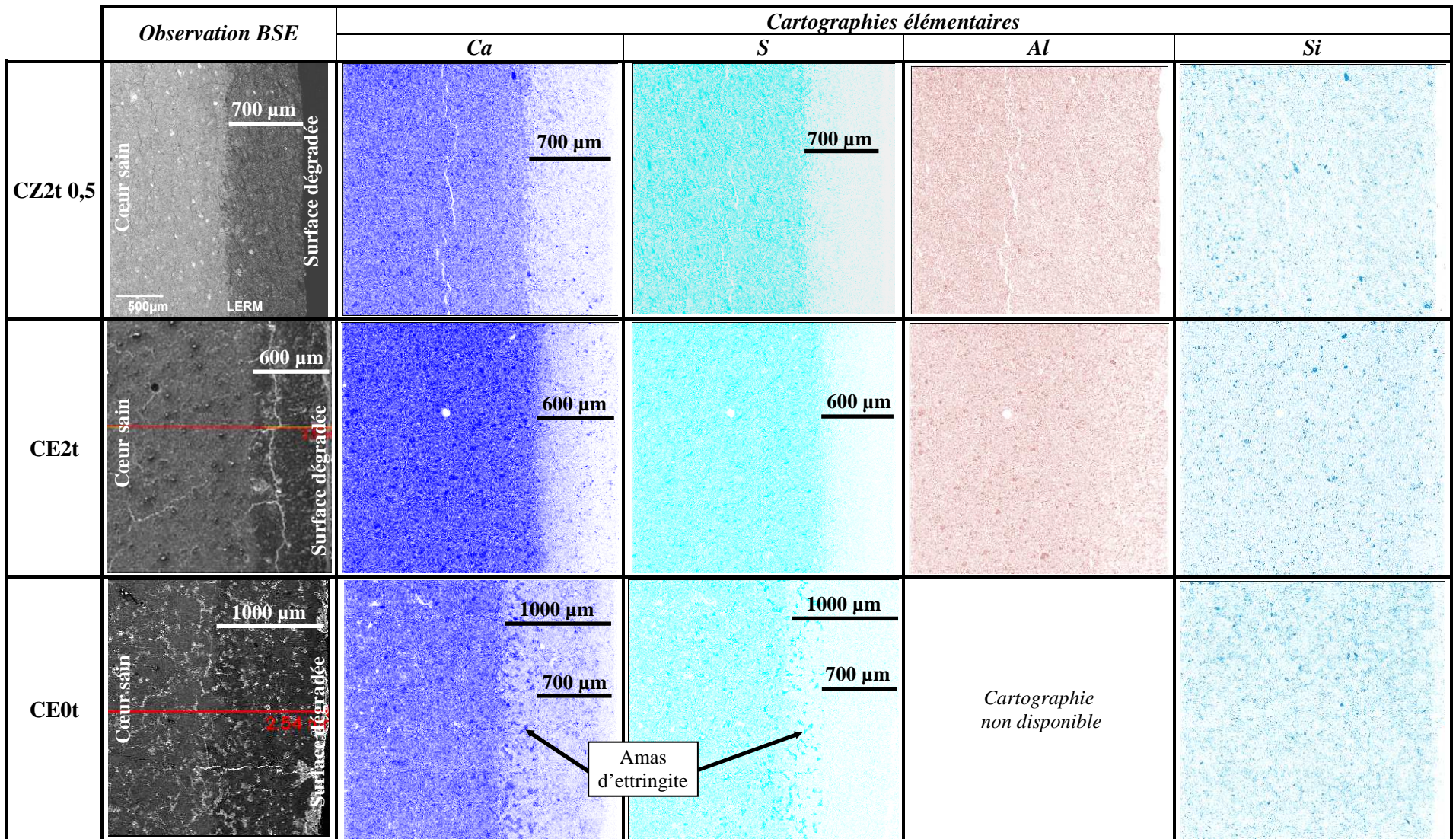


Figure 142 : Observations MEB et cartographies élémentaires de sections polies (coupes réalisées perpendiculairement à la surface dégradée) de pâtes de ciments CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).

Ainsi, le solide dégradé peut être décomposé en trois principales zones :

- **le cœur sain** qui ne présente pas d'altération due à la lixiviation, mais qui, par suite d'une reprise de l'hydratation, peut avoir une composition différente d'une pâte de ciment conservée en sac scellé ; il faut noter qu'il contient de la bélite non hydratée, mais il n'a pas été possible d'en suivre précisément la teneur par DRX compte-tenu de l'interférence des autres hydrates.
- **la zone altérée intermédiaire**, jusqu' à 1800 μm d'épaisseur, qui possède une minéralogie complexe pouvant contenir des hydrates absents du cœur sain (comme $\text{C}_3\text{A.C}\check{\text{S}}.\text{H}_{12}$) ; sa porosité semble voisine de celle du cœur sain,
- **la zone surfacique** (de 400 à 1000 μm d'épaisseur), zone extrêmement altérée, très poreuse, sans résistance mécanique, qui est principalement constituée d' AH_3 mal cristallisé et de pérovskite CT. La bélite en est absente.

Les deux parties suivantes sont respectivement consacrées à l'étude des zones intermédiaires et surfaciques.

2.2.2 Caractérisation des zones altérées intermédiaires

- **CE0t, pâte de ciment sans gypse et avec cycle thermique**

A 90 j, la pâte CE0t est principalement constituée d'un mélange d' AH_3 et de monosulfoaluminate de calcium hydraté (Chap. III § 1.3). Après trois mois de lixiviation, les premiers signes d'altération sont identifiés à partir d'une profondeur de 2400 μm . La dégradation de cette pâte se déroule en plusieurs étapes.

- *La conversion du monosulfoaluminate de calcium hydraté en ettringite* (Figure 143), qui se poursuit sur près de 1200 μm . Elle s'accompagne d'un relâchement d'ion calcium et aluminate (réaction 15 Chap. I § 3.1.1). D'après les cartographies du calcium et du soufre, il semble que l'ettringite ne précipite pas de façon homogène dans tout le matériau mais plutôt sous la forme d'amas bien localisés (Figure 142).
- *La dissolution de l'hydrogrenat silicaté*, qui intervient à partir de 1600 μm de profondeur.
- *La dissolution de l'ettringite*, qui commence une fois que tout le monosulfoaluminate de calcium hydraté a été converti et après que les derniers grains de ye'elimate se soient dissous. C'est un processus qui s'étend sur 300 μm et dont le front de dissolution totale se situe à 800 μm de profondeur. Une fois que toute l'ettringite a disparu, les cartographies élémentaires montrent que la plus

grande partie des sulfates et du calcium a été lixiviée. Ce front constitue la limite avec la zone surfacique.

- *La dissolution de la strätlingite.* Cette phase persiste au-delà de la zone intermédiaire jusqu'à 200 μm de la surface du solide. Il faut cependant noter que l'intensité de son signal en DRX augmente fortement (x 2,6) à partir de 1400 μm de profondeur. Ce phénomène s'explique notamment par l'augmentation de la porosité de la zone altérée, qui permet aux rayons X de pénétrer plus profondément dans le matériau. L'intensité d'une phase inerte comme la pérovskite augmente en effet dans le même temps (x 2,2). Toutefois, une poursuite de l'hydratation du C_2S en strätlingite est également une hypothèse à prendre en compte.

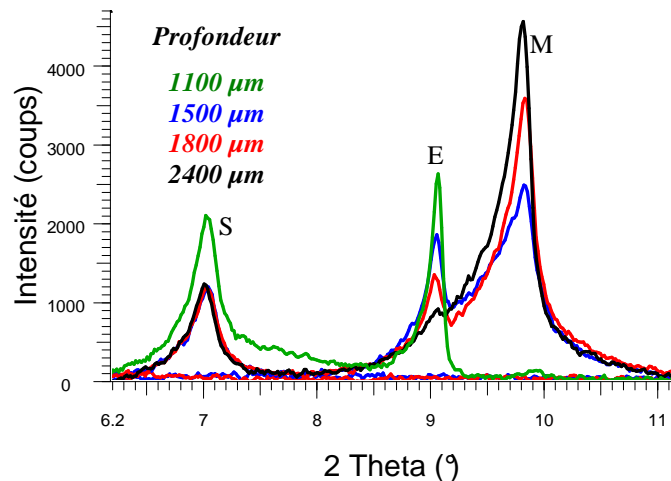


Figure 143 : Diffractogrammes partiels de la zone dégradée d'une pâte CE0t après 3 mois de lixiviation à pH 7 et 20 °C.

Malgré la dissolution de l'hydrogrenat silicaté et de la strätlingite, les anions silicate ne sont pas détectés dans la solution de lixiviation. Leur précipitation sous forme de C-A-(S)-H dans la zone surfacique doit donc être envisagée.

- **CE2t, pâte de ciment avec 20 % de gypse et cycle thermique**

La zone saine de la pâte CE2t contient principalement de l'ettringite et de l' AH_3 (Chap. III § 2.3). Les premiers signes d'altération se produisent vers 1700 μm de profondeur avec une légère diminution de l'intensité du signal de l'ettringite en DRX sur 500 μm d'épaisseur. Ce résultat n'est toutefois pas confirmé par les cartographies élémentaires et n'est pas cohérent avec les données de solubilité qui indiquent que $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{C}\check{\text{S}} \cdot \text{H}_{12}$ devrait se dissoudre avant l'ettringite. Il n'est donc pas forcément significatif.

La teneur en ettringite semble ensuite augmenter (vers 1200 μm de profondeur). Ce phénomène n'est pas dû à une variation de porosité, puisque la teneur en pérovskite (composé inerte) reste stable. Il se produit par contre de façon concomitante à la disparition du monosulfoaluminate de calcium hydraté, de la ye'elinite et du gypse, lesquels sont présents en faible quantité dans le matériau sain. Il y a donc précipitation d'ettringite, mais seulement sur une épaisseur très limitée ($\approx 300 \mu\text{m}$). Ensuite sa dissolution reprend. Les étapes de la dégradation d'une pâte CE2t sont donc les suivantes :

- la dissolution éventuelle d'une partie de l'ettringite,
- la dissolution des résidus de ciment et du monosulfoaluminate de calcium hydraté, qui s'accompagne d'une reprecipitation d'ettringite,
- la dissolution de la totalité de l'ettringite.

▪ **CZ2t 0,5 pâte de ciment avec 20 % de gypse, cycle thermique et avec ZnCl_2**

Le cœur sain de la pâte CZ2t 0,5 est, comme dans le cas de CE2t, principalement constitué d'un mélange d'ettringite et d' AH_3 (Chap. IV § 1.3). Les premiers signes d'altération sont identifiés à partir d'une profondeur de 2500 μm . Comme précédemment, la dégradation de cette pâte se déroule en plusieurs étapes.

- La dissolution des chloro-AFm, qui commence par le sel de Friedel et s'accompagne par la lixiviation des chlorures. Ces derniers sont en effet presque absents des 1500 à 1600 premiers micromètres de la zone dégradée (Figure 144). La dissolution des chloro-AFm est progressive, sur une zone d'environ 1000 μm de profondeur.

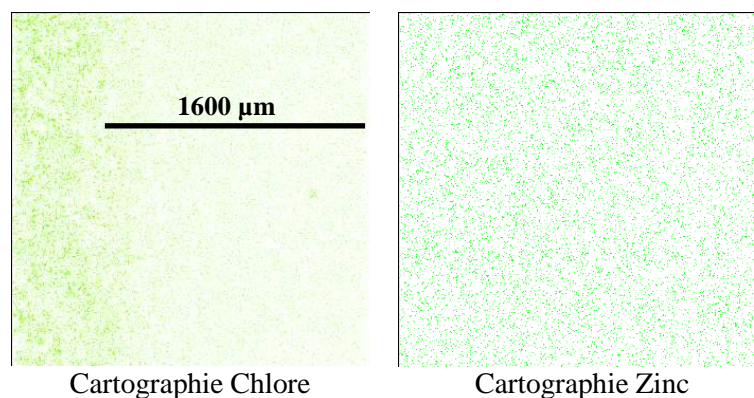


Figure 144 : Cartographies élémentaires (Cl et Zn) enregistrées sur une coupe de la pâte de ciment CZ2t 0,5 après 90 j de lixiviation ($\text{pH} = 7$, 20°C).

- La précipitation de monosulfoaluminate de calcium hydraté, qui s'amorce à partir de 2100 μm et s'explique probablement par la conversion d'une partie des chloro-

AFm. Une partie des sulfates nécessaires à la formation de cette phase peut aussi provenir des restes de gypse encore présents dans le matériau.

- *La dissolution des reliquats de ciment et du monosulfoaluminate de calcium hydraté*, qui débute vers une profondeur de 1300 μm et s'étend sur 500 μm .
- *La dissolution de l'ettringite*, qui s'étend sur près de 800 μm et commence dès 1500 μm de profondeur. La dissolution du ciment résiduel et du monosulfoaluminate de calcium hydraté pourraient contribuer à stabiliser l'ettringite. Cela pourrait expliquer la disparition très progressive de l'ettringite. Son absence à partir de 700 μm marque le début de la zone surfacique.

Par ailleurs, il faut noter que le zinc Zn^{II} est réparti de façon homogène sur toute la zone dégradée (Figure 144). Ce résultat est important, car il infirme l'hypothèse d'une lixiviation du zinc dans la zone intermédiaire, suivie d'une reprécipitation dans la zone surfacique.

▪ *Comparaison entre les différentes formulations*

La pâte CE0t se dégrade plus rapidement que les autres, comme l'analyse des flux lixiviés tendait à le montrer. La raison en est que le monosulfoaluminate de calcium hydraté est plus soluble que l'ettringite qui compose majoritairement les deux autres pâtes. Son épaisseur altérée est malgré tout similaire à celle de la pâte CZ2t 0,5 parce que cette dernière contient une petite quantité de chloro-AFm qui se dégrade nettement avant l'ettringite. La pâte CE2t est la plus résistante à la lixiviation comme en témoigne la plus faible épaisseur de sa zone dégradée. Sa zone surfacique est en particulier réduite de moitié par rapport aux autres pâtes.

La présence de gypse dans le ciment permet donc, en favorisant la formation d'ettringite, de ralentir et de limiter l'altération des pâtes de ciment sulfo-alumineux étudiés. La présence de chlorure de zinc augmente au contraire la profondeur altérée à cause de la présence de chloro-AFm et semble légèrement accélérer leur dégradation.

2.2.3 Nature de la surface des zones dégradées

Les zones surfaciques des 3 pâtes lixiviées ont des compositions quasiment identiques : elles contiennent un mélange d' AH_3 mal cristallisé de type gibbsite et de pérovskite (Figure 145 et Figure 146). La présence de C-(A)-S-H est aussi probable. Les cartographies (Figure 142) et l'étude des flux indiquent en effet que le silicium n'est pas lixivié, alors qu'aucune phase cristalline en contenant n'est détectée par DRX. Cette hypothèse est aussi en accord avec les thermogrammes (Figure 145).

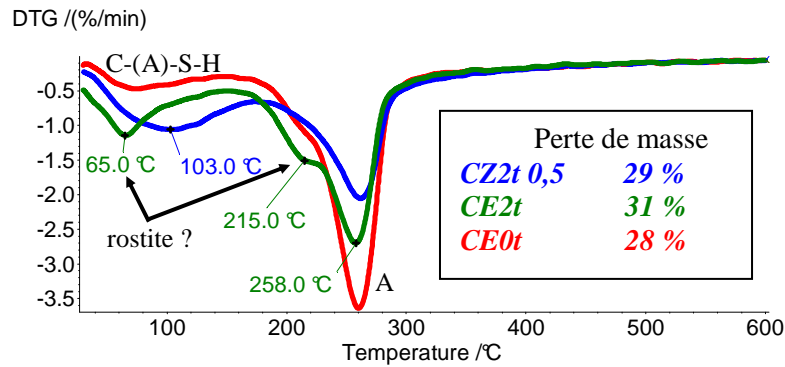


Figure 145 : Thermogrammes des zones superficielles des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).

Ces zones contiennent aussi de l'AH₃ qui provient de la précipitation des aluminates relargués pendant la lixiviation des pâtes de ciment. La Figure 147 montre en effet que la teneur en AH₃ dans la zone dégradée d'une pâte CZ2t 0,5 est nettement supérieure à celle qui est présente dans le cœur sain. Les cartographies (Figure 142) confirment d'ailleurs que, malgré la dissolution de phases contenant de l'aluminium, sa teneur dans les zones superficielles reste relativement proche de celle de la partie non dégradée.

Enfin, les pâtes CE2t et CE0t semblent contenir une autre phase qui est identifiée par des pertes de masse à 65 °C et 215 °C et une éventuelle raie de diffraction X vers 4,19 Å (21,1°). Il peut s'agir d'un sulfate d'aluminium de type rostitite (Al(SO₄)(OH).5H₂O), mais cela reste à confirmer car sa formation nécessite une quantité importante de sulfate (**Damidot 2005**).

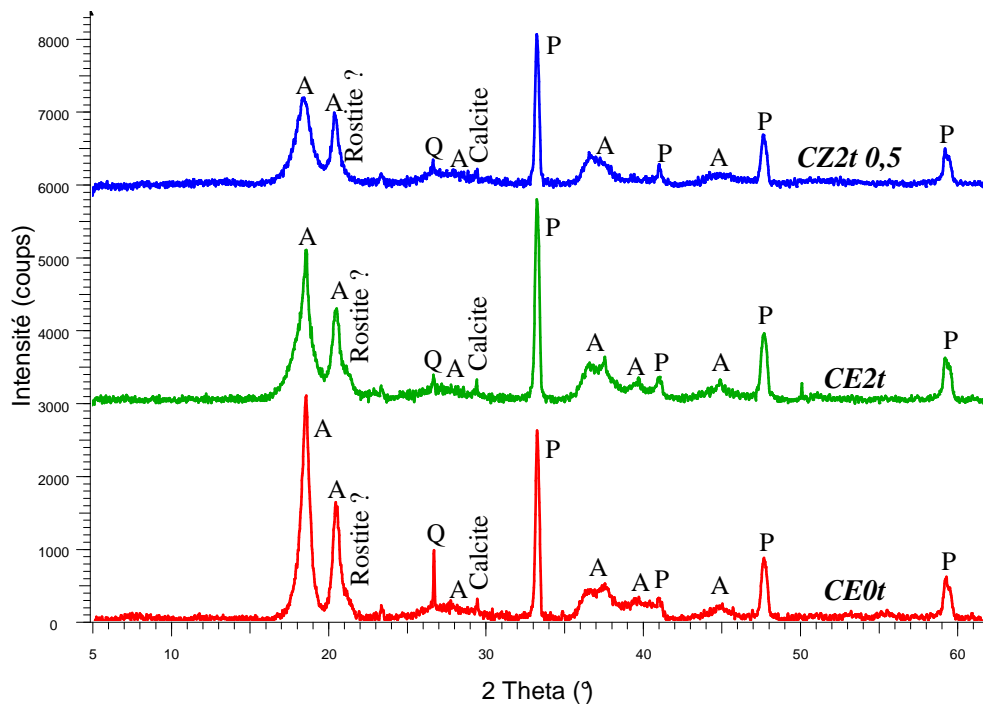


Figure 146 : Diffractogrammes des zones superficielles des pâtes de ciment CZ2t 0,5, CE2t et CE0t après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).

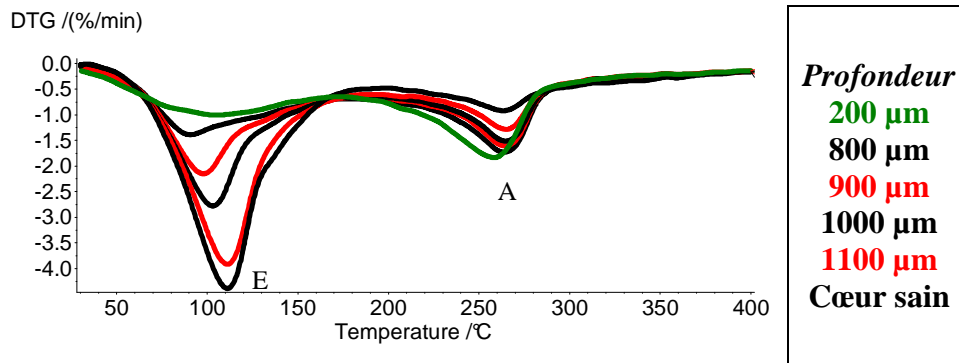


Figure 147 : Thermogrammes de la zone dégradée de la pâte CZ2t 0,5 après 90 j de lixiviation (pH = 7, 20 °C).

En résumé,

- après 3 mois de lixiviation à pH 7 et 20 °C, les pâtes de ciment sulfo-alumineux sont fortement dégradées sur 1000 μm maximum, soit un peu moins que dans le cas d'un ciment Portland (1400 μm après 90 j pour un CEM I, E/C = 0,4 (Codina 2007)),
- la profondeur du front de dégradation est nettement plus difficile à mettre en évidence que dans le cas d'un ciment Portland et doit être déterminée par DRX sur le solide récupéré via par abrasion de couches d'environ 100 μm,,
- la présence de gypse dans le ciment favorise la présence d'ettringite, ce qui améliore la résistance des pâtes à la lixiviation,
- la partie altérée des pâtes de ciment sulfo-alumineux peut être divisée en deux zones :
 - une zone surfacique, extrêmement altérée, d'au maximum 800 à 1000 μm, dont la composition (AH₃ - gibbsite, AH₃ - amorphe, pérovskite et C-(A)-S-H) est commune à toutes les formulations, la présence de rosite doit aussi être envisagée ; cette zone est très poreuse,
 - une zone intermédiaire, plus dense, qui présente de multiples fronts de dissolution-précipitation ; son assemblage minéralogique est complexifié par la précipitation d'hydrates initialement absents du matériau,
- les chloro-AFm, dont la formation est due à la présence de chlorure de zinc, sont les premiers hydrates à être lixiviés, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et les reliquats de ciment (ye'elimite et gypse) suivent, puis l'ettringite et enfin, le cas échéant, la strätlingite. Le C₂S se dissout aussi, mais son front de dissolution n'a pas pu être déterminé avec précision.

3 Modélisation chimique des essais de lixiviation

Dans cette partie, le code de chimie-transport HYTEC est utilisé pour réaliser une première approche de modélisation des essais de lixiviation décrits précédemment. Il s'agit d'essayer de reproduire les épaisseurs dégradées, les assemblages minéralogiques et les flux qui ont été observés expérimentalement.

3.1 HYTEC : principe du modèle

Le code de calcul HYTEC permet de simuler l'évolution géochimique d'un système solution lixiviant-matériau cimentaire en fonction du temps, mais aussi des changements des propriétés physiques du matériau. Neuville (Neuville 2008) en a brièvement résumé le principe de fonctionnement.

Ce code prend en compte les hétérogénéités géochimiques ainsi que la variation de certains paramètres, comme la porosité ou le coefficient de diffusion, lors des changements minéralogiques (précipitation et/ou dissolution) (Van Der Lee 2003).

La modélisation du transport au sein du milieu poreux repose sur le module de transport R2D2, qui effectue le transfert en 1D ou 2D en éléments finis. La spéciation géochimique est prise en compte par le module CHESS, qui peut être alors couplé à ce module de transport. Ce couplage permet de rendre compte des changements physiques d'un matériau, liés aux différentes réactions chimiques pouvant se dérouler lors des interactions liquide-solide.

CHESS (Van Der Lee 2002) est un modèle de spéciation qui permet d'évaluer l'état d'équilibre chimique entre les différentes phases d'un système (les espèces aqueuses, l'eau, les minéraux, les espèces gazeuses, les colloïdes). Ces calculs s'opèrent à partir d'une base de données thermodynamiques (voir Annexe C), qui contient les constantes d'équilibre d'espèces minérales, aqueuses, gazeuses etc. Une équation de bilan de masse est écrite pour chaque espèce de base et chaque espèce dérivée est exprimée en fonction d'une constante de formation et des composantes de base. Le résultat est un ensemble d'équations non-linéaires. Le système d'équations représentant l'état d'équilibre thermodynamique est résolu à l'aide du schéma de Newton-Raphson, qui est une méthode itérative.

Lorsque le transport d'un fluide en milieu poreux engendre des réactions au sein de celui-ci, la porosité n'est pas constante : c'est la rétroaction de la chimie sur le transport. Le solide peut en effet se dissoudre à certains endroits, ou être le siège de précipitations secondaires. La résolution du transport tient compte des changements pétrophysiques du matériau, liés aux phénomènes de dissolution et/ou de précipitation. Le problème du couplage transport et spéciation chimique est résolu à l'aide d'un système d'itérations séquentielles. Le transport et

la chimie sont résolus séquentiellement et itérativement au cours d'un même pas de temps jusqu'à atteindre la convergence.

HYTEC prend en compte les changements de porosité liés aux différentes réactions chimiques pouvant se produire lors du transport d'espèces réactives. Ce code permet de faire varier la porosité dans le temps ; aussitôt que des phases minérales commencent à précipiter ou à se dissoudre, le volume poreux est recalculé sur la base du changement de volume des minéraux à chaque pas de temps.

La porosité varie dans le sens inverse des concentrations des minéraux. Ainsi les phénomènes de dissolution font intervenir des volumes minéraux plus faibles, donc la porosité augmente. A l'inverse, les phénomènes de précipitation ont pour effet d'augmenter le volume minéral global, donc la porosité baisse. Le couplage entre la variation de la porosité et la rétroaction sur le système chimique est traité séparément dans HYTEC, ce qui se traduit par une conservation de la masse du système chimique. Le transport est couplé à la chimie par l'équation (De Windt 2007) (eq. 1) :

$$\frac{\partial p C_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_d \nabla C_i - C_i U) - \frac{\partial p S_i}{\partial t} \quad (\text{eq. 1})$$

| | | | |
|------------------|------------------------------------|----------------|--|
| $D_d = D_e + mU$ | coefficient dispersif/diffusif, | p | porosité, |
| D_e | coefficient de diffusion effectif, | C_i et S_i | concentrations mobile et immobile d'un élément par unité de volume de la solution, |
| m | dispersivité, | t | temps. |
| U | vitesse de Darcy, | | |

Le coefficient de diffusion effectif est calculé par HYTEC en fonction de la variation de la porosité via une loi d'Archie modifiée (Van Der Lee 2003) (eq. 2) :

$$D_e(p) = D_e(p_0) \left(\frac{p - p_c}{p_0 - p_c} \right)^\alpha \quad (\text{eq. 2})$$

| | | | |
|-------|-----------------------------------|----------|-----------------------|
| D_e | coefficient de diffusion effectif | p_c | porosité critique |
| p | porosité | α | coefficient d'Archie. |
| p_0 | porosité initiale | | |

3.2 Paramètres de la modélisation

L'objectif est de réaliser une modélisation simplifiée de la dégradation des pâtes de ciment sulfo-alumineux en contact avec de l'eau déionisée. Cette modélisation repose sur un certain nombre d'hypothèses qui sont présentées et justifiées dans cette partie.

3.2.1 Données d'entrées : composition des pâtes de ciment hydratées âgées de 90 j

La première étape est de déterminer la teneur des différents hydrates dans les pâtes de ciment CE0t, CE2t et CZ2t 0,5 (rapport E/C = 0,55). Etant donnée la minéralogie complexe de ces systèmes, nous avons décidé de déterminer ces compositions par le calcul à partir des compositions élémentaires du clinker (Chap. II § 1.1.1) et des observations expérimentales réalisées précédemment (Chap. III et Chap. IV). Pour cela, plusieurs hypothèses ont été faites afin de simplifier l'assemblage minéralogique des pâtes.

▪ *Hypothèses dans le cas de CE0t*

- *Hydratation totale*, presque toute la ye'elimite a en effet été hydratée, et la présence de strätlingite indique qu'une partie importante du C_2S s'est hydratée.
- *La ye'elimite s'hydrate en monosulfoaluminate de calcium hydraté et en AH_3* qui sont les principaux hydrates de ce système.
- *Tout le C_2S s'hydrate en strätlingite*, ce qui va dans le sens de nos observations et des calculs thermodynamiques effectués dans le Chapitre III. L'aluminium est considéré de façon simplifiée comme étant seulement apporté par la dissolution d' AH_3 .
- *Toute la mayenite s'hydrate en hydrogrenat (C_3AH_6)*, cette phase remplace l'hydrogrenat silicaté pour simplifier le problème.

▪ *Hypothèses dans le cas de CE2t*

- *Toute la mayenite réagit avec le gypse pour former de l'ettringite et de l' AH_3* , qui sont les principaux hydrates de ce système.
- *Tout le gypse résiduel réagit avec la ye'elimite* pour former de l'ettringite et de l' AH_3 .
- *La ye'elimite résiduelle s'hydrate en AH_3 et en monosulfoaluminate de calcium hydraté*, de façon à ce qu'il reste encore 4,6 % de ye'elimite non hydratée (cette valeur correspond à la quantité de ye'elimite résiduelle présente dans le mélange à 90 j).
- *Le C_2S ne s'hydrate pas*, son hydratation n'a en effet pas pu être mise en évidence expérimentalement.

▪ *Hypothèses dans le cas de CZ2t 0,5*

- *Le C_2S ne s'hydrate pas*.

- *Toute la mayenite réagit avec le gypse pour former de l'ettringite et de l' AH_3 , qui sont les principaux hydrates de ce système.*
- *Tout le gypse résiduel réagit avec la ye'elimite pour former de l'ettringite et de l' AH_3 .*
- *Une partie de la ye'elimite résiduelle réagit avec une partie du chlorure de zinc (déterminée par un facteur x) pour former du sel de Friedel, de l' AH_3 et du sulfate de zinc.*
- *Le sulfate de zinc réagit entièrement avec une partie de la ye'elimite résiduelle pour former un mélange d' AH_3 , d'ettringite et de ZnO.*
- *Le chlorure de zinc résiduel réagit avec le reste de ye'elimite (de telle façon qu'il reste encore 1 % de ye'elimite non hydratée) pour former du sel de Kuzel et du ZnO.*
- *x est un paramètre variable qui est ajusté pour assurer que comme observé expérimentalement, la teneur massique en sel de Kuzel soit voisine, mais inférieure, à celle en sel de Friedel. Sa valeur est de 0,75.*

Le zinc Zn^{II} est précipité sous forme de ZnO (zincite) car c'est une phase très stable. Mais comme cela a été démontré précédemment (Chap. IV § 4), le zinc est en réalité lié à l'hydroxyde d'aluminium qui précipite lors de l'hydratation. La zincite est donc seulement utilisée à titre indicatif pour représenter la présence de zinc dans l'échantillon.

Les données d'entrée dans le modèle de chimie – transport HYTEC sont la porosité et les quantités de minéraux exprimées en mol/L de solution interstitielle. Le passage de la quantité exprimée en mol/L de pâte à cette même quantité exprimée en mol/L de solution interstitielle se fait par simple division par la porosité. Les échantillons sont en effet considérés comme saturés, la porosité étant remplie par la solution interstitielle ($V_{porosité} = V_{solution\ interstitielle}$). La porosité des pâtes de ciment a été déterminée expérimentalement par porosimétrie à l'eau. Cependant, il faut noter que les conditions de séchage n'ayant pas été optimales pour la préservation des hydrates (105 °C alors qu'il faudrait limiter la température à 60 °C pour limiter la destruction de l'ettringite), les valeurs obtenues sont surévaluées. Le Tableau 42 récapitule ces données. Les composés non pris en compte, comme le C_2S , la ye'elimite, résiduelle et la pérovskite, sont considérés comme inertes. Leur lixiviation n'est donc pas modélisée.

| | Hydrates | Teneur en hydrate | | Porosité (%) |
|----------|----------------|-------------------|----------------------------------|--------------|
| | | % volumique | mol/L de solution interstitielle | |
| CE0t | Monosulfo | 30,7 | 2,612 | 38 |
| | AH3 - gibbsite | 8,7 | 3,554 | |
| | Strätlingite | 17,6 | 2,144 | |
| | Hydrogrenat | 3,6 | 0,636 | |
| CE2t | Ettringite | 26,9 | 0,847 | 45 |
| | AH3 - gibbsite | 9,0 | 3,108 | |
| | Monosulfo | 13,2 | 0,953 | |
| CZ2t 0,5 | Ettringite | 34,0 | 1,072 | 45 |
| | AH3 - gibbsite | 9,5 | 3,272 | |
| | Sel de Friedel | 4,1 | 0,338 | |
| | Sel de Kuzel | 2,8 | 0,225 | |
| | ZnO | 0,5 | 0,450 | |

Tableau 42 : Teneurs en hydrates et porosité accessible à l'eau des pâtes de ciment utilisées comme données d'entrée pour la simulation HYTEC.

3.2.2 Domaine étudié

Le domaine étudié est un volume de 25 mm de long, 3,93 mm de large et 1 m de profondeur (Figure 148). Il possède donc une section de 0,393 dm² représentative des deux faces exposées d'un échantillon réel. Il est divisé en trois zones, pourvues d'un maillage en une dimension :

- la zone ciment 1, de 12 mm de long, avec 12 mailles de calcul,
- la zone ciment 2, de 8 mm, qui représente la zone d'étude, avec 40 mailles,
- la zone externe, de 5 mm, avec 25 mailles.

La zone externe est constituée par de l'eau, de chimie constante, maintenue à pH 7 par un segment de concentration constante placé à l'extrémité de cette zone. Le coefficient de diffusion de cette zone est fixé à 10⁻⁴ m²/s. Cette valeur est très supérieure à la réalité. Le coefficient de diffusion d'une espèce X dans l'eau est en effet environ égal à 10⁻⁹ m²/s. Ce choix a été fait pour simuler une solution externe agitée de façon continue. La dégradation est modélisée sur une durée de 90 j.

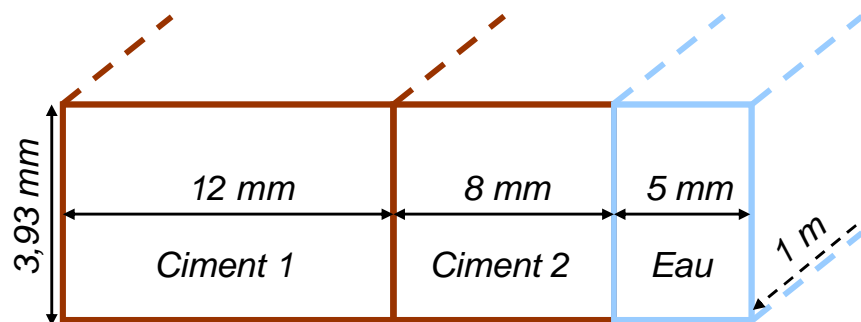


Figure 148 : Schéma du domaine utilisé pour la modélisation.

3.2.3 Données ajustées

Afin d'obtenir des résultats de modélisation cohérents avec les essais de lixiviation expérimentaux, certains paramètres ont été ajustés.

▪ *Les constantes de formation de certaines espèces*

- *Le log K à 25 °C de $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ a été changé de -26,15 à -25,55 pour que cette phase puisse avoir un petit domaine de stabilité à cette température.*
- *Le log K à 25 °C du sel de Kuzel a été fixé à -26,31 (au lieu de -26,65) pour assurer un domaine de stabilité au sel de Kuzel et faire en sorte que cette phase soit lixiviée après le sel de Friedel.*
- *Le log K à 25 °C de l' AH_3 (gibbsite) a été ramené de 15,5 à 14,3, soit une valeur voisine de l' AH_3 amorphe (14,62) qui est plus représentative de la nature très mal cristallisée de l' AH_3 observé expérimentalement. Cette modification permet d'assurer un domaine de stabilité à la strätlingite et d'éviter une lixiviation de l' AH_3 dans la zone surfacique.*

▪ *Les paramètres variables de la loi d'Archie modifiée*

Le coefficient d'Archie (α) et la porosité critique (p_c) sont respectivement fixés à 3 et 0,05. Les modélisations sont donc ajustées à l'aide d'un seul paramètre : le coefficient de diffusion effectif (D_e), qui n'a pas pu être déterminé expérimentalement. Sa valeur est fixée de façon à reproduire le flux de calcium lixivié.

3.3 Résultats de la modélisation

3.3.1 Flux lixiviés

Le Tableau 43 compare les quantités cumulées lixiviées de calcium, de sulfates et, le cas échéant, de chlorures obtenus par modélisation aux résultats expérimentaux.

Dans le cas de la pâte CE0t, les quantités de cations Ca^{2+} et SO_4^{2-} relâchés calculés par la modélisation sont proches des valeurs expérimentales. Dans le cas des ions OH^- , l'écart est par contre plus important, mais l'électroneutralité est malgré tout assurée par la présence d'aluminate et dans une moindre mesure de silicate. Expérimentalement, les silicates ne sont pas détectés et l'aluminium n'est pas présent sous forme ionique. Ce dernier précipite en effet sous forme d' $Al(OH)_3$ en libérant des ions OH^- selon la réaction suivante : $AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^-$. La quantité d' OH^- mesurée devrait donc correspondre à la somme des quantités calculées d' OH^- et d' AlO_2^- . La valeur ainsi obtenue, 134,7 mmol/dm², est cohérente avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas des deux autres pâtes (CE2t et CZ2t 0,5), l'électroneutralité est aussi assurée, mais les quantités d'ions lixiviés sont sous-estimées, en particulier pour Ca^{2+} et l'ensemble $\{\text{OH}^- + \text{AlO}_2^-\}$ (60,0 mmol/dm² pour CE2t et, et 65,0 mmol/dm² pour CZ2t 0,5). Cet écart pourrait notamment résulter d'un mauvais couplage coefficient de diffusion/porosité. Cette dernière est en effet surestimée. Seule exception notable, celle des chlorures, dont les quantités relâchées sont largement surestimées.

| | | Quantité cumulées lixiviées (mmol/dm ²) | | | | | | Coefficient de diffusion (m ² /s) |
|----------|--------------|---|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|--------------------------------|--|
| | | Ca ²⁺ | SO ₄ ²⁻ | Cl ⁻ | OH ⁻ | AlO ₂ ⁻ | HSiO ₃ ⁻ | |
| CE0t | modélisation | 80,4 | 10,6 | / | 77,8 | 56,9 | 4,4 | 1,3.10 ⁻¹⁰ |
| | expérience | 81,8 | 10,1 | / | 143,8 | ind* | < 0,1 | |
| CE2t | modélisation | 43,7 | 13,6 | / | 44,4 | 15,6 | / | 1,0.10 ⁻¹⁰ |
| | expérience | 63,4 | 14,5 | / | 93,2 | ind* | < 0,1 | |
| CZ2t 0,5 | modélisation | 62,0 | 15,9 | 26,6 | 48,1 | 16,9 | / | 1,3.10 ⁻¹⁰ |
| | expérience | 72,0 | 17,0 | 15,5 | 84,8 | ind* | < 0,1 | |

Tableau 43 : Comparaison des quantités cumulées modélisées et expérimentales d'ions lixiviés pour les liants CE0t, CE2t et CZ2t 0,5 pour une lixiviation de 90 j à pH 7 et 20 °C, * quantité indéterminée car expérimentalement l'aluminium lixivié précipite dans la solution sous forme d'AH₃.

3.3.2 Solides dégradés

Dans cette partie, les résultats de la modélisation sont comparés aux résultats expérimentaux sur deux points :

- les épaisseurs dégradées,
- l'évolution des assemblages minéralogiques.

▪ Cas de la pâte de ciment CE0t

La Figure 149 donne les profils de concentration des différentes espèces minérales présentes dans la pâte CE0t après 90 j de lixiviation (pH 7, 20 °C) en fonction de la profondeur (0 correspond à l'interface solide/liquide initiale).

Par rapport à l'étude expérimentale, plusieurs différences existent.

- L'épaisseur de la zone dégradée est déterminée par la position du front de dissolution de l'hydrogrenat : soit 2100 μm. Expérimentalement, c'est la dissolution du monosulfoaluminate de calcium hydraté qui délimite l'épaisseur de la zone altérée à 2400 μm. Il faut cependant noter que dans la pâte réelle, c'est de l'hydrogrenat silicaté, plus stable que le C₃AH₆, qui est présent.
- La profondeur des fronts de dissolution des autres hydrates est surestimée. Ainsi, la strätlingite et l'ettringite disparaissent respectivement à 1100 et 700 μm contre 800 et 200 μm expérimentalement.

- La précipitation d' AH_3 dans la solution (zone externe du domaine) n'est pas reproduite.

Malgré ces différences en termes d'épaisseurs dégradées, cette simulation a permis de reproduire plusieurs phénomènes observés ou même seulement envisagés lors des essais réels.

- A l'exception de l'hydrogrenat, l'ordre de lixiviation des hydrates est respecté.
- La précipitation d'ettringite suite à la dégradation du monosulfoaluminate de calcium hydraté est bien reproduite, même si son domaine d'existence est plus réduit (800 μm contre 1600 μm expérimentalement), certainement à cause de la valeur de la constante de solubilité du monosulfoaluminate de calcium qui a été estimée afin d'avoir un très petit domaine de stabilité pour cette phase.
- La précipitation de strätlingite, qui était envisagée d'après les données de DRX, est calculée. Elle s'accompagne d'une diminution de la teneur en AH_3 qui n'avait pas pu être mise en évidence précédemment par DRX compte tenu des variations de porosité de la zone dégradée.
- La précipitation d' AH_3 dans la zone dégradée est reproduite.

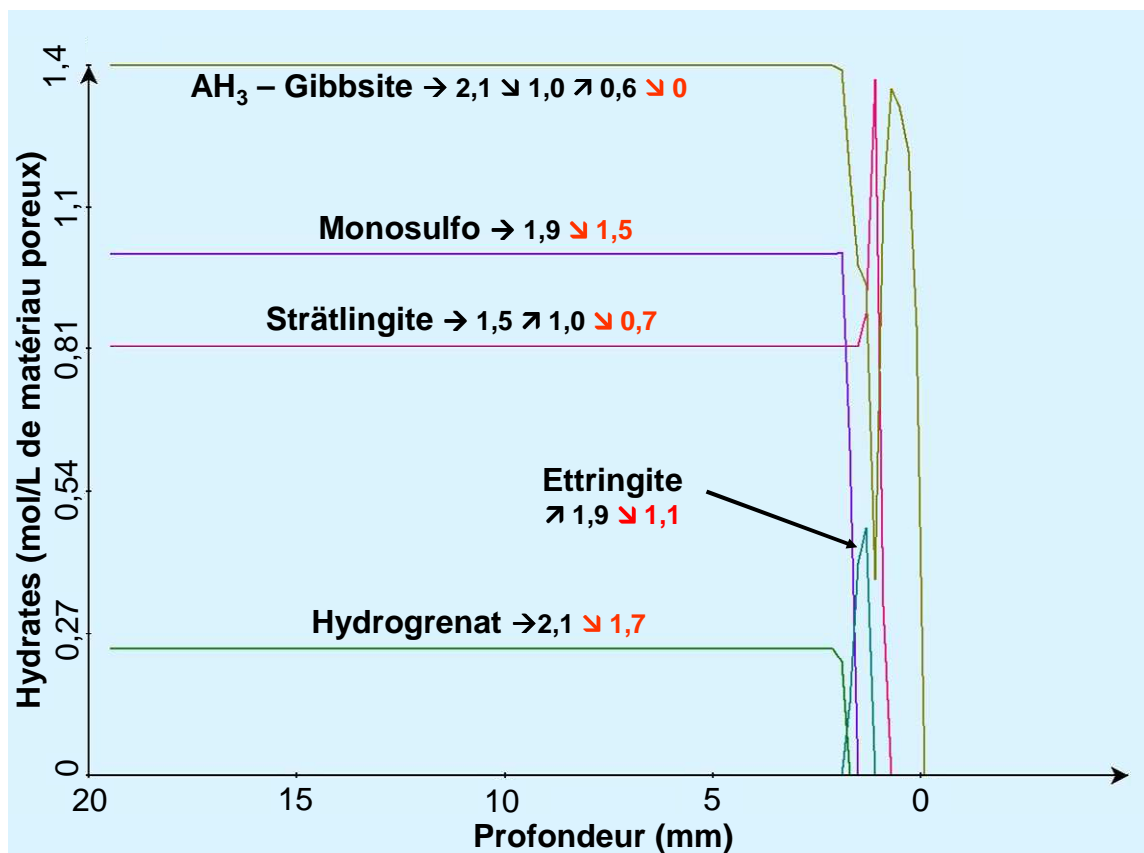


Figure 149 : Résultat de la simulation de la dégradation de la pâte CE0t après 90 j de lixiviation par de l'eau pure (pH = 7, 20 °C) ; les symboles → (stable jusqu'à) ↘ (diminue jusqu'à) ↗ (augmente jusqu'à) indiquent les variations des teneurs en hydrates en fonction de la profondeur (en mm).

▪ Cas de la pâte de ciment CE2t

La Figure 150 donne les résultats de la modélisation de 90 j de lixiviation de la pâte CE2t (pH 7, 20 °C). Il s'agit du matériau dont l'assemblage minéralogique est le plus simple. L'épaisseur de sa zone dégradée est déterminée par la position du front de dissolution du monosulfoaluminate de calcium hydraté. Elle s'établit donc à 2400 μm , soit deux fois plus que la valeur mesurée par DRX. D'autre part, la différence d'épaisseur altérée entre les pâtes CE0t et CE2t, qui est constatée expérimentalement, ne se retrouve pas dans cette simulation.

Toutefois, la modélisation reproduit correctement l'évolution de l'assemblage minéralogique. Ainsi, comme cela été observée expérimentalement, la dissolution du monosulfoaluminate de calcium hydraté entraîne la précipitation d'ettringite. Cette phase persiste alors dans la pâte jusqu'à une profondeur calculée de 900 μm , contre une valeur mesurée de seulement 400 μm . La précipitation d' AH_3 dans la zone surfacique est aussi reproduite.

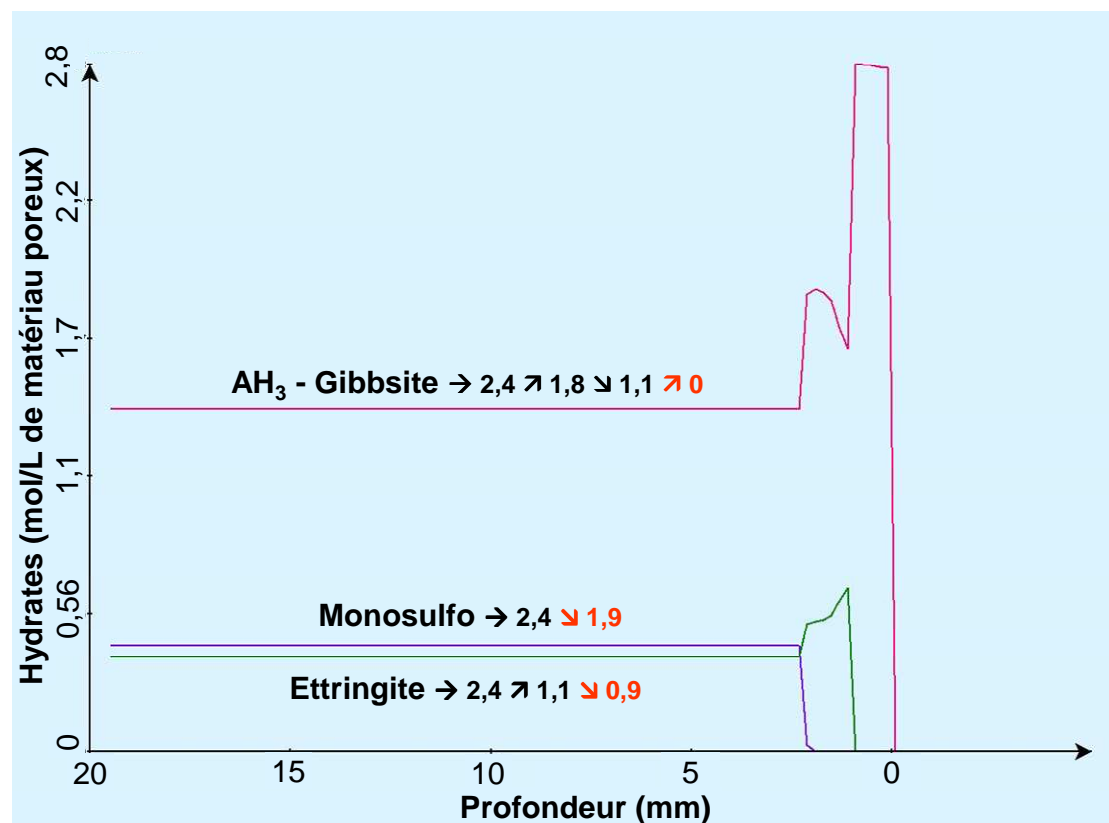


Figure 150 : Résultat de la simulation de la dégradation de la pâte CE2t après 90 j de lixiviation par de l'eau pure (pH = 7, 20 °C) ; les symboles \rightarrow (stable jusqu' à) \searrow (diminue jusqu' à) \nearrow (augmente jusqu' à) indiquent les variations des teneurs en hydrates en fonction de la profondeur (en mm).

D'autre part, le phénomène de dissolution partielle de l'ettringite qui est observé expérimentalement (dès 1700 μm), mais uniquement par DRX, n'est pas reproduit par la simulation. Ce résultat tend à confirmer que ce phénomène n'est pas lié à la lixiviation,

comme cela a été envisagé précédemment. Il pourrait résulter d'un biais lors de l'analyse par DRX. Une surchauffe au niveau de l'échantillon lors du microfraisage a en effet pu altérer le signal DRX de l'ettringite (voir Chap. I § 3.2.2).

▪ **Cas de la pâte de ciment CZ2t 0,5**

La pâte CZ2t 0,5 possède un assemblage minéralogique particulièrement complexe. La Figure 151 donne les profils de concentration des différentes espèces minérales présentes dans cette pâte après 90 j de lixiviation (pH 7 et à 20 °C). Expérimentalement, la limite de la zone dégradée se situe à 2500 µm, ce qui correspond à la profondeur à laquelle le sel de Friedel commence à se dissoudre. La modélisation en donne une valeur bien supérieure : 8500 µm. De façon générale, toutes les épaisseurs dégradées sont largement surestimées, mais les écarts sont beaucoup plus importants dans le cas des chloro-AFm :

- limite d'existence des chloro-AFm : 5900 µm contre 1500 µm expérimentalement,
- limite d'existence de l'ettringite : 1200 µm contre 700 µm expérimentalement.

Il en résulte notamment la présence de monosulfoaluminate de calcium hydraté sur une épaisseur de près de 3100 µm, contre seulement 800 µm mesuré par DRX.

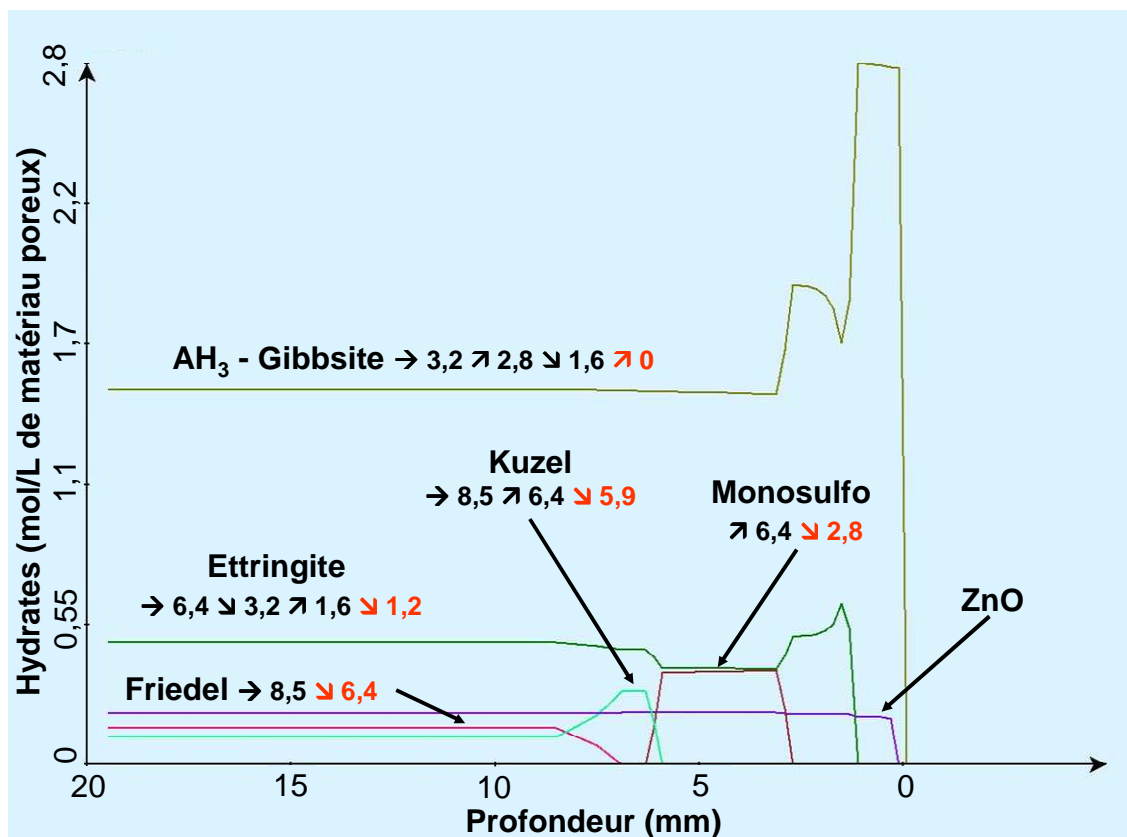


Figure 151 : Résultat de la simulation de la dégradation de la pâte CZ2t 0,5 après 90 j de lixiviation par de l'eau pure (pH = 7, 20 °C) ; les symboles → (stable jusqu'à) ∨ (diminue jusqu'à) ↗ (augmente jusqu'à) indiquent les variations des teneurs en hydrates en fonction de la profondeur (mm).

L'évolution de l'assemblage minéralogique (ordre des phases lixiviées, phénomène de précipitation) est cependant bien reproduite. La modélisation apporte même un éclairage supplémentaire sur le comportement en lixiviation de cette pâte. Ainsi, on peut observer que le monosulfoaluminate de calcium hydraté précipite de façon concomitante à la dégradation du sel de Kuzel (conformément aux résultats expérimentaux), mais aussi simultanément à la dégradation d'une partie de l'ettringite. Ce dernier phénomène, révélé par la simulation, est trop limité pour pouvoir être observé par DRX. Il en est de même pour la précipitation de sel de Kuzel entre 8500 et 6400 micromètres de profondeur.

3.4 Bilan : analyse critique des résultats de modélisation

En l'état actuel, cette première approche de modélisation n'a pas permis de reproduire avec exactitude tous les résultats expérimentaux.

- *La précipitation d' AH_3 dans la solution n'est pas reproduite et par conséquent le flux d' OH^- est sous-estimé.*
- *Les flux de calcium, de sulfates et de chlorures des pâtes CE2t et CZ2t 0,5 sont sous-estimés.* La surévaluation de la porosité des pâtes riches en ettringite et par conséquent, le mauvais couplage coefficient de diffusion/porosité pourrait expliquer cette situation.
- *Les épaisseurs dégradées sont globalement surestimées.* Ce phénomène s'explique notamment par l'absence de prise en compte dans le modèle des ions relâchés par la dissolution des phases dites « inertes ». Ainsi, parmi ces composés, le C_2S et la ye'elinite se dissolvent au cours de la lixiviation en libérant notamment une quantité non négligeable de calcium. Or, dans le modèle, bien que les flux correspondent uniquement à la dissolution des hydrates, ils sont calés sur le flux de calcium relâché expérimentalement ce qui conduit à un coefficient de diffusion trop élevé. Il en découle donc logiquement une surestimation de la quantité d'hydrates dissous et donc des épaisseurs dégradées. Le mauvais couplage coefficient de diffusion/porosité joue aussi probablement un rôle.

Cependant, même s'ils ont des faiblesses, ces résultats sont encourageants pour plusieurs raisons :

- *les flux de calcium et de sulfates de la pâte CE0t sont relativement bien reproduits,*
- *l'ordre dans lequel les phases sont lixiviées correspond à la réalité,*

- *l'évolution des assemblages minéralogiques* et notamment les phénomènes de précipitation sont globalement très cohérents avec l'expérience,
- *ces simulations ont permis de confirmer, voire de révéler*, des phénomènes de précipitation ou de dissolution partielle qui sont difficiles à mettre en évidence par DRX compte tenu des variations de porosité existant dans la zone dégradée.

De façon générale, les faiblesses de ces simulations résultent de trois problèmes, lesquels doivent être résolus afin d'améliorer la qualité des résultats :

- la surévaluation de la porosité des pâtes,
- l'absence de prise en compte des anhydres qui sont présents en quantité non négligeable comme la bélite et la ye'elimeite,
- l'utilisation d'un modèle avec une condition de chimie constante à l'interface liquide-solide, qui a l'avantage d'avoir un temps de calcul rapide (quelques dizaines de minutes avec des moyens de calcul adaptés) et de permettre facilement le maintien du pH à 7, mais qui présente aussi plusieurs inconvénients :
 - pas d'accumulation des ions lixiviés dans la solution,
 - pas de prise en compte du rapport $V_{\text{liquide}}/S_{\text{solide}}$
 - pas de prise en compte des renouvellements de la solution,
 - pas de précipitation de minéraux dans la solution.

Il est donc nécessaire d'envisager l'utilisation d'un modèle prenant en compte la vitesse de dissolution des anhydres et permettant une variabilité des conditions chimiques variable à l'interface liquide-solide. Des essais préliminaires effectués dans le cadre de cette thèse ont permis de tester cette dernière approche qui présente néanmoins une autre difficulté importante : la stabilisation du pH à 7 via un ajout d'acide régulier est particulièrement difficile à mettre en œuvre.

Finalement, à la vue de la complexité des systèmes chimiques mis en jeu et du peu de recul comparativement au ciment Portland, cette première approche de modélisation a été fructueuse car elle a permis d'améliorer notre compréhension du comportement en lixiviation des liants sulfo-alumineux étudiés, mais aussi de mettre en place les bases d'une simulation qui permettrait de les modéliser à moyen terme.

**CONCLUSION
GENERALE
et
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail de recherche était d'évaluer le potentiel des ciments sulfo-alumineux béliques pour le conditionnement du zinc Zn^{II} . Dans le cadre de cette étude, quatre aspects ont été en particulier abordés :

- *le déroulement de l'hydratation et les assemblages minéralogiques,*
- *les propriétés des liants hydratés,*
- *les mécanismes permettant la rétention du zinc Zn^{II} ,*
- *la durabilité de ces matériaux vis-à-vis de la lixiviation par l'eau pure.*

Pour cette étude, nous avons fait le choix d'un type de clinker riche en ye'elime (68,5 % en masse, pour seulement 15,9 % de bélite), afin d'obtenir des liants hydratés comportant de fortes proportions en ettringite et en phases AFm. L'étude bibliographique réalisée dans le premier chapitre ayant mis en évidence la grande variabilité de composition de ces ciments (nature minéralogique des phases anhydres, proportions respectives), il faut noter que les conclusions de cette étude ne peuvent pas être directement généralisées à tous les ciments sulfo-alumineux béliques.

Outre **l'influence inconnue du chlorure de zinc**, l'étude bibliographique a permis d'identifier deux paramètres susceptibles d'avoir des conséquences importantes sur l'hydratation du ciment sulfo-alumineux et les propriétés macroscopiques du matériau obtenu :

- **les températures potentiellement élevées atteintes lors de l'hydratation de pièces massives,**
- **le dosage en gypse du ciment.**

Un ensemble de 27 formulations (pâtes et mortiers de même rapport massique E/C = 0,55) a donc été préparé pour étudier l'influence de ces trois facteurs. Un dispositif de cure avec cycle thermique a été mis en place afin de simuler l'échauffement susceptible de se produire dans une pièce massive (comme un fût contenant 200 L d'enrobé de déchets).

Influence et intérêt de la cure avec cycle thermique

L'influence de la cure avec cycle thermique sur le déroulement de l'hydratation est plus particulièrement marquée dans le cas des liants faiblement dosés en gypse (< 10 % en masse de ciment). L'augmentation de la température de cure se traduit par une accélération de la vitesse réactionnelle et un degré d'hydratation du liant plus important avant le passage en régime diffusionnel. L'assemblage minéralogique est aussi profondément modifié : la

précipitation de phases AFm ($C_3A.C\check{S}.H_{12}$ ou chloro-AFm en présence de $ZnCl_2$) est favorisée à défaut de l'ettringite, et la formation de strätlingite et d'hydrogrenat silicaté est observée.

D'autre part, la cure avec cycle thermique entraîne une diminution de la résistance mécanique (jusqu' à 35 % en l'absence de gypse) et, en l'absence de gypse, accroît très fortement le gonflement des éprouvettes conservées sous eau (+ 100 % à 360 j) selon un mécanisme qui pourrait présenter une analogie avec la formation d'ettringite différée (DEF), observée dans le cas de matériaux à base de ciment Portland.

Cette cure, qui est l'une des originalités de ce travail, démontre la nécessité de prendre en compte l'échauffement intrinsèque lié à l'hydratation des ciments sulfo-alumineux bélitiques. L'étude d'échantillon de petite taille (éprouvettes $4 \times 4 \times 16 \text{ cm}^3$ par exemple) placés en cure à 20 °C, telle qu'elle est couramment pratiquée, ne permet en effet pas d'observer les phénomènes susceptibles de se produire dans des pièces massives de plusieurs centaines de litre.

Influence du dosage en gypse du ciment

L'absence de gypse conduit à des pâtes principalement composées de phases AFm et d' AH_3 (sous forme de gibbsite mal cristallisée) qui sont fortement affectées par les effets négatifs de la cure avec cycle thermique. L'influence de la cure décroît cependant fortement dès que le dosage en gypse du ciment atteint 10 % en masse. L'assemblage minéralogique de la pâte est alors dominé par la présence d'ettringite et d' AH_3 . Du point de vue de la vitesse d'hydratation, la présence de gypse diminue fortement la période de faible flux thermique qui précède la phase accélérée. Cet effet est maximal (durée réduite de 83 % par rapport à un système sans gypse) pour un dosage de 10 % mais il est mesurable à partir d'une teneur de seulement 1 %. La présence de gypse ($\geq 5 \%$) limite par contre le degré d'hydratation avant le passage en régime diffusionnel. Il en résulte un échauffement réduit d'une dizaine de degrés et une teneur en ye'elinite résiduelle à 360 j non négligeable ($\approx 10 \%$ de la masse initiale) dans une pâte conservée en sac scellé.

Vis-à-vis de la stabilité dimensionnelle du matériau durci, la présence de 20 % de gypse dans le liant réduit fortement l'expansion sous eau (qui est inférieure à $500 \mu\text{m/m}$ après 450 j dans le cas d'un mortier gâchés avec $ZnCl_2$). Celle-ci est par contre très importante en son absence (plus de $4000 \mu\text{m/m}$ après 1 an). Les conséquences sur la microstructure sont très différentes de celles observées sur une pâte de ciment Portland puisque aucune microfissure n'est visible. L'influence du dosage en gypse sur la résistance mécanique des éprouvettes n'est pas monotone. Pour un dosage de 10 %, la résistance chute, mais elle s'améliore ensuite

pour des teneurs de 20 et 35 %. Les meilleures performances restent obtenues en l'absence de gypse et de cycle thermique.

Les influences de la cure avec cycle thermique et du dosage en gypse sont le plus souvent interdépendantes. Elles peuvent être synergiques (accélération de la vitesse d'hydratation) ou, au contraire, antagonistes (stabilité dimensionnelle), mais se retrouvent aussi bien pour les matériaux gâchés à l'eau pure que pour ceux préparés avec une solution de chlorure de zinc.

Influence du chlorure de zinc

Deux concentrations de chlorure de zinc dans la solution de gâchage ont été considérées. La concentration de 0,01 mol/L a peu d'effets quantifiables par les méthodes de caractérisation utilisées. La concentration de 0,5 mol/L, représentative d'un déchet réel, a donc été plus particulièrement étudiée.

La présence de chlorure de zinc dans l'eau de gâchage entraîne, dès le début de l'hydratation, la précipitation transitoire d'un hydrate de type hydroxyde double lamellaire contenant très probablement du zinc et de l'aluminium. Sa nature exacte reste toutefois à déterminer.

Du point de vue de la vitesse réactionnelle, l'influence du chlorure de zinc dépend fortement du dosage en gypse et du type de cure. Une concentration de 0,5 mol/L peut fortement retarder l'hydratation (≈ 70 h), mais ce retard est réduit, ou même annulé, avec un dosage en gypse de 20 % et/ou une cure avec cycle thermique. La combinaison de ces deux facteurs entraîne une hydratation quasi-totale de la ye'elime. Pour ce qui est de l'assemblage minéralogique, la présence de chlorure de zinc favorise la formation d'ettringite et entraîne la formation d'un système métastable $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel – sel de Friedel qui conduit au binaire sel de Kuzel – sel de Friedel tant qu'il reste des chlorures en solution, et au binaire $C_3A.C\check{S}.H_{12}$ - sel de Kuzel si l'hydratation de la ye'elime continue.

D'autre part, l'ajout chlorure de zinc lors du gâchage améliore la résistance mécanique des mortiers et accélère leur durcissement. En l'absence de gypse et avec cycle thermique (cas le plus défavorable), l'expansion des mortiers conservés sous eau est multipliée par deux. Ce problème n'est pas observé en présence de 20 % de gypse.

Mécanismes assurant la rétention du zinc Zn^{II}

Les essais de lixiviation et les analyses de solution interstitielle ont permis de montrer que moins de 0,1 % molaire du zinc initialement introduit dans le matériau est lixivié par de l'eau pure à pH 7 et à 20 °C pendant 90 jours. Parmi les mécanismes susceptibles d'expliquer sa rétention, la précipitation sous la forme d'un composé insoluble et l'insertion par substitution

dans le réseau cristallin d'un hydrate cimentaire ont été écartées. Ainsi, contrairement à ce qui est supposé dans la littérature, l'existence d'une substitution $\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ dans la structure de l'ettringite se révèle très improbable (dans les conditions expérimentales étudiées).

La rétention du zinc Zn^{II} par les liants de sulfo-alumineux hydratés s'explique en effet principalement par une adsorption à la surface de l' AH_3 . Une sorption dans la structure des C-(A)-S-H pourrait aussi y contribuer, mais seulement de façon minime. Le mécanisme mis en jeu fait probablement intervenir des complexes de surface, dans lesquels le zinc est lié à l'aluminium par des liaisons Zn-O-Al.

D'un point de vue opérationnel, la formulation avec 20 % de gypse est la plus performante. Elle ne présente pas de retard à l'hydratation, son assemblage minéralogique est robuste vis-à-vis de la température, sa résistance mécanique est bonne, ses variations dimensionnelles sont très limitées et elle permet d'assurer une très bonne rétention du zinc.

Durabilité vis-à-vis de la lixiviation et intérêt de la modélisation

Après 3 mois de lixiviation à pH 7 et 20 °C, les pâtes de ciment sulfo-alumineux étudiées sont fortement dégradées sur 1000 μm maximum, soit un peu moins que dans le cas d'un ciment Portland (1400 μm après 90 j pour un CEM I, E/C = 0,4). Les principales espèces relâchées lors de la lixiviation sont : Ca^{2+} , OH^- , SO_4^{2-} et Cl^- . L'aluminium Al^{III} est également lixivié, mais il reprécipite sous forme d' AH_3 . En présence de chlorure de zinc, les chloro-AFm sont les premiers hydrates à être lixiviés, le monosulfoaluminate de calcium hydraté et les phases anhydres résiduelles (ye'elimite et gypse) suivent, puis l'ettringite et enfin, le cas échéant, la strätlingite.

Comme dans le cas des ciments Portland, la vitesse de lixiviation est contrôlée par la diffusion des espèces à travers la pâte de ciment et la zone dégradée est séquencée en plusieurs zones de minéralogie constante séparées par des fronts de dissolution-précipitation. Ces derniers peuvent toutefois s'étendre sur plusieurs centaines de micromètres. La partie altérée des pâtes de ciment peut être divisée en une zone surfacique, extrêmement dégradée, de 800 à 1000 μm maximum, principalement composée d' AH_3 et une zone intermédiaire, normalement dense, et de minéralogie plus complexe.

Une première approche de modélisation à l'aide du code de chimie - transport HYTEC a permis d'améliorer notre compréhension du comportement en lixiviation des matériaux à base de ciment sulfo-alumineux étudiés et de mettre en place les bases d'une simulation.

Ce travail a en grande partie permis de répondre aux questions que nous nous posions à la fin du premier chapitre. Les influences respectives du dosage en gypse, de la chaleur dégagée lors de l'hydratation de pièces massives, et de la présence de chlorure de zinc ont été précisées. Les mécanismes mis en jeu ne sont pas tous élucidés, mais de nombreuses hypothèses sont étudiées et/ou proposées dans ce mémoire. Le problème de la localisation du zinc et du mécanisme permettant sa rétention, point sur lequel s'est focalisée cette étude, a été éclairci. Enfin, la question de la durabilité vis-à-vis de la lixiviation, jusqu'alors non étudiée, a été abordée et a permis d'apporter de nouvelles données sur ces matériaux. Il résulte de ce travail que les ciments sulfo-alumineux présentent clairement un potentiel important pour le conditionnement du zinc Zn^{II} sous forme de chlorure de zinc.

PERSPECTIVES

A l'issue de cette étude, il reste certaines hypothèses à investiguer pour compléter notre connaissance des ciments sulfo-alumineux.

En ce qui concerne le déroulement de l'hydratation, le devenir de la bélite dans ces systèmes reste encore à préciser. Il se forme de la strätlingite, mais sans doute aussi des C-(A)-S-H au voisinage des grains de bélite. Ces hydrates, même présents en faible quantité, pourraient jouer un rôle important dans la cohésion des solides. Leur composition et leur vitesse de formation n'ont pas été déterminées. Il en est de même de l'évolution des assemblages minéralogiques métastables sur le très long terme. Des phases comme le CAH_{10} , ou des mélanges ettringite-monosulfoaluminate de calcium hydraté, sont en effet susceptibles d'évoluer, même si ces phénomènes semblent extrêmement lents en l'absence d'apport d'eau extérieur.

Du point de vue de la vitesse réactionnelle, l'étude des mécanismes expliquant le degré d'hydratation plus faible des systèmes avec gypse doit être approfondi. D'une façon générale, la microstructure de ces matériaux, et notamment, leur porosité restent encore assez mal décrites. Par ailleurs, l'origine des gonflements importants observés sur certaines éprouvettes conservée sous eau (sans s'il y ait pour autant fissuration, qui témoigne d'une déformabilité importante du matériau) nécessite des investigations supplémentaires.

Vis-à-vis des phénomènes impliquant le zinc, la nature de la phase transitoire λ doit encore être précisée. Des essais sur suspension, accompagnés d'un suivi de la composition de la phase aqueuse en temps réels, pourraient par exemple apporter des informations sur les espèces dissoutes et consommées. Par ailleurs, des mesures par EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sont nécessaires pour confirmer que l'adsorption du zinc sur l' AH_3 fait intervenir des complexes de surface. Il conviendrait également d'étudier la réversibilité de cette sorption.

Enfin, les essais de lixiviation pourraient être complétés par d'autres échéances de caractérisation (9 mois et 18 mois par exemple) et des pH différents afin de pouvoir déterminer l'évolution de la vitesse de dégradation des pâtes de ciment au cours du temps. Des solutions de composition plus représentative de celle des eaux de sites de stockage pourraient aussi être utilisées. Du point de vue de la modélisation, la mise en place d'une simulation prenant en compte la dissolution des anhydres et les variations chimiques à l'interface liquide-solide semble nécessaire pour affiner les résultats. Des données expérimentales restent aussi à acquérir pour l'améliorer : porosité initiale des matériaux,

coefficients de diffusion (aucune donnée n'étant disponibles pour les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux), évolution des coefficients de diffusion en fonction de la porosité. D'autre part, la modélisation 2D du dispositif expérimental (conditions hydrodynamiques, géométrie) pourrait permettre de se rapprocher au plus près des résultats expérimentaux, voire même comme le propose Aouad (Aouad 2009), de réduire le nombre d'essais pour l'étude de différents scénarii de dégradation.

Par ailleurs, dans un stockage, les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux (matrices d'enrobage) seraient certainement associées à des matériaux plus traditionnels à base de ciment Portland (conteneurs, éléments de structure, enrobés de déchets). La compatibilité chimique de ces deux systèmes serait à déterminer, en particulier en cas de lixiviation (risque d'attaque sulfatique externe des matériaux à base de CEM I par les lixiviats des matrices à base de ciment sulfo-alumineux ?).

Au-delà des perspectives directement liées à cette étude, les ciments sulfo-alumineux bélitiques pourraient être utilisés plus largement, pour le conditionnement d'autres déchets.

Ainsi, comme l'a montré l'étude bibliographique, ces liants font l'objet d'études visant à stabiliser des déchets sulfatés ou des métaux lourds autres que le zinc, comme le plomb ou le chrome. Les mécanismes de piégeage ne sont toutefois pas toujours bien mis en évidence, même si une insertion dans les C-S-H ou l'ettringite est souvent invoquée.

D'autres types de déchets, comme les concentrats boratés issus du traitement des effluents provenant du circuit primaire des centrales nucléaires à eau pressurisée, le chlore 36 ou l'iode 129 provenant du retraitement des combustibles usées, pourraient également être conditionnés à l'aide de ces ciments, dans la mesure où ils s'insèrent facilement dans l'interfeuillet des phase AFm.

Enfin, d'autres types de ciments sulfo-alumineux bélitiques, pourraient être utilisés, comme par exemple des ciments principalement composés de bélite. Ces liants, plus proches des ciments Portland, pourraient d'ailleurs connaître un développement important dans les prochaines années, dans un contexte plus général que celui du conditionnement des déchets. Une utilisation plus importante de ces ciments pourrait en effet permettre de réduire l'impact environnemental de la production cimentière.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Adenot, F. *Durabilité du béton : caractérisation et modélisation des processus physiques et chimiques de dégradation du ciment*, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 1992.
- Alaoui, A., Feraille, A., Dimassi, A., Nguyen, V., Le Roy, R. and Divet, I. *Experimental study of sulfoaluminate concrete based materials*, in 5th Conference on Concrete under Severe Conditions of Environment and Loading Proceedings, Tours, France, 2007a.
- Alaoui, A., Nguyen, V. H., Divet, L., Feraille, A. and Le Roy, R. *Experimental studies of hydration mechanisms of sulfoaluminate clinker*, in 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Canada, 2007b.
- Albino, V., Cioffi, R., Marroccoli, M. and Santoro, L. *Potential application of ettringite generating systems for hazardous waste stabilization*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 51, No. 1-3, 1996, pp. 241-252.
- Ali, M. M., Gopal, S. and Handoo, S. K. *Studies on the Formation Kinetics of Calcium Sulfoaluminate*, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 4, 1994, pp. 715-720.
- Ambroise, J. and Pera, J. *Immobilization of calcium sulfate contained in demolition waste*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 151, 2008, pp. 840-846.
- Andac, M. and Glasser, F. P. *Pore solution composition of calcium sulfoaluminate cement*, Advances in Cement Research, Vol. 11, No. 1, 1999, pp. 23-26.
- Andaç, O. *Microstructure and microchemistry of calcium sulfoaluminate cement*, in Materials Research Society Symposium Proceedings, 1995, pp. 135-142.
- Andersen, M. D., Jakobsen, H. J. and Skibsted, J. *Incorporation of aluminium in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR investigation*, Inorganic Chemistry, Vol. 42, No. 7, 2003, pp. 2280-2287.
- Aouad, G., Neuville, N. and Damidot, D. *Apport d'une simulation en 3D du transport réactif pour la modélisation d'essais de lixiviation de pâtes de ciment*, in Dixième édition des Journées scientifiques du Regroupement francophone pour la recherche et la formation sur le béton (RF)2B Proceedings, Cachan, France, 2009.
- Arjunan, P., Silsbee, M. R. and Roy, D. M. *Sulfoaluminate-belite cement from low-calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by-products*, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 8, 1999, pp. 1305-1311.
- Arliguie, G. and Grandet, J. *Etude par calorimétrie de l'hydratation du ciment Portland en présence de zinc*, Cement and Concrete Research, Vol. 15, 1985, pp. 825-832.
- Arliguie, G. and Grandet, J. *Influence of Portland-Cement Composition on Its Hydration in the Presence of Zinc*, Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 4, 1990a, pp. 517-524.
- Arliguie, G. and Grandet, J. *Study on Cement Hydration in Presence of Zinc - Influence of Gypsum Content*, Cement and Concrete Research, Vol. 20, No. 3, 1990b, pp. 346-354.
- Arliguie, G., Ollivier, J. P. and Grandet, J. *Study on the Retarding Effect of Zinc on the Hydration of Portland-Cement Paste*, Cement and Concrete Research, Vol. 12, No. 1, 1982, pp. 79-86.
- Asavapisit, S., Fowler, G. and Cheeseman, C. R. *Solution chemistry during cement hydration in the presence of metal hydroxide wastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 8, 1997, pp. 1249-1260.
- Atkins, M. and Glasser, F. P. *Application of portland cement-based materials to radioactive waste immobilization*, Waste Management, Vol. 12, 1992, pp. 105-131.

- Balonis, M. and Glasser, F. P. *The Density of Cement Phases*, Nanocem, 2009,
- Barbarulo, R. *Comportement des matériaux cimentaires : actions des sulfates et de la température*, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan / Université Laval, 2002.
- Baur, I. and Johnson, C. A. *The solubility of selenate-AFt ($3CaO.Al_2O_3.3CaSeO_4.37.5H_2O$) and selenate-AFm ($3CaO.Al_2O_3.CaSeO_4.xH_2O$)*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, No. 11, 2003, pp. 1741-1748.
- Bear, I. J., Grey, I. E., Newnham, I. E. and Rogers, L. J. *The $ZnSO_4.3Zn(OH)_2.H_2O$ System .I. Phase Formation*, Australian Journal of Chemistry, Vol. 40, No. 3, 1987, pp. 539-556.
- Benefield, L. D. and Morgan, J. S. *Chemical precipitation*, in AWWA, Water Quality and Treatment, McGraw-Hill, 1990.
- Bensted, J. *An investigation of Calcium Nitroaluminate and its Derivatives*, Cement Technology, Vol. 7, No. 1, 1976, pp. 3-6.
- Bensted, J. and Prakash, V. S. *Studies of ettringite and its derivatives*, Cement Technology, 1971, pp. 73-76 + 100.
- Bensted, J. and Prakash, V. S. *Studies of Ettringite and its dérivatives, Part II - Chromate Substitution*, Silicates Industriels, Vol. 37, No. 12, 1972, pp. 315-318.
- Bentsen, S., Seltveit, A. and Sandberg, B. *Effect of microsilica on conversion of high alumina cement*, in Calcium Aluminate Cements, R. J. Mangabhai, Spon, 1990.
- Berardi, R., Cioffi, R. and Santoro, L. *Chemical effects of heavy metals on the hydration of calcium sulfoaluminate $4CaO.3Al_2O_3.SO_3$* , Journal of Thermal Analysis, Vol. 50, No. 3, 1997, pp. 393-400.
- Beretka, J., Devito, B., Santoro, L., Sherman, N. and Valenti, G. L. *Hydraulic Behavior of Calcium Sulfoaluminate-Based Cements Derived from Industrial-Process Wastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 23, No. 5, 1993, pp. 1205-1214.
- Beretka, J., Marroccoli, M., Sherman, N. and Valenti, G. L. *The influence of C_4A_3S content and W/S ratio on the performance of calcium sulfoaluminate-based cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 11, 1996, pp. 1673-1681.
- Bernardo, G., Telesca, A. and Valenti, G. L. *A porosimetric study of calcium sulfoaluminate cement pastes cured at early ages*, Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 6, 2006, pp. 1042-1047.
- Bescher, E., Sambol, M., Rice, E. K. and Mackenzie, J. D. *Determination of water-to-cement ratio in freshly mixed rapid-setting calcium sulfoaluminate concrete using 2.45 GHz microwave radiation*, Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 5, 2004, pp. 807-812.
- Bonen, D. and Sarkar, S. L. *The present State of the Art of Immobilization of Hazardous Heavy Metals in Cement Based Materials*, in Engineering Foundation Conference Proceedings, Durham, 1994, pp. 481-498.
- Budnikov, P. P. and Kravchenko, V. *Expansive Cements*, in 5th International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, Tokyo, Japon, 1968, pp. 319-335.
- Bye, G. C. *Portland Cement*, 2nd edition, Thomas Telford, 1999.
- Carlson, E. T. and Berman, H. A. *Some Observation on the Calcium Aluminate Carbonate Hydrates*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 64A, No. 4, 1960, pp. 333-341.
- Cau-Dit-Coumes, C., Courtois, S., Malassagne, N. and Benameur, N. *Influence of Zn(II) ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement, application to nuclear waste*

- conditionning*, in 12th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Montreal, Canada, 2007.
- Chen, D, Feng, F. and Long, S. *The influence of ferric oxide on the properties of $3CaO.3Al_2O_3.CaSO_4$* , *Thermochimica Acta*, Vol. 215, 1993, pp. 157-169.
- Chlae, W.-H. and Choi, S.-H. *The effect of borax on formation of modified belite cement minerals*, *Yoop Hakhoechi*, Vol. 33, 1996, pp. 1024-1030.
- Christensen, A. N., Jensen, T. R. and Hanson, J. C. *Formation of ettringite, $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)12.26H_2O$, AFt, and monosulfate, $Ca_4Al_2O_6(SO_4).14H_2O$, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide—calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction*, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, 2004, pp. 1944-1951.
- Chrysochoou, M. and Dermatas, D. *Evaluation of ettringite and hydrocalumite for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 136, 2006, pp. 20-33.
- Clark, B. A. and Brown, P. W. *The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds Part I*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, No. 12, 1999, pp. 1943-1948.
- Clark, B. A. and Brown, P. W. *The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds Part II*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 2, 2000, pp. 233-240.
- Codina, M. *Les bétons bas pH : Formulation, caractérisation et étude à long terme*, Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2007.
- Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., Hill, J. and Godfrey, I. H. *The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, No. 6, 2008, pp. 737-744.
- Cuberos, A. J. M., Martín-Sedeño, M. C., De la Torre, A. G., Merlini, M. and Aranda, M. A. G. *Hydration of calcium sulfoaluminate cements followed in-situ by synchrotron X-ray powder diffraction*, in *The Fred Glasser Cement Science Symposium*, Aberdeen, Scotland, UK, 2009.
- Damidot, D. *Description d'une Méthode pour Calculer les Diagrammes de Phases Solides-Liquide : Application à l'étude de parties du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-CaCl_2-Na_2O-K_2O-H_2O$ en relation avec l'hydratation du ciment.*, HDR, Université de Dijon, 2005.
- Damidot, D., Birnin-Yauri, U. A. and Glasser, F. P. *Thermodynamic investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaCl_2-H_2O$ system at 25 °C and the influence of Na_2O* , *Cemento*, Vol. 4, 1994a, pp. 243-254.
- Damidot, D. and Glasser, F. P. *Thermodynamic Investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ System at 50°C and 85°C*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 22, No. 6, 1992, pp. 1179-1191.
- Damidot, D. and Glasser, F. P. *Thermodynamic Investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-H_2O$ System at 25-Degrees-C and the Influence of Na_2O* , *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No. 1, 1993a, pp. 221-238.
- Damidot, D. and Glasser, F. P. *Thermodynamic Investigation of the $CaO-Al_2O_3-CaSO_4-K_2O-H_2O$ System at 25°C*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 23, No. 5, 1993b, pp. 1195-1204.
- Damidot, D. and Glasser, F. P. *Investigation of the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25°C by thermodynamic calculations*, *Cement and Concrete Research*, Vol. 25, No. 1, 1995, pp. 22-28.

- Damidot, D. and Rettel, A. *Effect of gypsum on CA and C₁₂A₇ hydration at room temperature*, in 10th International Congress on Cement Chemistry Proceedings, South Africa, Durban, 2003.
- Damidot, D., Stronach, S., Kindness, A., Atkins, M. and Glasser, F. P. *Thermodynamic Investigation of the CaO-Al₂O₃-CaCO₃-H₂O Closed-System at 25°C and the Influence of Na₂O*, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 3, 1994b, pp. 563-572.
- Das, S. K., Mitra, A. and Das Poddar, P. K. *Thermal analysis of hydrated calcium aluminates*, Journal of Thermal Analysis, Vol. 47, 1996, pp. 765-774.
- De Windt, L. and Badreddine, R. *Modelling of long-term dynamic leaching tests applied to solidified/stabilised waste*, Waste Management, Vol. 27, 2007, pp. 1638-1647.
- Dean, J. A. *Lange's handbook of chemistry*, 15th edition, 1999.
- Deng, M. and Tang, M. *Formation and expansion of ettringite crystals*, Cement & Concrete Research, Vol. 24, No. 1, 1994, pp. 119-126.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Belem, T. and Mbonimpa, M. *Mécanismes de retention des métaux lourds en phase solides : cas de la stabilisation des sols contaminés et des déchets industriels*, Vertigo - la revue en sciences de l'environnement, Vol. 7, No. 2, 2006, pp. 1-11.
- Drouin, M. *Enrobage de Déchets Pauvres en Plutonium dans une Matrice de Liants Hydrauliques*, Memoire CNAM, 1994.
- Dunn, P. J., Peacor, D. R., Leavens, P. B. and Baum, J. L. *Charlesite, a New Mineral of the Ettringite Group, from Franklin, New-Jersey*, American Mineralogist, Vol. 68, No. 9-10, 1983, pp. 1033-1037.
- Edmonds, R. N. and Majumdar, A. J. *The hydration of 12CaO.7Al₂O₃ at different temperatures*, Cement and Concrete Research, Vol. 18, 1988, pp. 473-478.
- Faucon, P. *Durabilité du matériau béton : physico-chimie de l'altération par l'eau.*, Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, 1997.
- Feraille, A., Alaoui, A., Steckmeyer, A. and Le Roy, R. *New cements for sustainable development*, in 12th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Montreal, Canada, 2007.
- Fiquet, O., Domergue, C. and Li, T. *Projet Cedra - Conditonnement des Poussières d'Electrofiltre d'Incinération - Evaluation de Différents Protocoles de Cimentation.*, CEA, Note Technique, NT SEP/LCC 03/249, 2004.
- Forano, C., Hibino, T., Leroux, F. and Taviot-Gueho, C. *Layered Double Hydroxides Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly, 2006.
- Frizon, F. *Etude bibliographique des hydrosilicates de calcium du ciment. Partie I : structure et équilibres chimiques des C-S-H purs*, CEA Note technique DTCD/SPDE/L2ED/2005/06, 2006.
- Fryda, H., Saucier, F., Lamberet, S., Scrivener, K. L. and Guinot, D. *La durabilité des bétons d'aluminates de calcium*, in La durabilité des bétons, J.-P. Ollivier and A. Vichot, Presses de l' cole nationale des Ponts et chaussées, 2008.
- Fu, X., Yang, C., Liu, Z., Tao, W., Hou, W. and Wu, X. *Studies on effects of activators on properties and mechanism of hydration of sulphoaluminate cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, 2003, pp. 317-324.
- Gabrisova, A., Havlica, J. and Sahu, S. *Stability of Calcium Sulfoaluminate Hydrates in Water Solutions with Various Ph Values*, Cement and Concrete Research, Vol. 21, No. 6, 1991, pp. 1023-1027.

- Garrault-Gauffinet, S. *Etude expérimentale et par simulation numérique de la cinétique de croissance et de la structure des hydrosilicates de calcium, produits d'hydratation des silicates tricalcique et dicalcique*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne, 1998.
- Gartner, E. *Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 34, 2004, pp. 1489-1498.
- Gartner, E. and Guanshu, L. *High belite-containing sulfoaluminous clinker, method for the production and the use thereof for preparing hydraulic binders.*, patent n°WO/2006/018569, 2006.
- Gawlicki, M., Nocun-Wzelik, W. and Pyzalski, M. *Studies on the hydration of calcium aluminates*, Journal of Thermal Analysis, Vol. 29, 1984, pp. 1005-1008.
- Gilioli, C., Massazza, F. and Pezzuoli, M. *A new compound: strontium sulphoaluminate and its relationships with calcium sulphoaluminate*, Cement and Concrete Research, Vol. 1, No. 6, 1971, pp. 621-629.
- Glasser, F. P. *Chemistry of cement solidified waste forms*, in Chemistry and Microstructure of Solidified Waste Forms Roger D. Spence, 1993.
- Glasser, F. P., Kindness, A. and Stronach, S. A. *Stability and solubility relationships in AFm phases - Part 1. Chloride, sulfate and hydroxide*, Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 6, 1999, pp. 861-866.
- Glasser, F. P. and Zhang, L. *Calculation of chemical water demand for hydration of calcium sulfoaluminate cement*, in 4th International Symposium on Cement and Concrete Proceedings, Shanghai, 1998, pp. 38-44.
- Glasser, F. P. and Zhang, L. *High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 12, 2001a, pp. 1881-1886.
- Glasser, F. P., Zhang, L. and Zhou, Q. *Reactions of aluminate cements with calcium sulphate*, in International conference on calcium aluminate cements Proceedings, Edinburgh, Scotland, 2001b, pp. 551-564.
- Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J. and Schwesig, P. *Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions*, Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 1, 2006, pp. 65-70.
- Gougar, M. L. D., Scheetz, B. E. and Roy, D. M. *Ettringite and C-S-H Portland cement phases for waste ion immobilization: A review*, Waste Management, Vol. 16, No. 4, 1996, pp. 295-303.
- Grenier, J.-C., Darriet, J., Pouchard, M. and Hagenmuller, P. *Mise en évidence d'une nouvelle famille de phases de type perovskite lacunaire ordonnée de formule A₃M₃O₈ (AMO_{2,67})*, Material Research Bulletin Vol. 11, 1976, pp. 1219-1225.
- Guirado, F., Gali, S. and Chinchon, J. S. *Thermal decomposition of hydrated alumina cement CAH₁₀*, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 3, 1998, pp. 381-390.
- Hanic, F., Kaprálika, I. and Gabrisová, A. *Mechanism of hydration reactions in the system C₄A₃S-CS-CaO-H₂O referred to hydration of sulfoaluminate cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 19, No. 5, 1989, pp. 671-682.
- Hassett, D. J., McCarthy, G. J., Kumarathasan, P. and Pflughoeffhassett, D. *Synthesis and Characterization of Selenate and Sulfate-Selenate Ettringite Structure Phases*, Materials Research Bulletin, Vol. 25, No. 11, 1990, pp. 1347-1354.
- Ikeda, K. *Cements along the join C₄A₃S-C₂S*, in 7th International Congress of the Chemistry of Cement Proceedings, Paris, France, 1980, pp. 31-36.

- INRS. *Zinc et composés minéraux*, Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail, Vol. 187, 2002, pp. 157-164.
- Ishikawa, T., Matsumoto, K., Kandori, K. and Nakayama, T. *Synthesis of layered zinc hydroxide chlorides in the presence of Al(III)*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 179, No. 4, 2006, pp. 1110-1118.
- Ishikawa, T., Matsumoto, K., Kandori, K. and Nakayama, T. *Anion-exchange and thermal change of layered zinc hydroxides formed in the presence of Al(III)*, Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 293, No. 1-3, 2007, pp. 135-145.
- Ishikawa, T., Matsumoto, K., Yasukawa, A., Kandori, K., Nakayama, T. and Tsubota, T. *Influence of metal ions on the formation of artificial zinc rusts*, Corrosion Science, Vol. 46, No. 2, 2004, pp. 329-342.
- Janotka, I. and Krajci, L. *An experimental study on the upgrade of sulfoaluminate-belite cement systems by blending with Portland cement*, Advances in Cement Research, Vol. 11, No. 1, 1999, pp. 35-41.
- Janotka, I., Krajci, L., Ray, A. and Mojumdar, S. C. *The hydration phase and pore structure formation in the blends of sulfoaluminate-belite cement with Portland cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 33, No. 4, 2003, pp. 489-497.
- Jappy, T. G. *Silica substituted calcium aluminate hydrate garnets*, Thesis, University of Aberdeen, 1992a.
- Jappy, T. G. and Glasser, F. P. *Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet $Ca_3Al_2Si_3 - xO_{12} - 4x(OH)_{4x}$* , Advances in Cement Research, Vol. 4, No. 1, 1992b, pp. 1-8.
- Jensen, T. R., Christensen, A. N. and Hanson, J. C. *Hydrothermal transformation of the calcium aluminium oxide hydrates $CaAl_2O_4 \cdot 10H_2O$ and $Ca_2Al_2O_5 \cdot 8H_2O$ to $Ca_3Al_2(OH)_{12}$ investigated by in situ synchrotron X-ray powder diffraction*, Cement and Concrete Research, Vol. 35, 2005, pp. 2300-2309.
- Jiang, S. P., Mutin, J. C. and Nonat, A. *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, 1995, pp. 779-789.
- Kalogridis, D., Kostogloudis, G. C., Ftikos, C. and Malami, C. *A quantitative study of the influence of non-expansive sulfoaluminate cement on the corrosion of steel reinforcement*, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 11, 2000, pp. 1731-1740.
- Kamali, S. *Comportement et simulation des matériaux cimentaires en environnement agressif : lixiviation et température.*, Thèse de doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2003.
- Kasselouri, V., Tsakiridis, P., Malami, C., Georgali, B. and Alexandridou, C. *A Study on the Hydration Products of a Non-Expansive Sulfoaluminate Cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 8, 1995, pp. 1726-1736.
- Klein and Troxell, G. E. *Studies of calcium sulfoaluminate admixture for expansive cements*, in ASTM Proceedings, 1958, pp. 986-.
- Klemm, W. A. and Bhatti, J. I. *Fixation of heavy metals as oxyanion-substituted ettringites*, Portland cement association research and development information, No. 2431a, 2002.
- Kloprogge, J. T., Hickey, I. and Frost, R. L. *The effects of synthesis pH and hydrothermal treatment on the formation of zinc aluminium hydroxaluminates*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 177, 2004, pp. 4047-4057.

- Kumarathasan, P., McCarthy, G. J., Hassett, D. J. and Pflughoeft-Hassett, D. *Oxyanion substituted ettringites: synthesis and characterization; and their potential role in immobilization of As, B, Cr, Se and V*, in Materials Research Society Symposium Proceedings, 1990, pp. 83-104.
- Kuzel, H. J. *Röntgenuntersuchung im System $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot nH_2O - 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaCl_2 \cdot nH_2O - H_2O$* , Neues Jahrbuch für Mineralogie, 1966, pp. 193-200.
- Lan, W. and Glasser, F. P. *Hydration of calcium sulphoaluminate cements*, Advances in Cement Research, Vol. 8, No. 31, 1996, pp. 127-134.
- Liu, X. C., Li, Y. J. and Zhang, N. *Influence of gypsum and/or limestone on the properties of alite-sulphoaluminate cement*, Zkg International, Vol. 51, No. 10, 1998, pp. 584-587.
- Luz, C. A., Pera, J., Cheriaf, M. and Rocha, J. C. *Behaviour of calcium sulfoaluminate cement in presence of high concentrations of chromium salts*, Cement and Concrete Research, Vol. 37, 2007, pp. 624-629.
- Luz, C. A., Rocha, J. C., Cheriaf, M. and Pera, J. *Use of sulfoaluminate cement and bottom ash in the solidification/stabilization of galvanic sludge*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, 2006, pp. 837-845.
- Luz, C. A., Rocha, J. C., Cheriaf, M. and Pera, J. *Valorization of galvanic sludge in sulfoaluminate cement*, Construction and Building Materials, Vol. 23, 2009, pp. 595-601.
- Majling, J., Strigac, J. and Roy, D. M. *Generalized Bogue computations to forecast the mineralogical composition of sulfoaluminate cements based on fly ashes*, Advances in Cement Research, Vol. 11, No. 1, 1999, pp. 27-34.
- Malami, C., Philippou, T., Kasselouri, V. and Tsakiridis, P. *A study on the behaviour of a non-expansive sulfoaluminate cement in aggressive media*, World cement, Vol. 27, 1996, pp. 7-14.
- Manceau, A., Marcus, M. A. and Tamura, N. *Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. In applications of synchrotron radiation in low-temperature geochemistry and environmental science.*, Reviews in mineralogy and geochemistry, Mineralogical Society of America, Vol. 49, 2002, pp. 341-428.
- Matschei, T., Lothenbach, B. and Glasser, F. P. *Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system $CaO-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4-CaCO_3-H_2O$* , Cement and Concrete Research, Vol. 37, No. 10, 2007, pp. 1379-1410.
- McCarthy, G. J., Hassett, D. J. and Bender, J. A. *Synthesis, crystal chemistry and stability of ettringite, a material with potential applications in hazardous waste immobilization*, in Materials Research Society Symposium Proceedings, 1992, pp. 129-140.
- Mehta, R. K. *Investigation on the products in the system $C_4A_3S-CaSO_4-CaO-H_2O$* , in Annual meeting of the Highway Research Board Proceedings, 1965, pp. 328-352.
- Micera, G., Gessa, C., Melis, P., Premoli, A., Dallochio, R. and Deiana, S. *Zinc(II) Adsorption on Aluminum Hydroxide*, Colloids and Surfaces, Vol. 17, No. 4, 1986, pp. 389-394.
- Min, D. and Mingshu, T. *Formation and Expansion of Ettringite Crystals*, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 1, 1994, pp. 119-126.
- Minard, H. *Etude intégrée des processus d'hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système $C_3S - C_3A - alcalins$* , Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2003.

- Miyata, S. *The Synthesis of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties – I: The Systems $Mg^{2+} - Al^{3+} - NO_3^-$, $Mg^{2+} - Al^{3+} - Cl$, $Mg^{2+} - Al^{3+} - ClO_4^-$, $Ni^{2+} - Al^{3+} - Cl$, and $Zn^{2+} - Al^{3+} - Cl$* , Clays and Clay Minerals, 1975, pp. 369-375.
- Moore, A. and Taylor, H. F. W. *Crystal Structure of Ettringite*, Nature, Vol. 218, 1968, pp. 1048-1049.
- Moore, A. and Taylor, H. F. W. *Crystal Structure of Ettringite*, Acta Crystallographica Vol. B26, 1970, pp. 386-392, 393.
- Moulin, I. *Spéciation du plomb, du cuivre, du zinc, du chrome (III) et (VI) dans les hydrates de ciment*, Thèse de Doctorat, Université de droit, d'économie et des science d'Aix-Marseille, 1999a.
- Moulin, I., Stone, W. E. E., Sanz, J., Bottero, J. Y., Mosnier, F. and Haehnel, C. *Lead and zinc retention during hydration of tri-calcium silicate: A study by sorption isotherms and Si-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy*, Langmuir, Vol. 15, No. 8, 1999b, pp. 2829-2835.
- Mudbhatkal, G. A., Parmeswaran, P. S., Heble, A. S., Pai, B. V. B. and Chatterjee, A. K. *Non-alitic cement from calcium sulphoaluminate clinker - optimisation for high-strength and low-temperature application*, in 8th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Rio de Janeiro, Brazil, 1986, pp. 364-370.
- Murat, M. *Stabilité thermique des aluminates de calcium hydratés et phases apparentées. Caractérisation par les méthodes thermoanalytiques*, in Aluminates de calcium, M. Murat, A. Bachiorrini, B. Guilhot et al, 1982.
- Myneni, S. C. B., Traina, S. J. and Logan, T. J. *Ettringite solubility and geochemistry of the $Ca(OH)_2-Al_2(SO_4)_3-H_2O$ system at 1 atm pressure and 298 K*, Chemical Geology, Vol. 148, No. 1-2, 1998, pp. 1-19.
- Nakamura, T., Sudoh, G. and Akaiwa, S. *Mineralogical composition of expansive cement clinker rich in SiO_2 and expansibility*, in 5th International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, Tokyo, Japan, 1968, pp. 351-365.
- Neuville, N. *Étude et modélisation de l'altération physico-chimique de matériaux de cimentation des puits pétroliers*, Thèse de Doctorat Ecole des Mines de Paris 2008.
- Neville, A. M. *Propriétés des Bétons*, Eyrolles, Paris, 2000.
- Nonat, A. *L'hydratation des ciments*, in La durabilité des bétons, J.-P. Ollivier and A. Vichot, Presses de l'école nationale des Ponts et chaussées, 2008.
- Odler, I. *Special Inorganic Cements*, Taylor and Francis, London, 2000.
- Odler, I. and Abdul-Maula, S. *Possibilities of quantitative determination of the AFt- (ettringite) and AFm-(monosulphate) phases in hydrated cement pastes*, Cement and Concrete Research, Vol. 14, 1984, pp. 133-141.
- Ogawa, K. and Roy, D. M. *C_4A_3S Hydration, Ettringite Formation, and Its Expansion Mechanism .3. Effect of CaO, NaOH and NaCl - Conclusions*, Cement and Concrete Research, Vol. 12, No. 2, 1982, pp. 247-256.
- Okushima, M., Kondo, R., Mugurama, H. and Ono, Y. *Development of expansive cement with calcium sulphoaluminate cement clinker*, in 5th International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, Tokyo, Japan, 1968, pp. 419-438.
- Ortego, J. D., Barroeta, Y., Cartledge, F. K. and Akhter, H. *Leaching Effects on Silicate Polymerization - an FTIR and Si-29 NMR-Study of Lead and Zinc in Portland-Cement*, Environmental Science & Technology, Vol. 25, No. 6, 1991, pp. 1171-1174.

- Pade, C. and Guimaraes, M. *The CO₂ uptake of concrete in a 100 year perspective*, Cement and Concrete Research, Vol. 37, 2007, pp. 1348-1356.
- Palou, M. T. and Majling, J. *Effects of sulphate, calcium and aluminium ions upon the hydration of sulphoaluminate belite cement*, Journal of Thermal Analysis, Vol. 46, 1996, pp. 549-556.
- Palou, M. T. and Majling, J. *Hydration of the model sulphoaluminate-belite cements composed of blends of minerals with classified particule sizes*, Ceramics-Silikaty, Vol. 41, No. 4, 1997, pp. 125-133.
- Pauri, M. and Colleparidi, M. *Thermo-hygro-metrical stability of thaumasite and ettringite*, Il cemento, 1989, pp. 177-183.
- Peacor, D. R., Dunn, P. J. and Duggan, M. *Sturmanite, a Ferric Iron, Boron Analog of Ettringite*, Canadian Mineralogist, Vol. 21, No. Nov, 1983, pp. 705-709.
- Pera, J. and Ambroise, J. *New applications of calcium sulfoaluminate cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 4, 2004a, pp. 671-676.
- Pera, J., Ambroise, J. and Chabannet, M. *Valorization of automotive shredder residue in building materials*, Cement and Concrete Research, Vol. 34, No. 4, 2004b, pp. 557-562.
- Peysson, S. *Contribution à l'Etude de la Stabilisation de Déchets par du Ciment Sulfo-alumineux*, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005a.
- Peysson, S., Pera, J. and Chabannet, M. *Immobilization of heavy metals by calcium sulfoaluminate cement*, Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 12, 2005b, pp. 2261-2270.
- Planel, D. *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur le comportement mécanique et la dégradation chimique des bétons.*, Thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée 2002.
- Pöllmann, H. *Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel*, Doktorgrades, Friedrich-Alexander Universität, 1984.
- Pöllmann, H. *Capability of cementitious materials in the immobilization process of hazardous waste materials*, in 15th International Conference on Cement Microscopy Proceedings, Germany, 1993a, pp. 108-126.
- Pöllmann, H., Auer, S., Kuzel, H. J. and Wenda, R. *Solid-Solution of Ettringites .2. Incorporation of $B(OH)_4^-$ and CrO_4^{2-} in $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$* , Cement and Concrete Research, Vol. 23, No. 2, 1993b, pp. 422-430.
- Pöllmann, H. and Kuzel, H. J. *Solid solution of ettringite. Part I: incorporation of OH and CO_3^{2-} in $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$* , Cement and Concrete Research, Vol. 20, 1990, pp. 941-947.
- Pöllmann, H., Kuzel, H. J. and Wenda, R. *Compounds with Ettringite Structure*, Neues Jahrbuch Fur Mineralogie-Abhandlungen, Vol. 160, No. 2, 1989, pp. 133-158.
- Poon, C. S., Clark, A. I., Peters, C. J. and Perry, R. *Mechanisms of Metal Fixation and Leaching by Cement Based Fixation Processes*, Waste Management & Research, Vol. 3, No. 2, 1985, pp. 127-142.
- Popescu, C. D., Muntean, M. and Sharp, J. H. *Industrial trial production of low energy belite cement*, Cement and Concrete Composites, Vol. 25, 2003, pp. 689-693.
- Quian, G., Huang, W., Yurong, Y. and Qi, Y. *Effect of ZnO on the hydration behaviour of $C_{11}A_7CaF_2$* , in 9th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, New Delhi, India, 1992, pp. 384-390.

- Quillin, K. *Performance of belite-sulfoaluminate cements*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 9, 2001, pp. 1341-1349.
- Rashid, S. *Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction*, Journal of Materials Science letters, Vol. 13, 1994, pp. 1232-1234.
- Renaudin, G. *I/ Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayerite, II/ Etude d'une famille d'hydroxydes doubles lamellaires d'aluminium et de calcium : les phases AFm (aluminates tetracalciques hydratés)*, Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré, 1998.
- Richardson, I. G., Brough, A. R., Brydson, R., Groves, G. W. and Dobson, C. M. *Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76, No. 6, 1993, pp. 2285-2288.
- Richet, C., Le Bescop, P., Gallé, C., Peycelon, H., Béjaoui, S., Pointeau, I., L'Hostis, V. and Bary, B. *Dossier de synthèse sur le comportement à long terme des colis : dossier de référence phénoménologique "colis béton"*, CEA, RT-DPC/SCCME 04-679-A, 2004.
- Roberts, D. R., Ford, R. G. and Sparks, D. L. *Kinetics and Mechanisms of Zn Complexation on Metal Oxides Using EXAFS Spectroscopy*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 263, 2003, pp. 364-376.
- Rojas, M. F. *Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60 degrees C and 60 months of reaction*, Cement and Concrete Research, Vol. 36, No. 5, 2006, pp. 827-831.
- Sahu, S. and Majling, J. *Phase compatibility in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$ referred to sulfoaluminate belite cement clinker*, Cement and Concrete Research, Vol. 23, 1993, pp. 1331-1339.
- Sahu, S. and Majling, J. *Preparation of Sulfoaluminate Belite Cement from Fly-Ash*, Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 6, 1994, pp. 1065-1072.
- Santoro, L., Garofano, R. and Valenti, G. L. *Calcium sulfoaluminate made from phophogypsum and its hydration properties.*, in 8th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, Rio de Janeiro, Brazil, 1986.
- Schwiete, H. E. and Ludwig, U. *Crystal structures and properties of cement hydration product (Hydrated calcium aluminates and ferrites)*, in 5th International Symposium on the Chemistry of Cement Proceedings, 1968, pp. 37-65.
- Scrivener, K. L. and Taylor, H. F. W. *Microstructural development in pastes of a calcium aluminate cement*, in Calcium Aluminate Cements, R. J. Mangabhai, Spon, 1990.
- Sharp, J. H., Lawrence, C. D. and Yang, R. *Calcium sulfoaluminate cements - low-energy cements, special cements or what?*, Advances in Cement Research, Vol. 11, No. 1, 1999, pp. 3-13.
- Sherman, N., Beretka, J., Santoro, L. and Valenti, G. L. *Long-Term Behavior of Hydraulic Binders Based on Calcium Sulfoaluminate and Calcium Sulfosilicate*, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 1, 1995, pp. 113-126.
- Singh, B., Majumdar, A. J. and Quillin, K. *Properties of BRECEM, Ten-year results*, Cement and Concrete Research, 1999, pp. 429-433.
- Srivastava, O. K. and Secco, E. A. *Studies on metal hydroxy compounds. I. Thermal analyses of zinc derivatives $e\text{-Zn(OH)}_2$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, B-ZnOHCl and ZnOHF* , Canadian Journal of Chemistry, Vol. 45, 1967, pp. 579-583.

- Strigac, J. and Majling, J. *Phase composition development of calcium sulfoaluminate belite cement in the SO_x atmosphere.*, World Cement, Vol. 28, 1997, pp. 82-86.
- Struble, L. J. *Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases*, in 8 th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, 1987, pp. 582-588.
- Stumm, A., Garbev, K., Beuchle, G., Black, L., Stemmermann, P. and Nuesch, R. *Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates, Part I: formation of C-S-H(I) with C/S=2/3 and its isochemical counterpart gyrolite*, Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 9, 2005, pp. 1665-1675.
- Sudoh, G., Ohta, T. and Harada, H. *High strength cement in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-SO₃ system and its application*, in 7th International Congress of the Chemistry of Cement Proceedings, Paris, France, 1980, pp. 152-157.
- Takuma, Y., Shirasaka, T., Kanaya, M., Kobayashi, K. and Uchida, S.-I. *Effect of reducing the emissions of CO₂ and the characters of clinker in the system C₂S-C₄A₃S-C₄AF-CS*, Nippon seramikusu kyokai gakujutsu ronbunshi, Vol. 102, No. 12, 1994, pp. 1115-1121.
- Taylor, H. F. W. *Crystal-Structures of Some Double Hydroxide Minerals*, Mineralogical Magazine, Vol. 39, No. 304, 1973, pp. 377-389.
- Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2nd edition, Academic Press, London, 1997.
- Trainor, T. P., Brown, G. E. and Parks, G. A. *Adsorption and precipitation of aqueous Zn(II) on alumina powders*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 231, No. 2, 2000, pp. 359-372.
- Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B. and Sipusic, J. *Dehydration of a layered double hydroxide - C₂AH₈*, Thermochemica Acta, Vol. 464, No. 1-2, 2007, pp. 7-15.
- Van Der Lee, J. and De Windt, L. *CHESSTutorial and Cookbook. Updated for version 3.0 Users Manual Nr. LHM/RD/02/13*, Ecole des Mines de paris, Fontainebleau, France, 2002.
- Van Der Lee, J., De Windt, L., Lagneau, V. and Goblet, P. *Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC*, Computers and Geosciences, Vol. 39, 2003, pp. 265-275.
- Veesler, S. and Lefrançois, B. *Enthalpies de dissolution dans l'eau de composés minéraux*, in Techniques de l'ingénieur, 2008.
- Vermeulen, A. C., Geus, J. W., Stol, R. J. and Debruyne, P. L. *Hydrolysis-precipitation studies of aluminum (III) Solutions .1. Titration of acidified aluminum nitrate solutions*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 51, No. 3, 1975, pp. 449-458.
- Wang, Y., Su, M., Yang, R. and Lui, B. *A quantitative study of paste microstructures and hydration characteristics of sulfoaluminate cement*, in 9th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings, New Dehli, India, 1992, pp. 454-459.
- Wenda, R. *Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydrationsprodukte boralthaltiger Zemente*, Doktorgrades, Friedrich-Alexander Universität, 1984.
- Winnefeld, F., Lothenbach, B. and Ben-Haha, M. *Development of pore solution chemistry and hydrate assemblages during hydration of calcium sulfoaluminate cements*, in 2nd International Workshop, Mechanisms and modelling of waste/cement interactions, Le Croisic, France, 2009.
- Yousuf, M., Mollah, A., Vempati, R. K., Lin, T. C. and Cocke, D. L. *The Interfacial Chemistry of Solidification Stabilization of Metals in Cement and Pozzolanic Material Systems*, Waste Management, Vol. 15, No. 2, 1995, pp. 137-148.

- Zhang, J. S., Klasky, M. and Letellier, B. C. *The aluminum chemistry and corrosion in alkaline solutions*, Journal of Nuclear Materials, Vol. 384, No. 2, 2009, pp. 175-189.
- Zhang, L. and Glasser, F. P. *Critical examination of drying damage to cement pastes*, Advances in Cement Research, Vol. 12, No. 2, 2000, pp. 79-88.
- Zhang, L. and Glasser, F. P. *Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h*, Advances in Cement Research, Vol. 14, No. 4, 2002, pp. 141-155.
- Zhang, L. and Glasser, F. P. *Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from service*, Cement and Concrete Research, Vol. 35, No. 12, 2005, pp. 2252-2260.
- Zhang, L., Su, M. Z. and Wang, Y. M. *Development of the use of sulfo- and ferroaluminate cements in China*, Advances in Cement Research, Vol. 11, No. 1, 1999, pp. 15-21.
- Zhou, Q. and Glasser, F. P. *Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at < 120 degrees C*, Cement and Concrete Research, Vol. 31, No. 9, 2001, pp. 1333-1339.
- Zhou, Q., Milestone, N. B. and Hayes, M. *An alternative to Portland Cement for waste encapsulation - The calcium sulfoaluminate cement system*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 136, No. 1, 2006, pp. 120-129.
- Ziegler, F. *Heavy Metal Binding in Cement-Based Waste Materials: An Investigation of the Mechanism of Zinc Sorption to Calcium Silicate Hydrate*, PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology of Zürich, 2000.
- Ziegler, F., Giere, R. and Johnson, C. A. *Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: Sorption and microscopic investigations*, Environmental Science & Technology, Vol. 35, No. 22, 2001a, pp. 4556-4561.
- Ziegler, F., Scheidegger, A. M., Johnson, C. A., Dahn, R. and Wieland, E. *Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation*, Environmental Science & Technology, Vol. 35, No. 7, 2001b, pp. 1550-1555.
- Zivica, V. *Properties of blended sulfoaluminate belite cement*, Construction and Building Materials, Vol. 14, No. 8, 2000, pp. 433-437.
- Zivica, V. and Janotka, I. *Chemical Resistance of sulfo-aluminate belite cement based materials*, Building Research Journal, Vol. 47, 1999, pp. 117-134.

ANNEXES

ANNEXE A

Résultats complémentaires aux chapitres III, IV et V

| | |
|--|----|
| <i>YE0, MELANGE YE'ELIMITE + EAU PLACE EN CURE A 20°C (CHAP. III)</i> | 2 |
| <i>YE2, MELANGE YE'ELIMITE + 20 % GYPSE + EAU PLACE EN CURE A 20°C (CHAP. III)</i> | 3 |
| <i>CE1 ET CE3,5, PATES AVEC 10 ET 35 % DE GYPSE PLACEES EN CURE A 20°C (CHAP. III)</i> | 4 |
| <i>CE1t ET CE3,5t, 10 ET 35 % DE GYPSE, AVEC CYCLE THERMIQUE (CHAP. III)</i> | 6 |
| <i>EVOLUTION DES PATES AVEC GYPSE AU-DELA D'UNE SEMAINE (CHAP. III)</i> | 8 |
| <i>VARIATIONS DIMENSIONNELLES EN L'ABSENCE DE CHLORURE DE ZINC (CHAP. III)</i> | 9 |
| <i>THERMOGRAMMES COMPARATIFS DES PATES AVEC CHLORURE DE ZINC (CHAP. IV)</i> | 10 |
| <i>INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE DE ZINC SUR LA CINETIQUE D'HYDRATATION (CHAP. IV)</i> | 11 |
| <i>EVOLUTION DU PH DE SUSPENSIONS CIMENTAIRES A 25 °C (CHAP. IV)</i> | 12 |
| <i>EFFET DE CaCl₂ SUR L'HYDRATATION D'UN CIMENT CONTENANT 20 % DE GYPSE (CHAP. IV)</i> | 12 |
| <i>EVOLUTION DES PATES AVEC ZNCL₂ AU-DELA D'UNE SEMAINE (CHAP. IV)</i> | 13 |
| <i>VARIATIONS DIMENSIONNELLES EN PRESENCE DE CHLORURE DE ZINC (CHAP. IV)</i> | 14 |
| <i>THERMOGRAMME DE LA SIMONKOLLEITE (CHAP. IV)</i> | 15 |
| <i>NATURE DES FLUX ET CARACTERISATION DES SOLIDES LIXIVIES (CHAP. V)</i> | 15 |

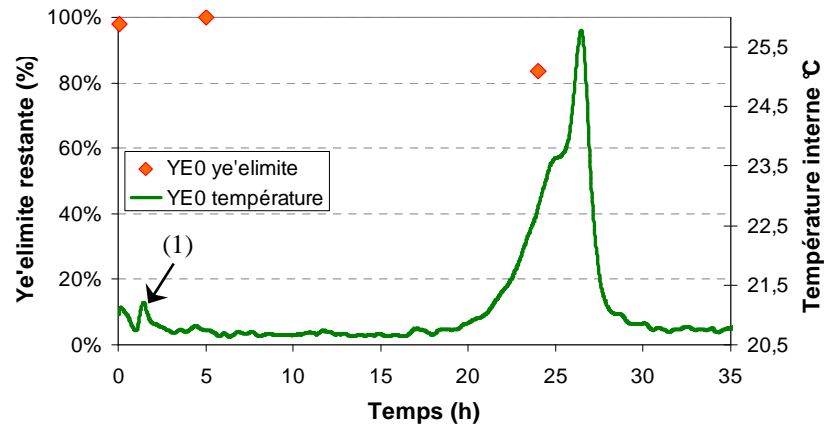


Figure 154 : Evolution de la proportion de ye'elimite et de la température interne dans le mélange ye'elimite + eau (YE0) pendant les 35 premières heures de l'hydratation, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.

YE2, mélange ye'elimite + 20 % gypse + eau placé en cure à 20°C (Chap. III)

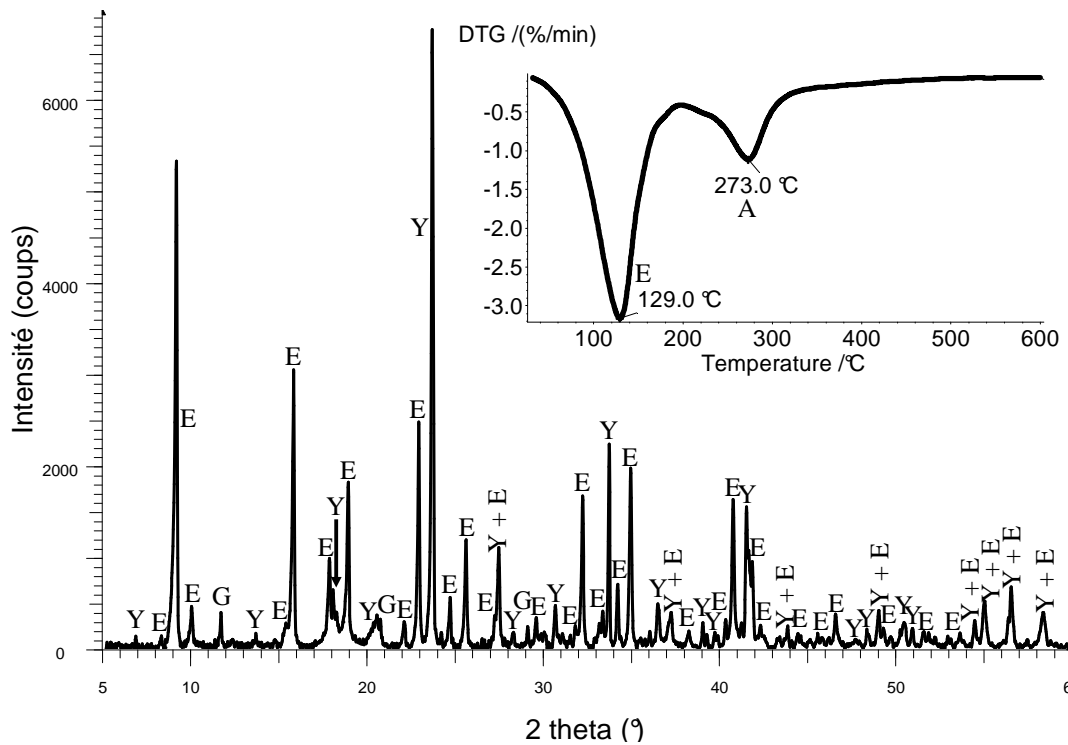


Figure 155 : Diffractogramme et thermogramme du mélange ye'elimite + 20 % gypse + eau YE2, effectués après arrêt d'hydratation à 7 j.

CE1 et CE3,5, pâtes avec 10 et 35 % de gypse placées en cure à 20°C (Chap. III)

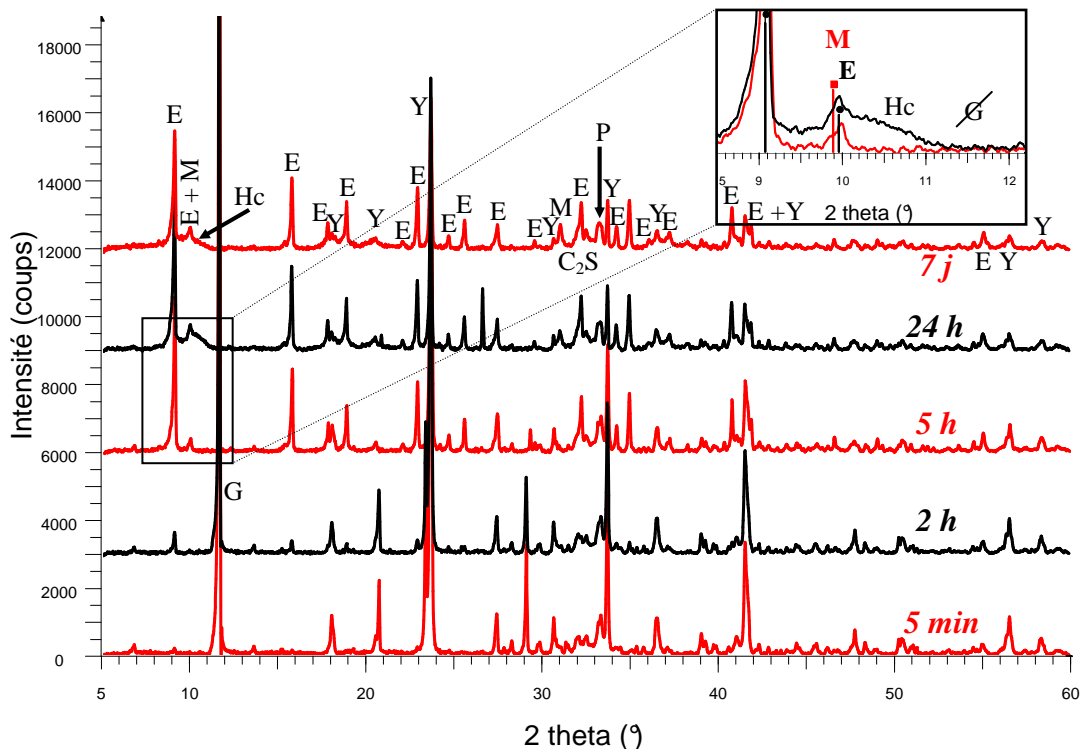


Figure 156 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE1, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

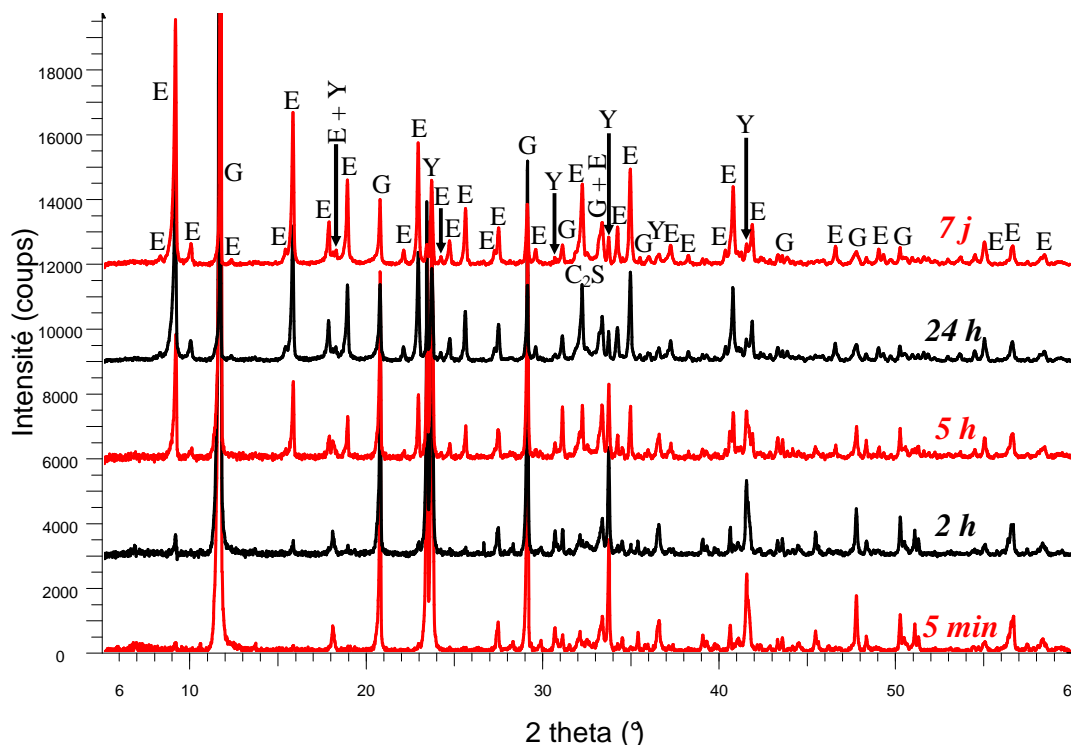


Figure 157 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE3,5, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

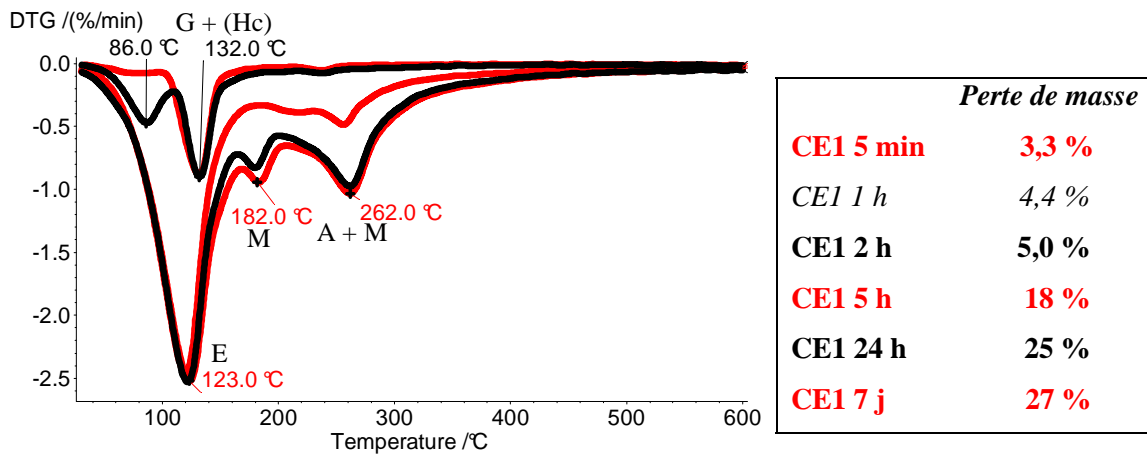


Figure 158 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE1, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.

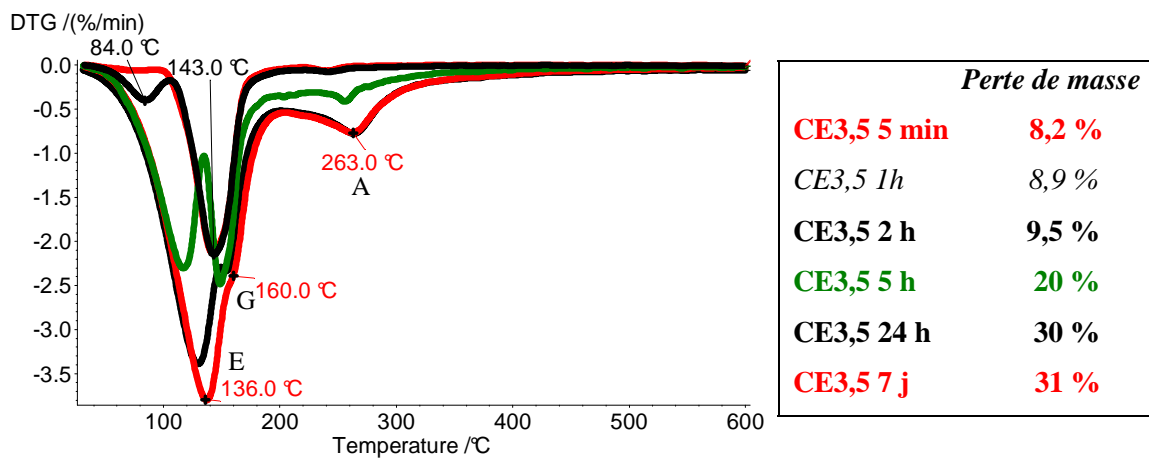


Figure 159 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE3,5, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.

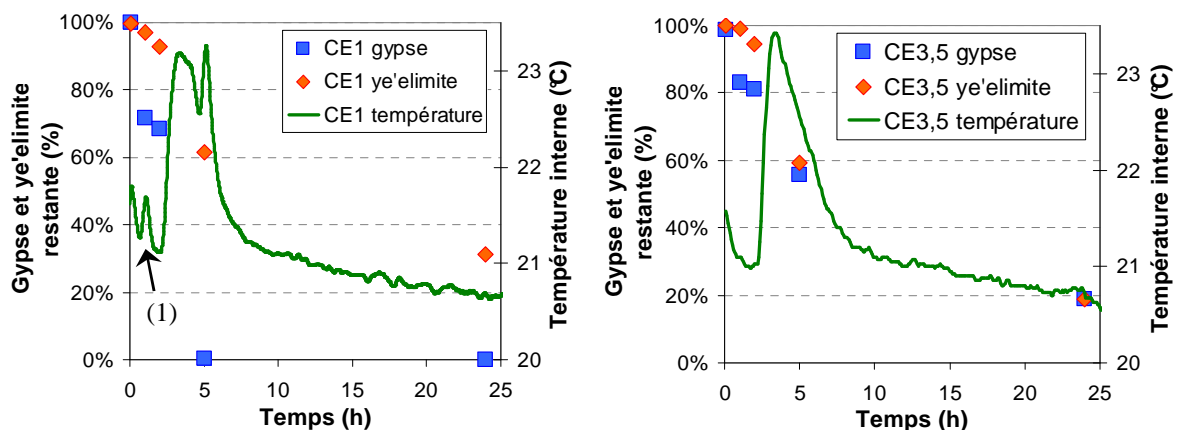


Figure 160 : Evolution des proportions de ye'elimite et de gypse ainsi que la température interne dans les pâtes de ciment CE1 et CE3,5 pendant les 25 premières heures de l'hydratation, (1) artefact causé par un défaut de régulation de la température de l'enceinte climatique.

CE1t et CE3,5t, 10 et 35 % de gypse, avec cycle thermique (Chap. III)

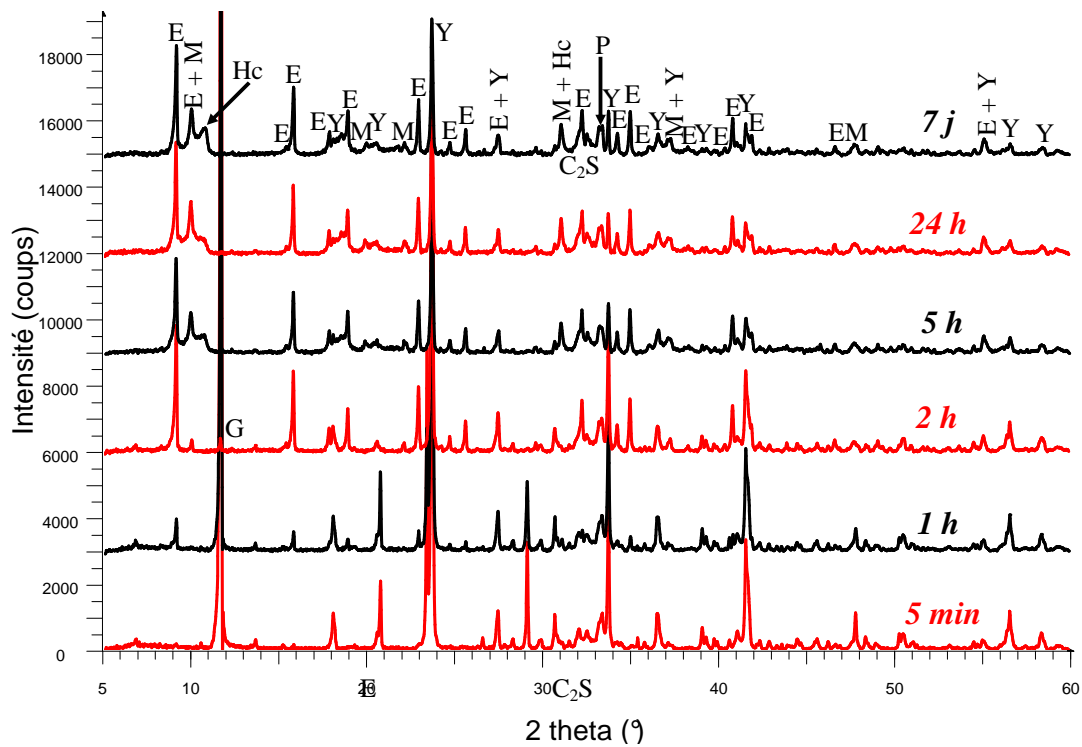


Figure 161 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE1t, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

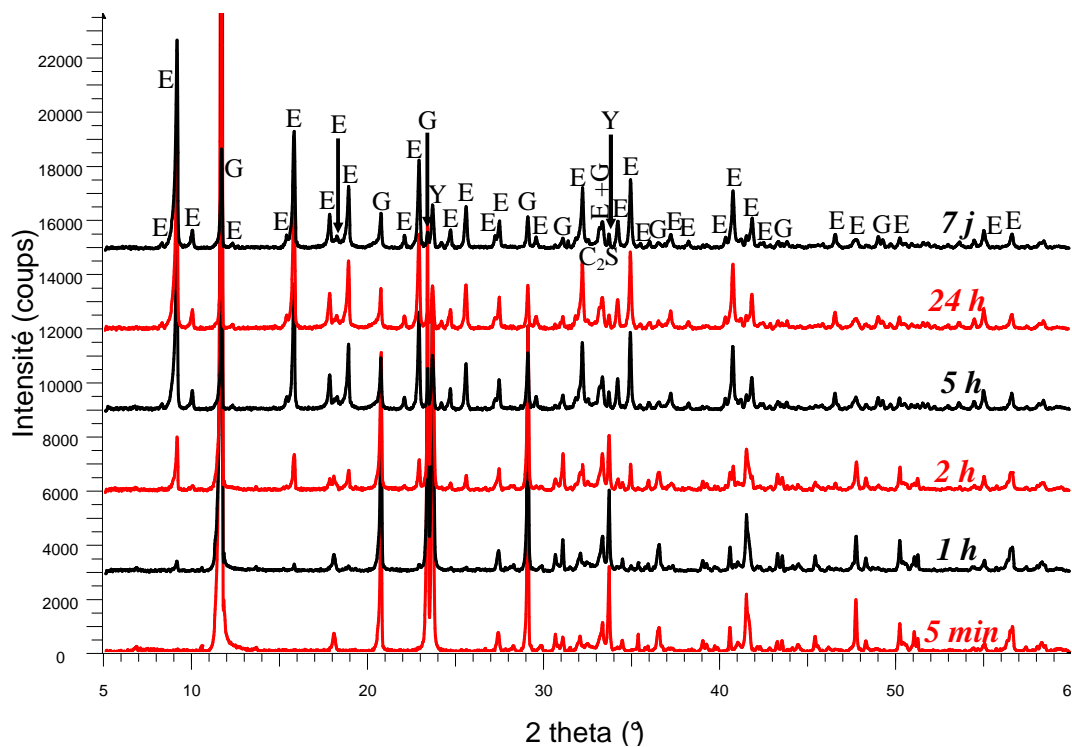


Figure 162 : Diffractogrammes de la pâte ciment CE3,5t, effectués après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation.

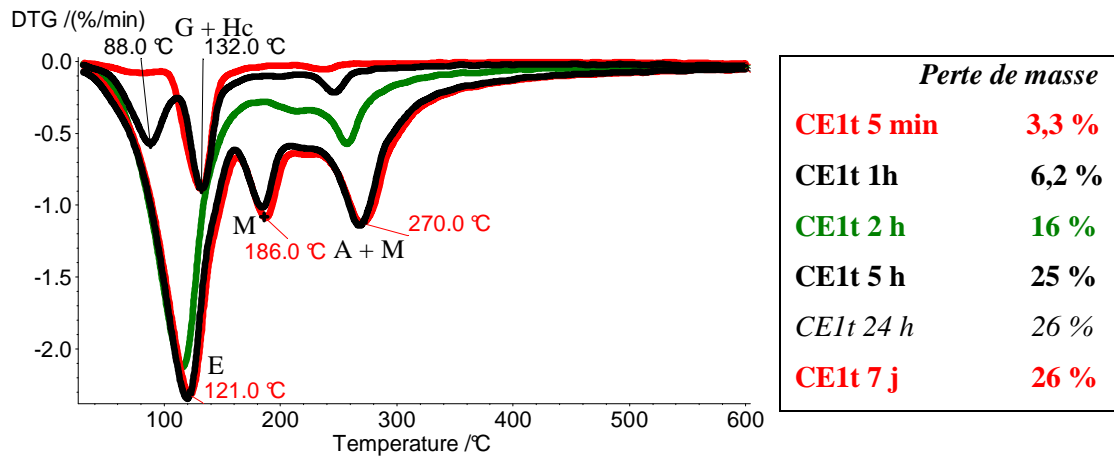


Figure 163 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE1t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.

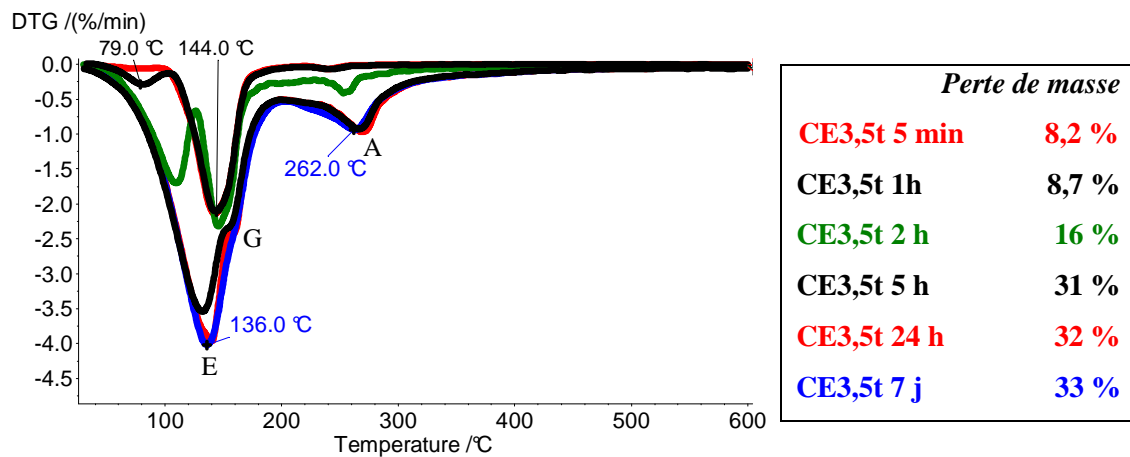


Figure 164 : Analyses thermogravimétriques de la pâte de ciment CE3,5t, effectuées après arrêt d'hydratation, entre 5 min et 7 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.

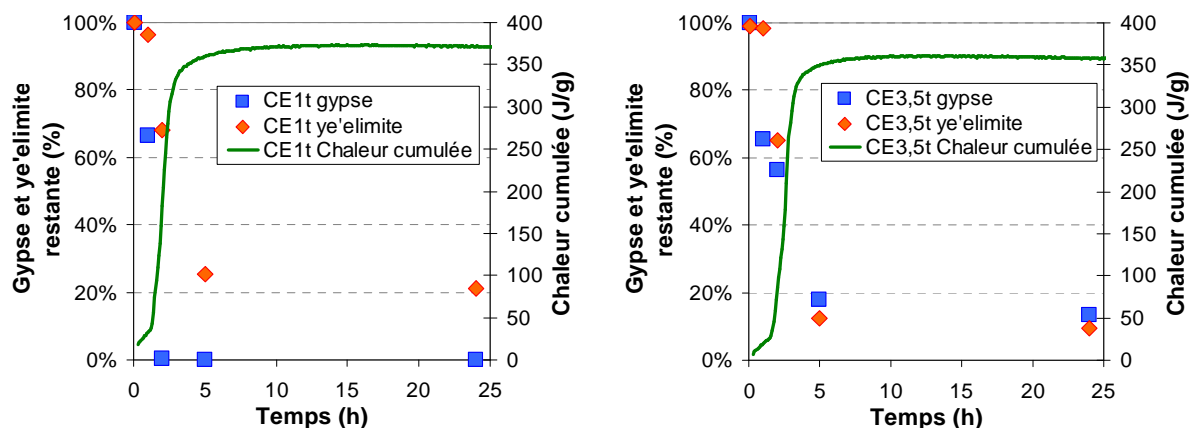


Figure 165 : Evolution de la proportion de ye'elimite, de gypse et de la chaleur cumulée mesurée en calorimétrie semi-adiabatique dans les pâtes de ciment CE1tet CE3,5t pendant les 25 premières heures de l'hydratation, 100 % correspond à la teneur en ye'elimite et en gypse à l'échéance de 5 min.

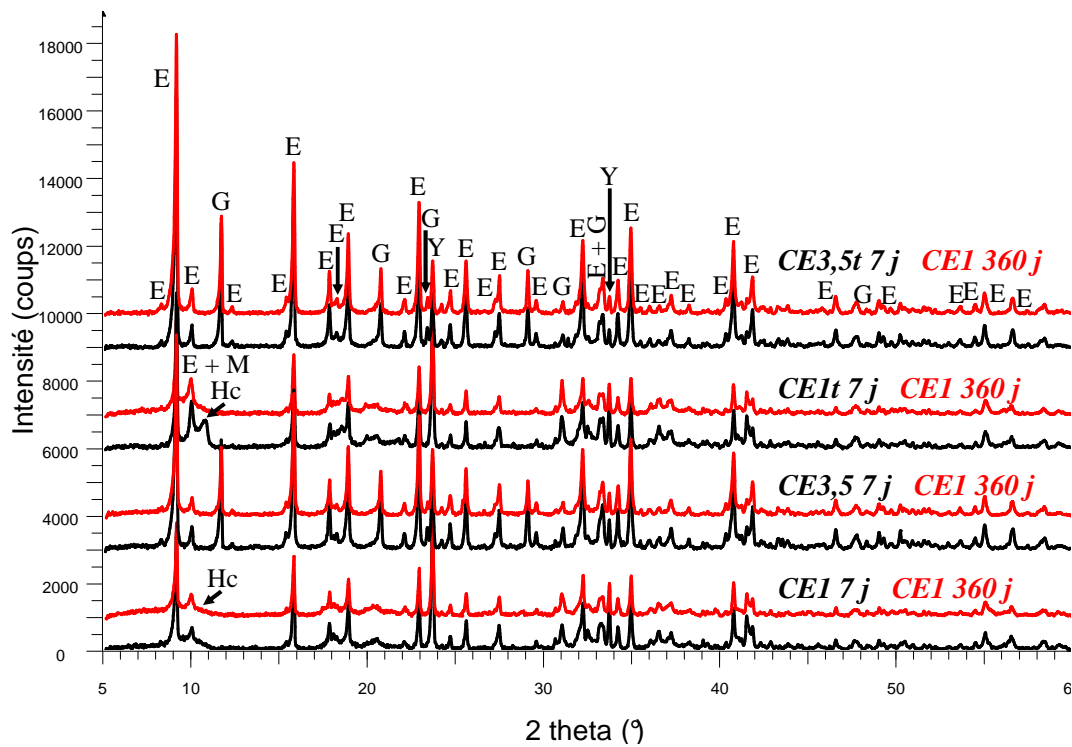
Evolution des pâtes avec gypse au-delà d'une semaine (Chap. III)

Figure 166 : Diffractogrammes des formulations CE1, CE3,5, CE1t et CE3,5t effectués après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.

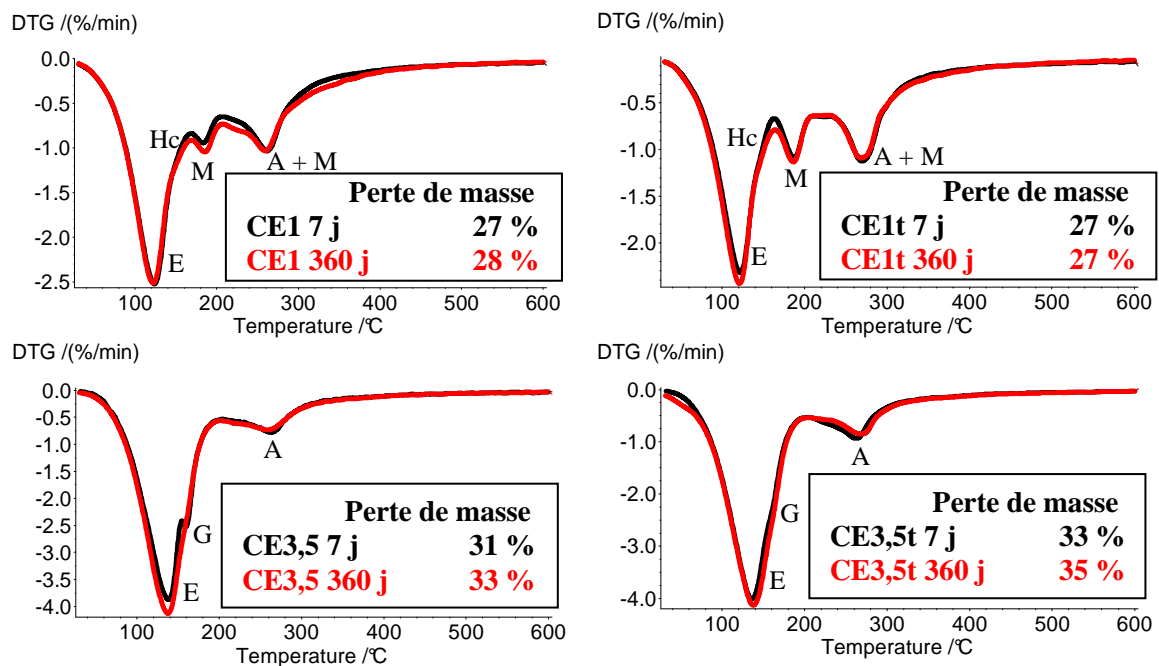


Figure 167 : Analyses thermogravimétriques des formulations CE1, CE3,5, CE1t et CE3,5t effectuées après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation ; les pertes de masse entre 30 et 600°C sont données dans la légende, conditions d'analyse en Annexe 1.

Variations dimensionnelles en l'absence de chlorure de zinc (Chap. III)

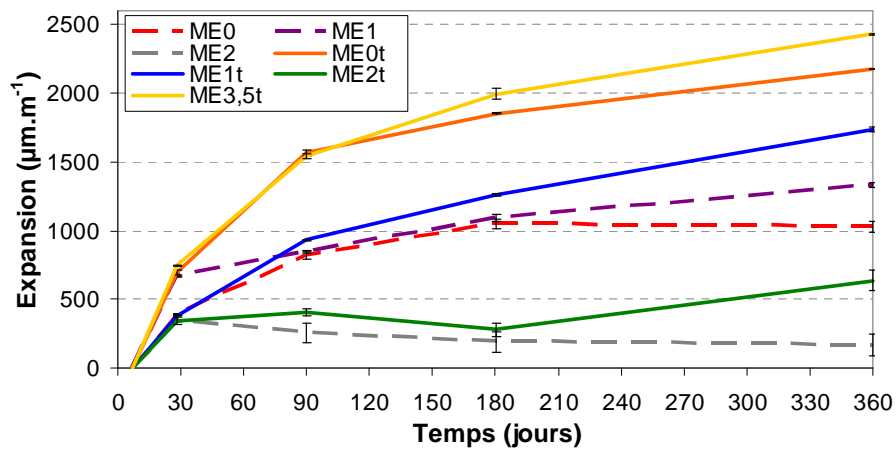


Figure 168 : Variations dimensionnelles mesurées manuellement (rétractomètre) des éprouvettes de mortiers conservées sous eau à 21 ± 2 °C.

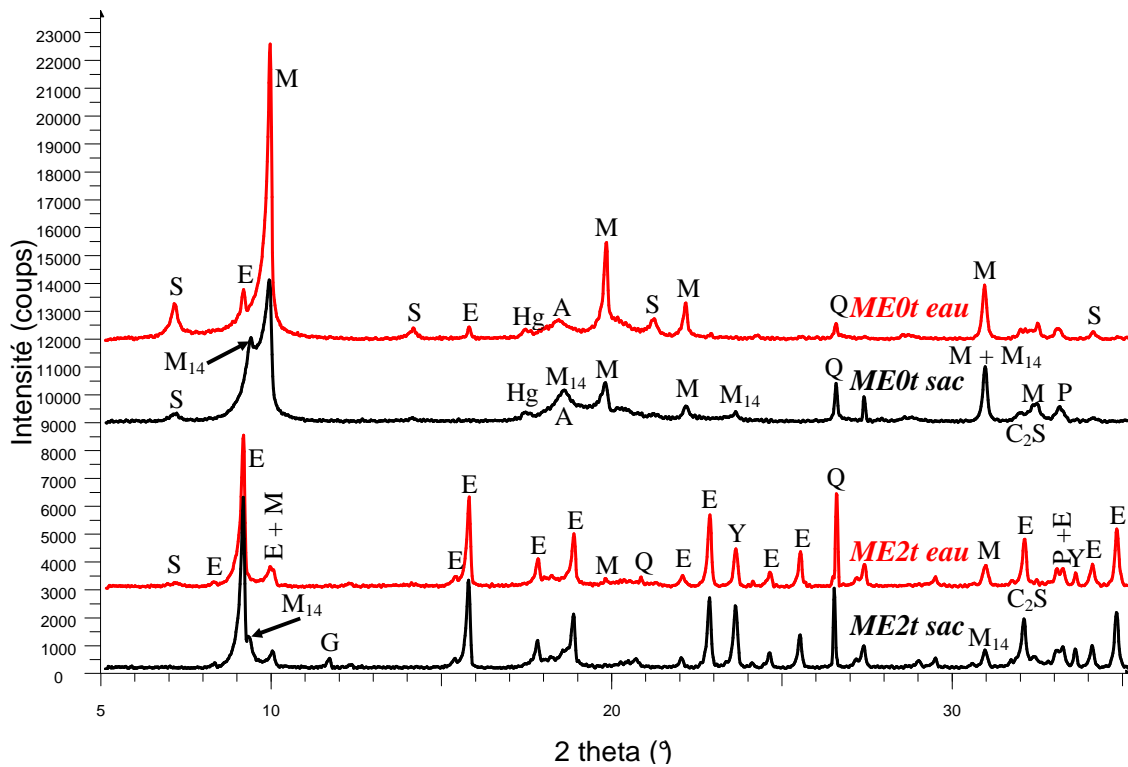


Figure 169 : Diffractogrammes partiels des mortiers ME0t et ME2t âgés de 1 an conservés sous eau et en sacs scellés.

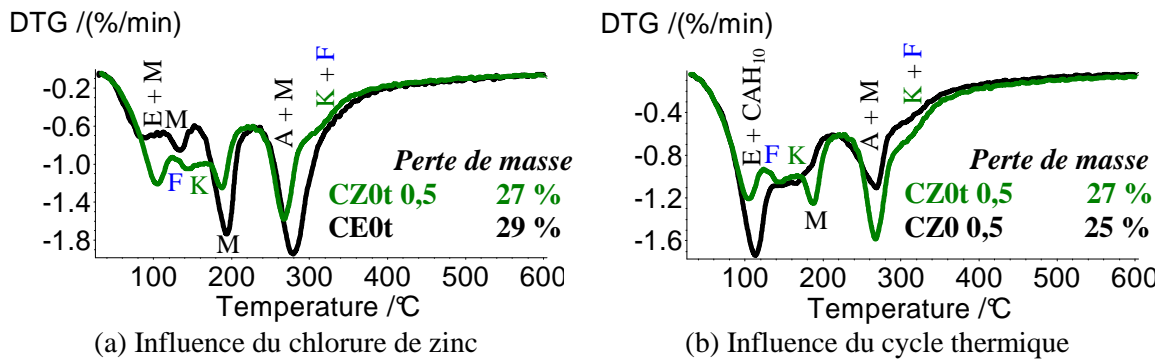
Thermogrammes comparatifs des pâtes avec chlorure de zinc (Chap. IV)

Figure 170 : (a) Comparaison entre CE0t et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ0t 0,5 à l'échéance de 7 j.

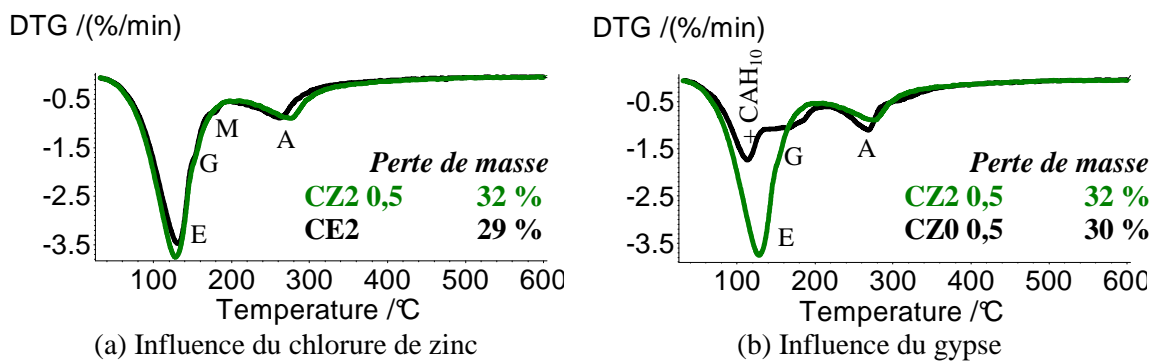


Figure 171 : (a) Comparaison entre CE2 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ0 0,5 et CZ2 0,5 à l'échéance de 7 j.

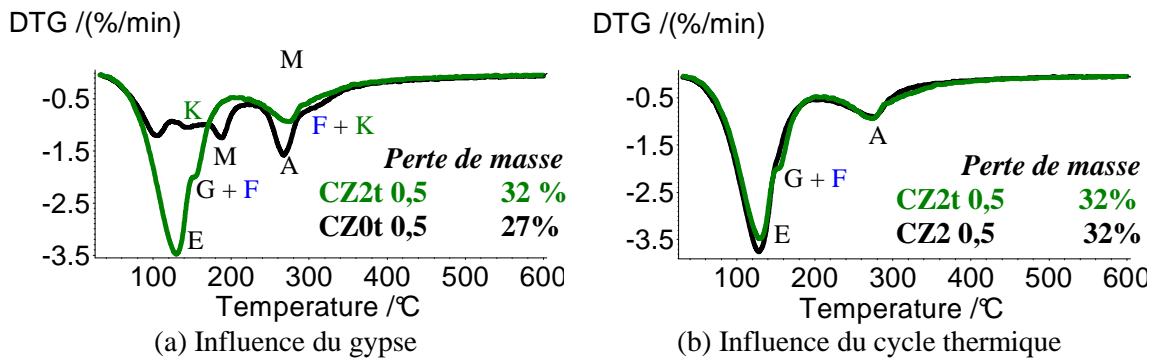


Figure 172 : (a) Comparaison entre CZ0t 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j, (b) Comparaison entre CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 à l'échéance de 7 j.

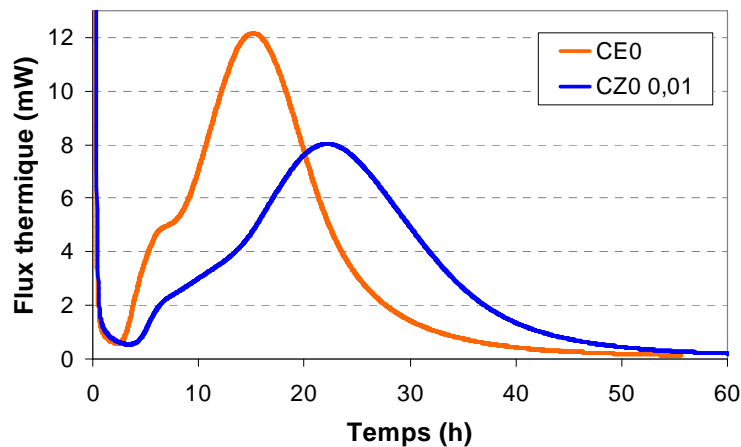
Influence de la concentration en chlorure de zinc sur la vitesse d'hydratation (Chap. IV)

Figure 173 : Courbes de flux thermiques enregistré par calorimétrie isotherme sur des pâtes sans gypse préparées avec des concentrations en chlorure de zinc de 0 et 0,01 mol/L.

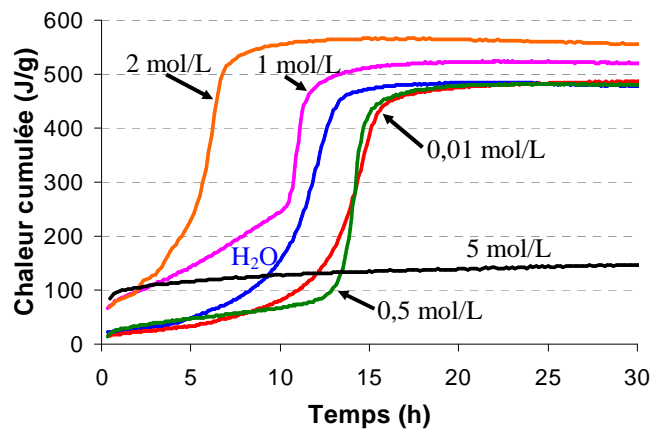


Figure 174 : Courbes de chaleur cumulée mesurées par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers sans gypse préparés avec des concentrations en chlorure de zinc allant de 0 à 5 mol/L.

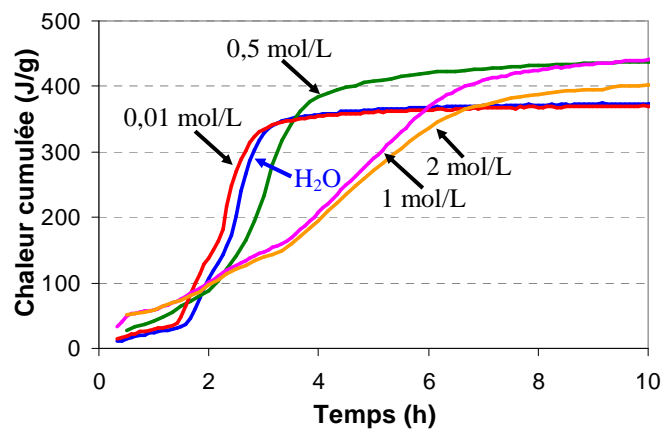


Figure 175 : Courbes de chaleur cumulée mesurées par calorimétrie semi-adiabatique de Langavant sur des mortiers avec gypse préparés avec des concentrations en chlorures de zinc allant de 0 à 5 mol/L.

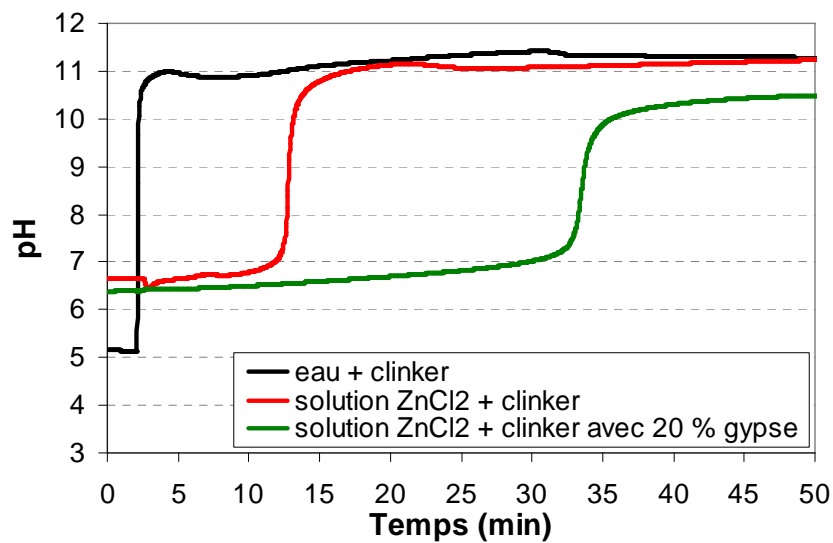
Evolution du pH de suspensions cimentaires à 25 °C (Chap. IV)

Figure 176 : Evolution du pH lors de l'ajout de clinker ou d'un mélange clinker + 20 % de gypse dans de l'eau pure et dans une solution à 0,0275 mol/L de chlorure de zinc, rapport E/C = 10, solution thermostatée à 25°C.

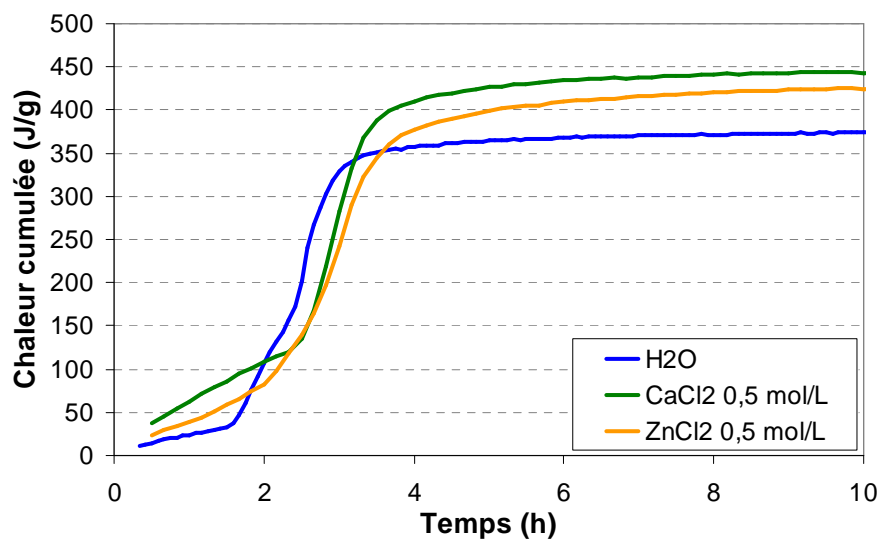
Effet de CaCl₂ sur l'hydratation d'un ciment contenant 20 % de gypse (Chap. IV)

Figure 177 : Effet de la présence de CaCl₂ et ZnCl₂ à 0,5 mol/L sur la vitesse d'hydratation d'un ciment sulfo-alumineux avec 20 % de gypse, la température des solutions est amenée à 20 ± 1 °C avant le gâchage.

Evolution des pâtes avec ZnCl₂ au-delà d'une semaine (Chap. IV)

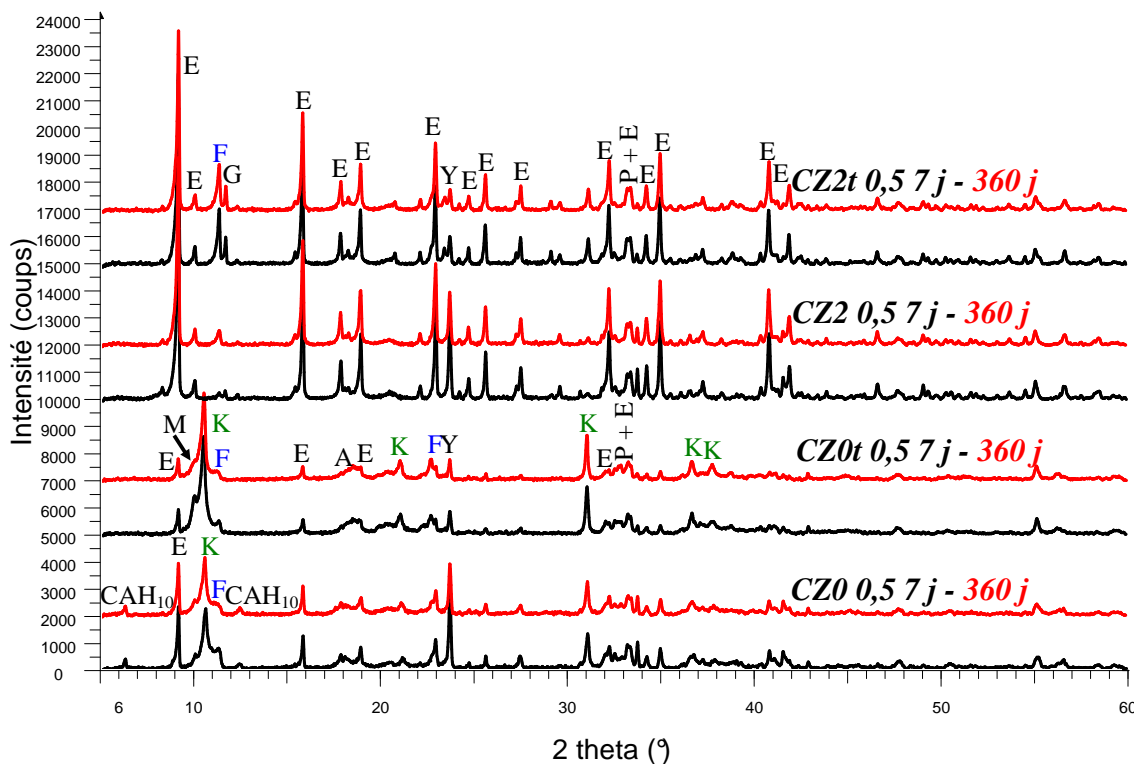


Figure 178 : Diffractogrammes des formulations avec ZnCl₂, avec ou sans gypse et cycle thermique, enregistrés après arrêt d'hydratation 7 et 360 j après le début de l'hydratation.

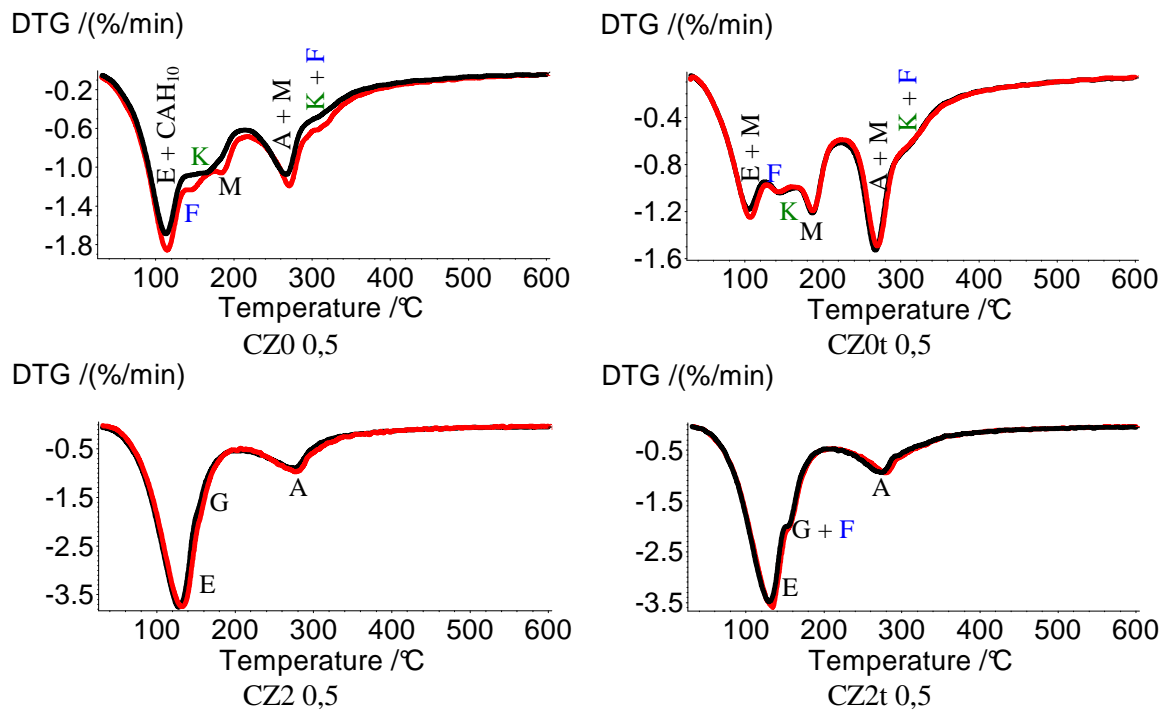


Figure 179 : Thermogrammes des pâtes de ciment CZ0 0,5, CZ0t 0,5, CZ2 0,5 et CZ2t 0,5 aux échéances de 7 et 360 j.

Variations dimensionnelles en présence de chlorure de zinc (Chap. IV)

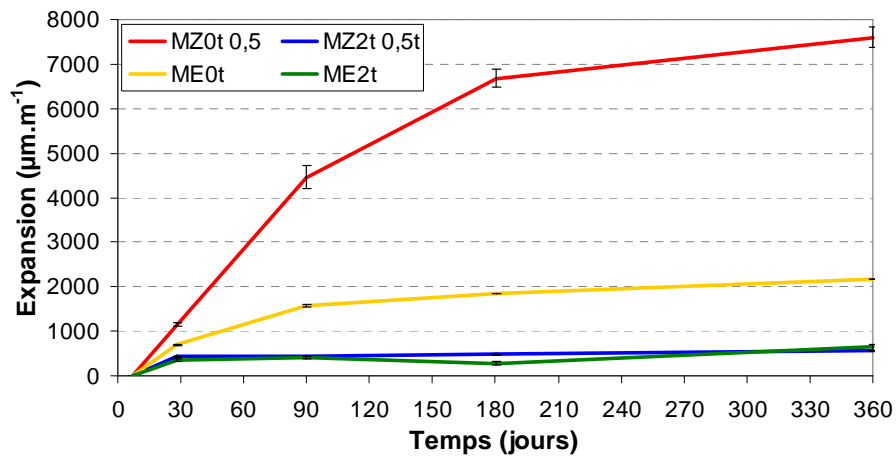


Figure 180 : Variations dimensionnelles mesurées manuellement (rétractomètre) des éprouvettes de mortiers conservées sous eau à 21 ± 2 °C.

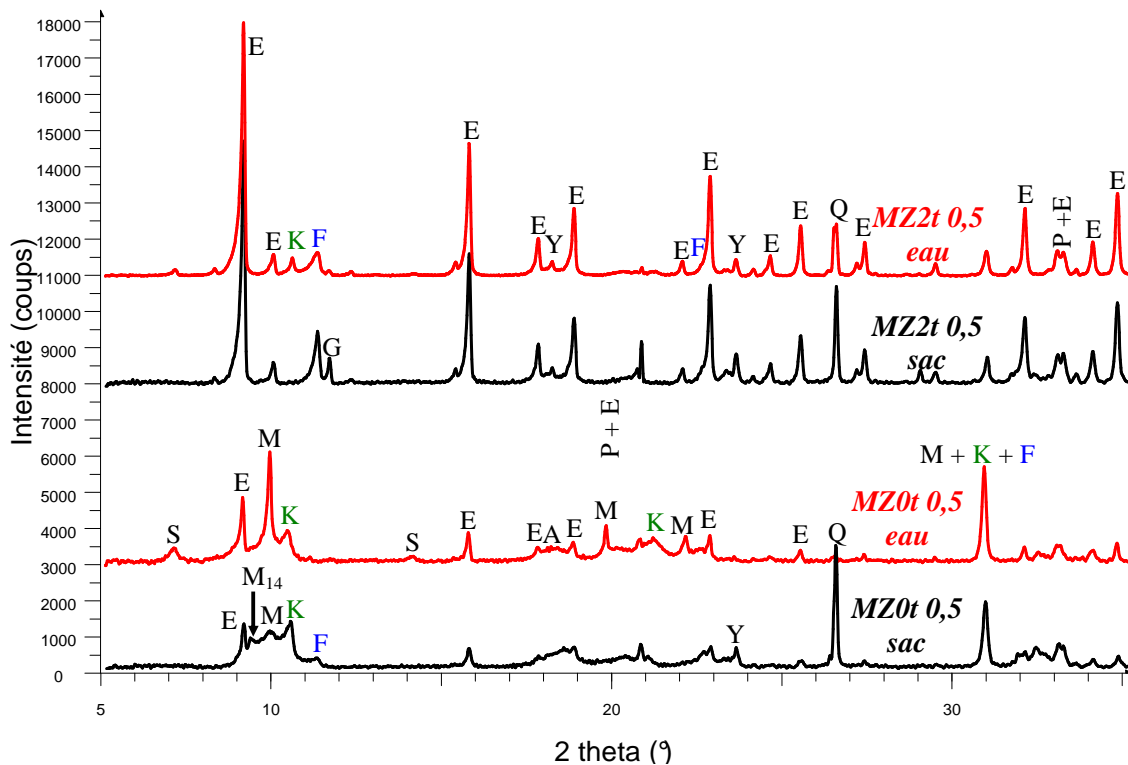


Figure 181 : Diffractogrammes partiels des mortiers MZ0t 0,5 et MZ2t 0,5 âgés de 1 an conservés sous eau et en sacs scellés.

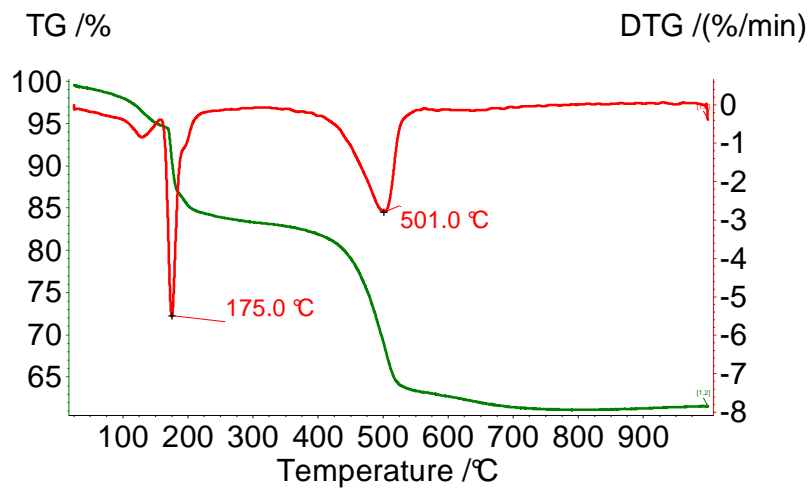
Thermogramme de la simonkolleite (Chap. IV)

Figure 182 : Thermogramme de la simonkolleite, condition d'analyse en Annexe B.

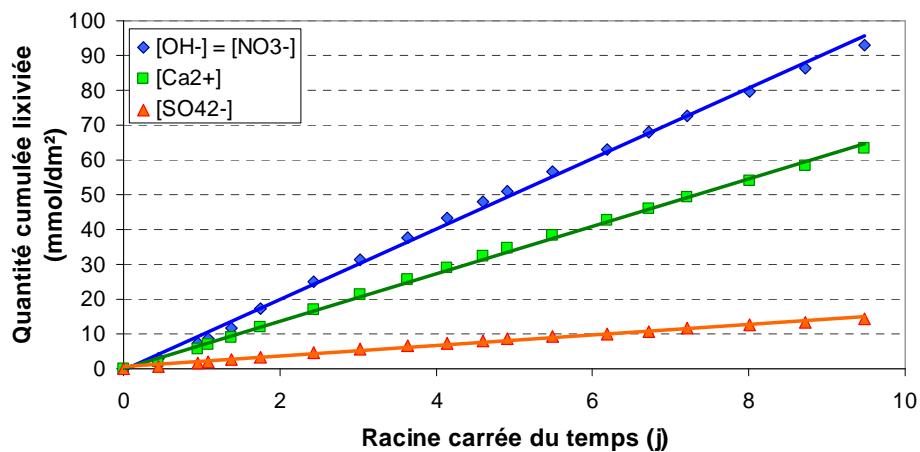
Nature des flux et caractérisation des solides lixiviés (Chap. V)

Figure 183 : Quantités d'ions hydroxyde, calcium et sulfates relâchés durant la lixiviation d'une pâte CE2t par de l'eau pure (pH 7, 20°C).

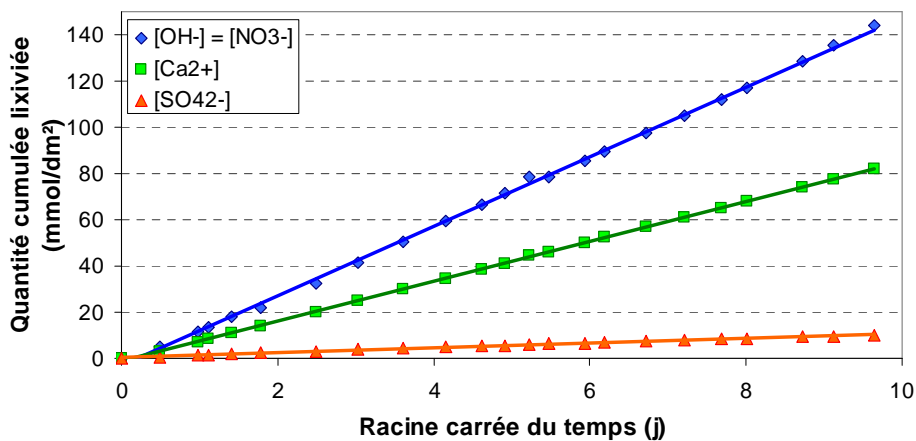


Figure 184 : Quantités d'ions hydroxyde, calcium et sulfates relâchés durant la lixiviation d'une pâte CE0t par de l'eau pure (pH 7, 20°C).

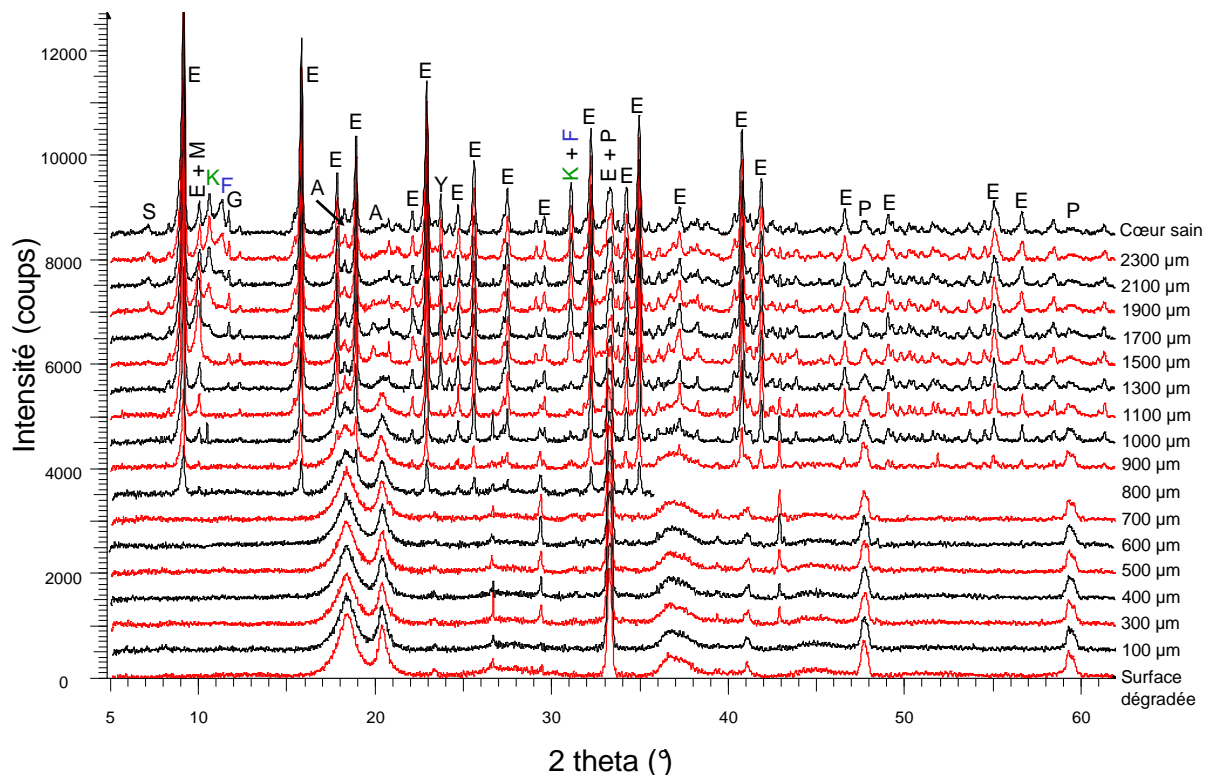


Figure 185 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de ciment CZ2t 0,5 lixiviée pendant 3 mois à pH 7 et 20 °C.

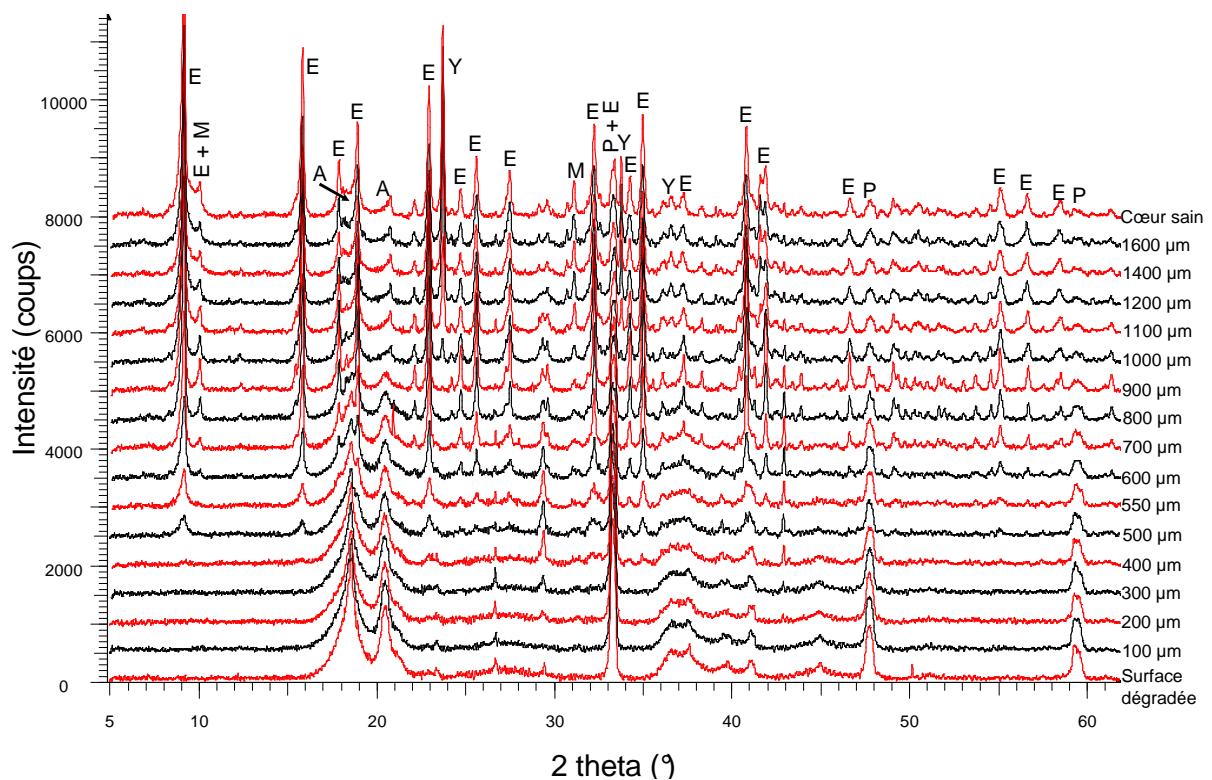


Figure 186 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de ciment CE2t lixiviée pendant 3 mois à pH 7 et 20 °C.

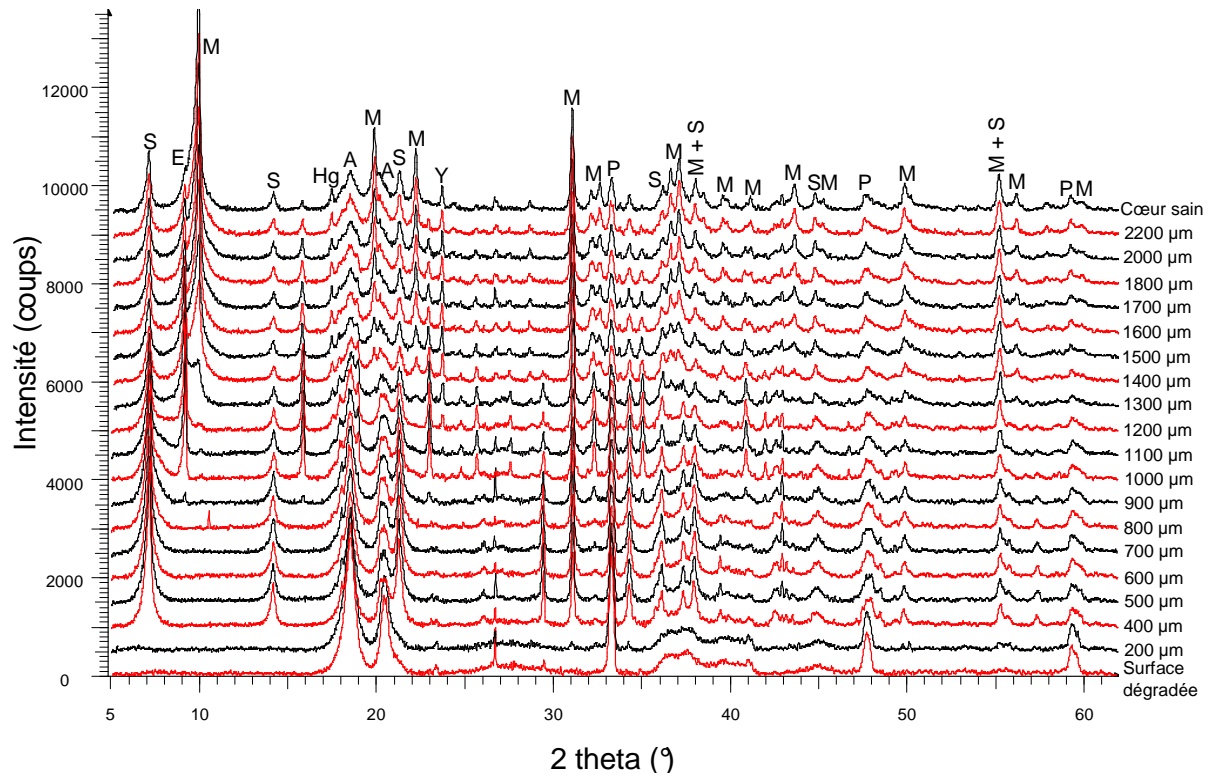


Figure 187 : Diffractogrammes de la zone dégradée de la pâte de ciment CE0t lixiviée pendant 3 mois à pH 7 et 20 °C.

ANNEXE B

Techniques de caractérisation

Diffraction des rayons X (DRX)

▪ *Matériel*

Les diffractogrammes sont réalisés sur un diffractomètre Siemens D8 doté d'un générateur de rayons X Kristalloflex K760A21 de puissance maximum de 3000 W et d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). Le détecteur est un Xcelerator. L'acquisition est réalisée sur une plage allant de $2\theta = 5^\circ$ à $2\theta = 60^\circ$ avec des pas de $0,017^\circ$ et un temps de mesure équivalent à 50 s par pas. Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel *Eva 12.0* (SOCABIM). Avant d'être exploités, ils font l'objet de trois prétraitements :

- la soustraction de la contribution de la raie $K_{\alpha 2}$ du cuivre,
- la soustraction du fond continu,
- un très léger lissage (smooth factor = 0,05).

▪ *Expérimentation*

Les diffractogrammes sont réalisés sur des échantillons préalablement broyés et tamisés de façon à ce que la taille des grains soit inférieure à $100 \mu\text{m}$.

Les principales raies de diffractions de la ye'elimitite ($2\theta = 23,68^\circ$ et $2\theta = 33,74^\circ$) et du gypse ($2\theta = 11,61^\circ$, $2\theta = 20,74^\circ$ et $2\theta = 29,11^\circ$) font l'objet d'une analyse semi-quantitative basée sur leurs surfaces (cas de la ye'elimitite) ou sur leurs intensités (cas du gypse). La fiabilité de cette méthode a été démontrée en analysant des mélanges {clinker + gypse} dont les teneurs en ye'elimitite et en gypse sont connues (Figure 188).

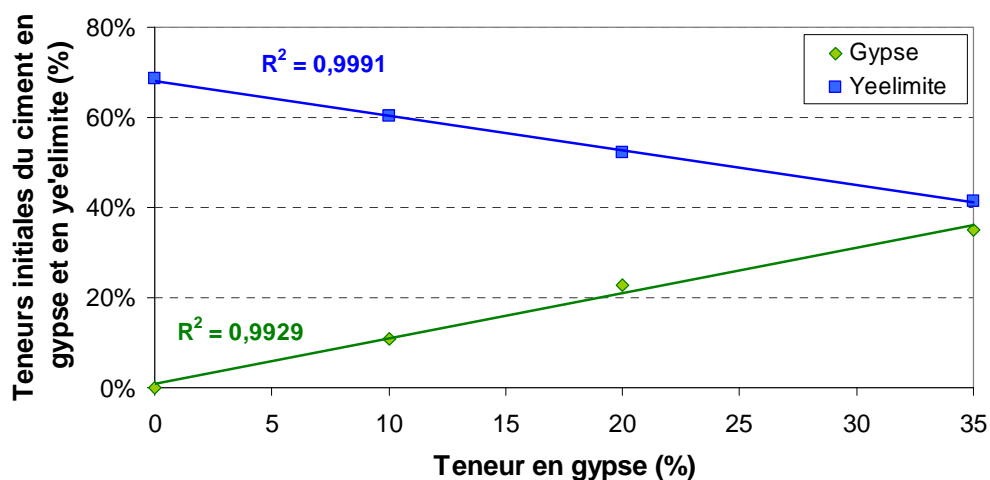


Figure 188 : Représentation des teneurs en ye'elimitite et en gypse de liants sulfo-alumineux avec 0, 10, 20 et 35 % de gypse, déterminée par DRX (sauf pour la valeur maximale de chaque série) en fonction de leur teneur en gypse.

Thermogravimétrie (ATG)

▪ *Matériel*

Les thermogrammes sont réalisés sur un appareil Netzsch STA 409 en mode ATG/DSC. Le programme de température comporte trois segments : une isotherme de 5 min à 30 °C, une montée de 10 K/min entre 30 et 1000 °C et une isotherme de 5 min à 1000 °C. Le four est sous balayage d'azote. Les creusets sont en alumine.

▪ *Expérimentation*

Les thermogrammes sont réalisés sur des échantillons préalablement broyés et tamisés de façon à ce que la taille des grains soit inférieure à 100 µm.

La prise d'échantillon est de 50 ± 2 mg et le creuset de référence contient 50 mg d'alumine. Les pertes de masse des principaux hydrates cimentaires présents dans les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux sont indiquées dans le Tableau 44. D'autre part, la Figure 189 et la Figure 190 représentent respectivement les thermogrammes de l'ettringite et du monosulfoaluminate de calcium hydraté.

| | <i>Début (°C)</i> | <i>Perte(s) de masse principale(s) (°C)</i> | <i>Zone de perte de masse maximale (°C)</i> | <i>Fin (°C)</i> |
|---|-----------------------|---|---|---------------------|
| C₃A.3CŠ.H₃₂ | 40-50 | 127 | 95-160 | ≈ 220 |
| CAH₁₀^(1,2) | 37 | 110-170 | / | ≈ 280 |
| C₃A.CŠ.H₁₂ | 30-40 | 85, 129, 192, 292 | 170-210 | ≈ 300 |
| C₃A.½ CŠ.½CH.H₁₀⁽³⁾ | ≈ 40 | ≈ 100, 190, 300 | ≈ 270-330 | ≈ 400 |
| C₃A.½CČ.½CH.H₁₁⁽⁴⁾ | 20 | 120 | 105-120 | 460 |
| C₂ASH₈⁽⁵⁾ | / | 131, 181, 226 | / | / |
| C₃ASH₄^(6,7) | / | 292 (220-320) | / | / |
| C₃A.½ CŠ.½CCL₂.H₁₀ | 30 | 72, 128, 168, 313 | 90-190 | ≈ 380 |
| C₃A.CCL₂.H₁₀ | 30-40 | 142, 333 | 100-180 et 290-370 | ≈ 430 |
| AH₃ gel⁽¹⁾ | / | 90-120 | / | / |
| AH₃ | ≈ 190 | 255 | 233-277 | ≈ 310 |
| C-S-H^(6,7) | / | 100-150 | / | / |

Tableau 44 : Pertes de masses des principales phases présentes dans les matériaux à base de ciment sulfo-alumineux, sauf indication contraire ces données ont été déterminées expérimentalement au cours de cette thèse à partir de phases pures dans les mêmes conditions d'analyses que les pâtes de ciment; (1) *Ukrainczyk* 2007, (2) *Guirado* 1998, (3) *Wenda* 1984, (4) *Pöllmann* 1984 (5) *Fleischer* 1977, (6) *Saika* 2006, (7) *Rojas* 2006.

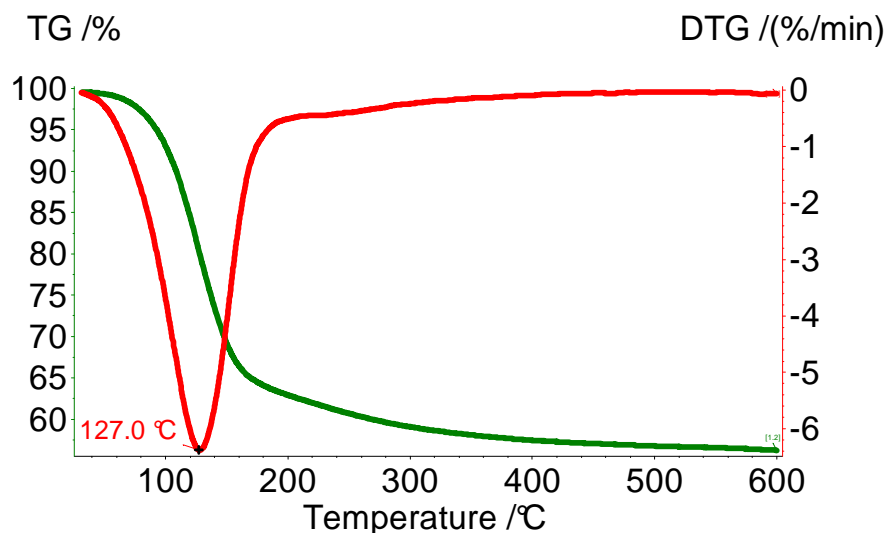


Figure 189 : Thermogramme de l'ettringite pure

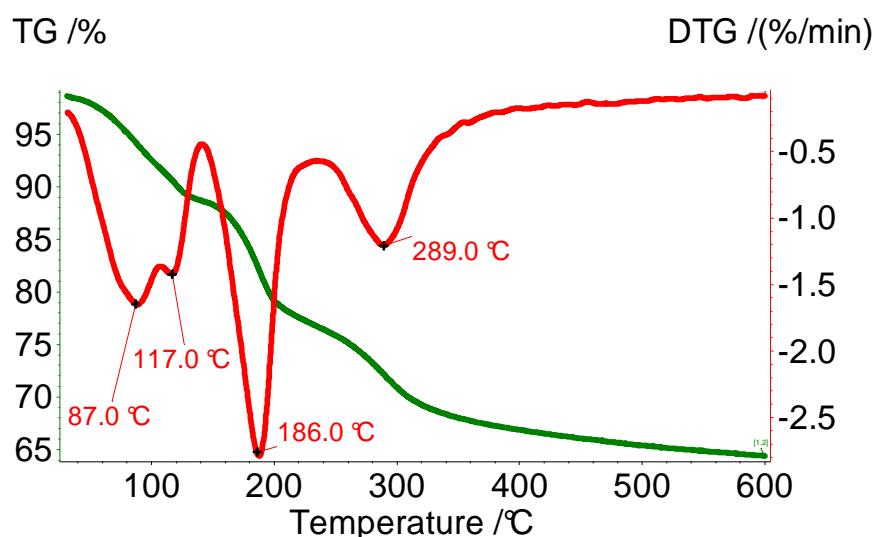


Figure 190 : Thermogramme du monosulfoaluminate de calcium hydraté quasi-pur (une petite quantité d'ettringite est présente).

- Fleischer, M. and Jambor, J. New mineral names, *American Mineralogist*, Vol. 62, 1977, pp. 395-397.
- Guirado, F., Gali, S. and Chinchon, J. S. Thermal decomposition of hydrated alumina cement CAH_{10} , *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 3, 1998, pp. 381-390.
- Pöllmann, H. Die Kristallchemie der Neubildungen bei Einwirkung von Schadstoffen auf hydraulische Bindemittel, Doktorgrades, Friedrich-Alexander Universität, 1984.
- Rojas, M. F. Study of hydrated phases present in a MK-lime system cured at 60 degrees C and 60 months of reaction, *Cement and Concrete Research*, Vol. 36, No. 5, 2006, pp. 827-831.
- Saika, N., Kato, S. and Kojima, T. Thermogravimetric investigation on the chloride binding behaviour of MK-lime paste, *Thermochimica Acta*, Vol. 444, 2006, pp. 16-25.
- Ukrainczyk, N., Matusinovic, T., Kurajica, S., Zimmermann, B. and Sipusic, J. Dehydration of a layered double hydroxide - C_2AH_8 , *Thermochimica Acta*, Vol. 464, No. 1-2, 2007, pp. 7-15.
- Wenda, R. Untersuchungen zur Kristallchemie der Hydrationsprodukte borathaltiger Zemente, Doktorgrades, Friedrich-Alexander Universität, 1984.

Microscopie électronique

▪ *Microscopie électronique à balayage (MEB)*

Plusieurs instruments ont été utilisés :

- *un JEOL JSM-5910 LV*, au LERM (Laboratoire d'Etude et de Recherche sur les Matériaux), pour les observations des pâtes sans $ZnCl_2$, des mortiers et du clinker,
- *un Hitachi S4300 SE/M*, au Département Génie Civil et Environnemental de l'Ecole des Mines de Douai, pour les observations des pâtes avec $ZnCl_2$,
- *un Philips XL PW6631/01*, au CEA Marcoule, pour l'observation du clinker et des observations complémentaires.

▪ *STEM (scanning transmission electron microscope) in MEB et Microscopie à transmission haute résolution (MET)*

Les microscopes utilisés appartiennent au CLYM (Centre Lyonnais de Microscopie Electronique). Il s'agit d'un MEB Fei XL 30 ESEM FEG et d'un MET Jeol 2010 FEG. Ces appareils ont été utilisés pour déterminer la localisation du zinc.

Calorimétrie semi-adiabatique de Langavant

▪ *Principe*

Cette technique permet de mesurer l'évolution de la température d'un échantillon de mortier frais placé dans un calorimètre vis-à-vis de la température prise au même moment au sein d'un échantillon inerte placé dans un calorimètre de référence (cette technique est décrite en détail dans la norme EN 196-9). Les données obtenues sont les suivantes :

- la température de l'échantillon au cours du temps,
- son échauffement,
- la chaleur cumulée (calculée à partir de l'échauffement),
- le flux de chaleur (obtenu en dérivant la chaleur cumulée), qui correspond à la somme des produits des vitesses des réactions par leur enthalpie de réaction.

▪ *Expérimentation*

Les calorimétries sont réalisées sur des masses de 1575 g de mortier fraîchement préparé placées dans des boîtes à mortier dont les couvercles sont équipés d'un doigt de gant en cuivre. Ces boîtes sont ensuite elles-mêmes placées dans des calorimètres. La température au cœur du mortier est mesurée grâce un thermocouple placé dans le doigt de gant préalablement rempli d'huile afin d'améliorer la conductivité thermique. Ces essais sont effectués en utilisant toujours le même calorimètre afin d'améliorer leur reproductibilité.

Microcalorimétrie isotherme (25 °C)

Cette technique permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre un échantillon de pâte de ciment en cours d'hydratation et un échantillon inerte, de masse identique, constitué d'une pâte de ciment âgée de plus de six mois. Les essais sont réalisés sur quelques grammes de pâte introduits dans un tube en verre juste après le gâchage. Ce tube est lui-même placé dans une capsule métallique hermétiquement fermée et l'ensemble est introduit dans l'appareil. Le calorimètre utilisé est un SETARAM type C80. La température de l'isotherme est fixée à 25 °C et la durée de mesure varie entre 100 et 200 h.

Mesure de couple sur pâte de ciment

Le couple, ou moment de rotation (exprimée en N.cm), est mesuré à l'aide d'un système IKA Viscoklick VK 250. Une tige à palette de 70 mm de diamètre (avec un axe de 8 mm de diamètre) est entraînée à une vitesse constante de 100 tr/min par un agitateur-malaxeur de laboratoire IKA Eurostar power control-visc P7. Le couple est mesuré sur un volume de 800 mL de pâte de ciment de placé dans un bécher en plastique de 1 L. Le couple dans l'air est fixé à 0 et constitue la valeur de référence.

Résistance en compression

Les résistances en compression sont mesurées sur des éprouvettes de mortier 4 x 4 x 16 cm³ à l'aide d'une presse hydraulique 3R telle que décrite dans la norme EN 196-1. Les éprouvettes subissent d'abord un test de flexion trois points (surface de contact 4,3 cm², vitesse de montée en charge de 3 kN/min) qui casse les éprouvettes en deux parties. Chaque morceau subit ensuite un test de compression (surface de contact de 4 cm², vitesse de montée en charge de 2,4 kN/s). Six mesures de résistance en compression sont réalisées à chaque échéance et pour chaque formulation, sur des séries de trois éprouvettes identiques.

Variations dimensionnelles et pondérales

Les mesures se font sur des séries de six éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ de mortier équipées de plots métalliques, dont la moitié est conservée sous eau.

Les variations de masse sont suivies à l'aide d'une balance de laboratoire précise au centième de gramme et les variations de longueur sont mesurées de deux façons :

- *manuellement, à échéances fixes*, à l'aide d'un comparateur dont le zéro est défini par une tige métallique de 160 mm ; sont concernées les éprouvettes conservées en sac scellés et deux tiers des éprouvettes conservées sous eau,
- *en continu, à l'aide d'un système automatisé*, sur le reste des éprouvettes conservées sous eau ; une éprouvette de chaque formulation est placée dans une cellule de 800 mL équipée d'un capteur de déplacement longitudinal relié à une carte d'acquisition pilotée à l'aide d'une application Labview. Les acquisitions sont réalisées à une fréquence de 30 min.

Porosité à l'eau

Il s'agit de déterminer la porosité totale accessible à l'eau d'un matériau. Le diamètre minimum d'un pore détectable par cette technique est de 0,5 nm.

▪ ***Principe***

La méthode consiste à faire dégazer sous vide un échantillon du matériau puis à l'immerger dans l'eau pendant un temps suffisamment long pour assurer l'imbibition totale du réseau poreux. L'échantillon est ensuite pesé dans l'eau (pesée hydrostatique), puis dans l'air alors qu'il est encore imbibé d'eau. Une dernière pesée, après un séchage à 60 °C à l'étuve, permet de déterminer la masse sèche. La porosité totale accessible à l'eau du matériau est alors obtenue à partir de la formule suivante :

$$\phi_t = \frac{m_{saturée} - m_{sèche}}{m_{saturée} - m_{eau}} \times 100$$

ϕ_t : la porosité totale (%),

m_{eau} : la masse mesurée dans l'eau de l'échantillon saturé (g),

$m_{saturée}$: la masse mesurée dans l'air de l'échantillon saturé (g),

$m_{sèche}$: la masse mesurée dans l'air de l'échantillon à l'état sec (g).

▪ ***Limitations***

Pour assurer la représentativité des résultats obtenus, la taille recommandée de l'échantillon à tester est d'au minimum trois fois le diamètre du plus gros granulat. Plus l'échantillon possède un volume important et plus les résultats sont représentatifs. Par contre, une taille plus grande implique une augmentation du temps nécessaire à une imbibition totale ainsi qu'à la durée de séchage.

Le séchage de l'échantillon à 105 °C peut causer des altérations dans la microstructure du matériau, notamment liées à la perte de l'eau non évaporable dans la structure des hydrates. La porosité mesurée est dans ce cas surestimée. C'est notamment le cas des pâtes et des mortiers riche en ettringite. La température de séchage a donc été fixée à 60°C pour limiter la dégradation de cette phase.

▪ *Expérimentation*

Les mesures de porosité sur mortier sont réalisées sur des éprouvettes 4 x 4 x 16 cm³ préalablement cassées en trois morceaux de tailles voisines. Ces derniers sont placés dans une enceinte sous vide (80 mbar) pendant une journée puis sous eau pendant encore trois jours. A l'issue de cette préparation, les masses m_{eau} et $m_{saturée}$ sont mesurées et l'échantillon est placé dans une étuve à 60 °C. La valeur $m_{sèche}$ est mesurée dès que la masse de l'échantillon sec se stabilise.

Extraction de solution interstitielle

L'extraction de la solution interstitielle contenue dans les pores des pâtes de ciment est effectuée par enfoncement d'un piston sur le matériau cimentaire (≈ 250 g) à l'aide d'une presse d'une force maximale de 3000 kN (WALTER BAI 102/3000 – HK4).

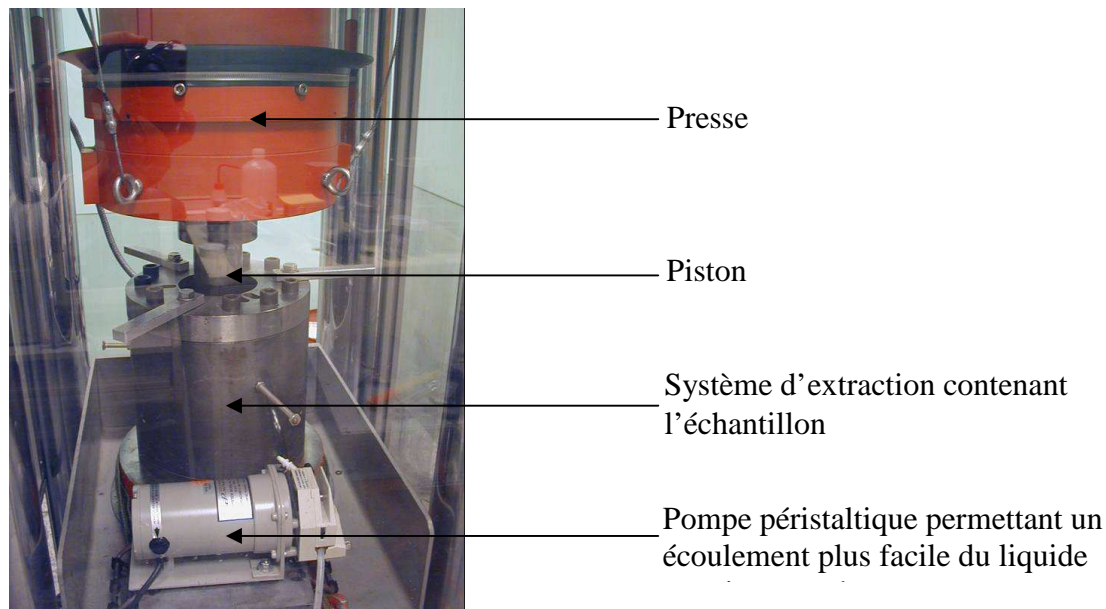


Figure 191 : Outil de compression et dispositif expérimental pour l'extraction de solutions interstitielles.

ANNEXE C

Base de données thermodynamiques

Il s'agit de la base de données des constantes thermodynamiques des phases cimentaires et des composés contenant du zinc et du chlore utilisés pour les calculs effectués avec les codes CHESS et HYTEC.

Les C-S-H cristallisés ne sont pas présents.

3-1-15 (3CaO.CaCl₂.15H₂O)

composition = -6 H[+], 4 Ca[2+], 2 Cl[-], 18 H₂O

logK = -70.23(25)

vol.weight = 2075 kg/m³

Al(OH)₃(am)

composition = 1 H[+], 1 AlO₂[-], 1 H₂O

logK = 14.62(25)

vol.weight = 1909.67 kg/m³

Anhydrite

composition = 1 Ca[2+], 1 SO₄[2-]

logK = 4.1043(0), 4.3064(25), 4.7587(60), 5.3851(100), 6.2741(150),

7.2829(200), 8.4644(250), 9.9598(300)

vol.weight = 2963.47 kg/m³

Arcanite

composition = 1 SO₄[2-], 2 K[+]

logK = 2.2728(0), 1.8008(25), 1.4693(60), 1.3647(100), 1.5084(150), 1.8958(200),

2.5328(250), 3.5264(300)

vol.weight = 2660.46 kg/m³

C₂AH₈

composition = 2 Ca[2+], 2 AlO₂[-], -2 H[+], 9 H₂O

logK = -14.198(25)

vol.weight = 1947.17 kg/m³

C₄AH₁₃

composition = 4 Ca[2+], 2 AlO₂[-], -6 H[+], 16 H₂O

logK = -58.528(25)

vol.weight = 2045.77 kg/m³

CAH₁₀

composition = 1 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 10 H₂O

logK = 7.662(25)

vol.weight = 1743.51 kg/m³

C₃AH₆

composition = 3 Ca[2+], 2 AlO₂[-], -4 H[+], 8 H₂O

logK = -33.389(25)
vol.weight = 2522.13 kg/m³

HGSiLow *exclu pour les calcul avec JCHESS*

composition = 3 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 0.3 SiO₂(aq), -4 H[+], 7.4 H₂O
logK = -30.88(25)
vol.weight = 2722.13 kg/m³

HGSiHigh

composition = 3 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 0.8 SiO₂(aq), -4 H[+], 6.4 H₂O
logK = -27.456(25)
vol.weight = 2822.13 kg/m³

C-S-H(I) (C1.1SH3.9)

composition = -2.2 H[+], 1.1 Ca[2+], 1 SiO₂(aq), 5 H₂O
logK = -17.91(25)
vol.weight = 2120 kg/m³

C-S-H(II) (C1.8SH5.2)

composition = -3.6 H[+], 1.8 Ca[2+], 1 SiO₂(aq), 7 H₂O
logK = -33.85(25)
vol.weight = 2220 kg/m³

SiO₂(am)

composition = 1 SiO₂(aq)
logK = 2.78(20)
vol.weight = 2071.87 kg/m³

Calcite

composition = -1 H[+], 1 Ca[2+], 1 HCO₃[-]
logK = -2.2257(0), -2.0268(25), -1.333(60), -0.7743(100), -0.0999(150),
0.5838(200), 1.3262(250), 2.2154(300)
vol.weight = 2709.89 kg/m³

Ettringite

composition = 6 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 3 SO₄[2-], -4 H[+], 34 H₂O
logK = -10.052(25)
vol.weight = 1775.47 kg/m³

Thaumasite (CaSiO₃.CaSO₄.CaCO₃.15H₂O)

composition = 3 Ca[2+], 1 SiO₂(aq), 1 SO₄[2-], 1 HCO₃[-], -3 H[+], 16 H₂O
logK = -9.362(25)
vol.weight = 1775.47 kg/m³

C₂ASH₈ (Gehlenite)

composition = 2 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 1 SiO₂(aq), -2 H[+], 9 H₂O
logK = -3.9(25)
vol.weight = 1936.90 kg/m³

Gibbsite *valeur de logK (15.5 initialement) modifiée*

composition = 1 H[+], 1 AlO₂[-], 1 H₂O
logK = 14.3(25)
vol.weight = 2440.97 kg/m³

Gypsum

composition = 1 Ca[2+], 1 SO₄[2-], 2 H₂O
logK = 4.5331(0), 4.526(25), 4.55(60), 4.9035(100), 5.4299(150), 6.1266(200),
7.0386(250), 8.3003(300)
vol.weight = 2305.16 kg/m³

Hemicarbo

composition = -5.5 H[+], 4 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 0.5 HCO₃[-], 13 H₂O
logK = -45.434(25)
vol.weight = 1979.02 kg/m³

Kuzelsalt *valeur de logK (26.64 initialement) modifiée*

composition = -4 H[+], 4 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 1 Cl[-], 0.5 SO₄[2-], 12 H₂O
logK = -26.31(25)
vol.weight = 2114 kg/m³

MonoCarbo {

composition = -5 H[+], 4 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 1 HCO₃[-], 14 H₂O
logK = -34.979(25)
vol.weight = 2169.89 kg/m³

Monochloro (Friedel's salt)

composition = -4 H[+], 4 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 2 Cl[-], 12 H₂O
logK = -27.11(25)
vol.weight = 2075 kg/m³

MonoSulfo *valeur de logK (26.15 initialement) modifiée*

composition = 4 Ca[2+], 2 AlO₂[-], 1 SO₄[2-], -4 H[+], 14 H₂O
logK = -25.55(25)
vol.weight = 2014.82 kg/m³

Portlandite

composition = -2 H[+], 1 Ca[2+], 2 H₂O
logK = -24.6242(0), -23.15(20), -22.922(25), -21.78(40), -20.66(60), -18.0608(100),
-15.9702(150), -14.3128(200), -12.9403(250), -11.7465(300)
vol.weight = 2241.43 kg/m³

CaZn₂(OH)₆

composition = -6 H[+], 1 Ca[2+], 2 Zn[2+], 6 H₂O
logK = -44.56(25)
vol.weight = 3000 kg/m³

Zn₂(OH)₃Cl

composition = -3 H[+], 1 Cl[-], 2 Zn[2+], 3 H₂O
logK = -15.2921(25)
vol.weight = 3000 kg/m³

Zn₅(OH)₈Cl₂composition = -8 H[+], 5 Zn[2+], 8 H₂O, 2 Cl[-]

logK = -38.5000(25)

vol.weight = 3000 kg/m³**ZnCl₂**

composition = 1 Zn[2+], 2 Cl[-]

logK = -8.1855(0), -7.088(25), -5.6767(60), -4.2422(100), -2.6316(150),

-1.1175(200),

vol.weight = 3000 kg/m³**Smithsonite**composition = -1 H[+], 1 HCO₃[-], 1 Zn[2+]

logK = -0.9188(0), -0.4633(25), 0.1387(60), 0.7669(100), 1.4982(150), 2.2197(200),

2.9912(250), 3.9058(300)

vol.weight = 4434.98 kg/m³**ZnCO₃.H₂O**composition = -1 H[+], 1 H₂O, 1 HCO₃[-], 1 Zn[2+]

logK = -0.1398(25)

vol.weight = 3000 kg/m³**Hydrozincite**composition = -8 H[+], 2 HCO₃[-], 5 Zn[2+], 6 H₂O

logK = -30.3076(25)

vol.weight = 3000 kg/m³**Zincite**composition = -2 H[+], 1 H₂O, 1 Zn[2+]

logK = -12.6318(0), -11.2087(25), -9.5783(60), -8.0991(100), -6.644(150),

-5.4773(200), -4.4901(250), -3.6027(300)

vol.weight = 5676.48 kg/m³**Zn(OH)₂(beta)**composition = -2 H[+], 1 Zn[2+], 2 H₂O

logK = -13.2926(0), -11.9341(25), -10.4429(60), -9.1703(100), -8.0142(150),

-7.1696(200)

vol.weight = 3000 kg/m³**Zn(OH)₂(epsilon)**composition = -2 H[+], 1 Zn[2+], 2 H₂O

logK = -12.9981(0), -11.6625(25), -10.1977(60), -8.9491(100), -7.8167(150),

-6.9907(200)

vol.weight = 3000 kg/m³**Zn(OH)₂(gamma)**composition = -2 H[+], 1 Zn[2+], 2 H₂O

logK = -11.8832(25)

vol.weight = 3000 kg/m³

ZnSO₄·6H₂Ocomposition = 1 SO₄[2-], 1 Zn[2+], 6 H₂O

logK = 1.6523(0), 1.6846(25), 1.6373(60), 1.451(100), 1.1215(150), 0.7985(200),

vol.weight = 3000 kg/m³**ZnSO₄·7H₂O**composition = 1 SO₄[2-], 1 Zn[2+], 7 H₂O

logK = 2.0515(0), 1.8683(25), 1.5324(60), 1.0351(100), 0.3442(150), -0.313(200),

vol.weight = 3000 kg/m³**ZnSO₄**composition = 1 SO₄[2-], 1 Zn[2+]

logK = -4.7581(0), -3.5452(25), -1.9895(60), -0.4276(100), 1.2956(150),

2.8862(200),

vol.weight = 3000 kg/m³**Zn₂SO₄(OH)₂**composition = -2 H[+], 1 SO₄[2-], 2 H₂O, 2 Zn[2+]

logK = -7.5816(25)

vol.weight = 3000 kg/m³**Zn₃O(SO₄)₂**composition = -2 H[+], 1 H₂O, 2 SO₄[2-], 3 Zn[2+]

logK = -23.1238(0), -19.1188(25), -14.22(60), -9.5008(100), -4.5183(150),

-0.1367(200),

vol.weight = 3000 kg/m³**Zn₄(OH)₆SO₄**composition = -6 H[+], 4 Zn[2+], 6 H₂O, 1 SO₄[2-]

logK = -28.4000(25)

vol.weight = 3000 kg/m³**ZnSO₄·H₂O**composition = 1 H₂O, 1 SO₄[2-], 1 Zn[2+]

logK = -0.1162(0), 0.5383(25), 1.4116(60), 2.3029(100), 3.3108(150), 4.2882(200),

vol.weight = 3000 kg/m³**Brucite**composition = -2 H[+], 1 Mg[2+], 2 H₂O

logK = -18.0898(0), -16.298(25), -14.2674(60), -12.4514(100), -10.6978(150),

-9.3235(200), -8.1903(250), -7.201(300)

vol.weight = 2367.83 kg/m³**Dolomite**composition = -2 H[+], 1 Ca[2+], 1 Mg[2+], 2 HCO₃[-]

logK = -3.4063(0), -2.5135(25), -1.3314(60), -0.0944(100), 1.3493(150),

2.7744(200), 4.2968(250), 6.1006(300)

vol.weight = 2864.93 kg/m³**Mirabilite**

composition = 1 SO₄[2-], 2 Na[+], 10 H₂O
 logK = 2.303(0), 1.1398(25), -0.5015(60), -2.4054(100), -4.7521(150),
 -6.9749(200),
 vol.weight = 1465.86 kg/m³

Thenardite

composition = 1 SO₄[2-], 2 Na[+]
 logK = 0.3503(0), 0.3091(25), 0.4382(60), 0.7048(100), 1.1498(150), 1.716(200),
 2.4732(250), 3.5479(300)
 vol.weight = 2663.47 kg/m³

Na₂CO₃

composition = -1 H[+], 1 HCO₃[-], 2 Na[+]
 logK = -11.8013(0), -11.1822(25), -10.4309(60), -9.7152(100), -8.9612(150),
 -8.2856(200), -7.598(250), -6.8265(300)
 vol.weight = 2531.98 kg/m³

Na₂CO₃:7H₂O

composition = -1 H[+], 1 HCO₃[-], 2 Na[+], 7 H₂O
 logK = -9.6167(0), -9.9459(25), -10.6337(60), -11.6411(100), -13.075(150),
 -14.5738(200),
 vol.weight = 1509.96 kg/m³

Syngenite

composition = 1 Ca[2+], 1 H₂O, 2 K[+], 2 SO₄[2-]
 logK = 7.6001(25),
 vol.weight = 2644.26 kg/m³

Sylvite

composition = 1 Cl[-], 1 K[+]
 logK = -0.5252(0), -0.8459(25), -1.1224(60), -1.2845(100), -1.3297(150),
 -1.2382(200), -1.0128(250), -0.6044(300)
 vol.weight = 1986.76 kg/m³

Halite

composition = 1 Cl[-], 1 Na[+]
 logK = -1.492(0), -1.5855(25), -1.6176(60), -1.578(100), -1.4499(150),
 -1.2422(200), -0.9364(250), -0.4683(300)
 vol.weight = 2163.34 kg/m³

Periclase

composition = -2 H[+], 1 H₂O, 1 Mg[2+]
 logK = -23.7416(0), -21.3354(25), -18.5799(60), -16.0822(100), -13.6375(150),
 -11.7016(200), -10.1014(250), -8.7162(300)
 vol.weight = 3583.25 kg/m³

Oxychloride-Mg

composition = -3 H[+], 1 Cl[-], 2 Mg[2+], 7 H₂O
 logK = -25.8319(25),
 vol.weight = 3000 kg/m³