



**HAL**  
open science

# Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté : application aux interactions ioniques à la surface des particules

Gilles Plusquellec

► **To cite this version:**

Gilles Plusquellec. Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium hydraté : application aux interactions ioniques à la surface des particules. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bourgogne, 2014. Français. NNT : 2014DIJOS046 . tel-01131525

**HAL Id: tel-01131525**

**<https://theses.hal.science/tel-01131525>**

Submitted on 13 Mar 2015

**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.



**UNIVERSITE DE BOURGOGNE**  
UFR Sciences et Techniques  
Ecole doctorale Carnot

THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Bourgogne  
Discipline : Chimie - Physique

Présentée par

Gilles PLUSQUELLEC

Le 14 novembre 2014

**Analyse in situ de suspensions de silicate de calcium  
hydraté : application aux interactions ioniques à la  
surface des particules**

Directeur de thèse

André NONAT

Jury

BELLAT Jean-Pierre	Professeur (Université de Bourgogne)	Président
LOTHENBACH Barbara	Senior Scientist (EMPA, Dübendorf, Suisse)	Rapporteur
DAMIDOT Denis	Professeur (Ecole des Mines de Douai)	Rapporteur
NONAT André	Directeur de Recherche (CNRS)	Directeur de thèse



*A ma grand-mère,*

# Remerciements

Et voilà ! Ces premières pages constituent pour moi les toutes dernières ayant été écrites, après quatre années passées à étudier ce satané C-S-H. Et ces pages, elles sont destinées à toutes les personnes qui m'ont aidé d'une façon ou d'une autre durant cette période.

En premier lieu, je tiens à remercier le Fond National Suisse pour avoir financé le projet Sinergia et donc cette thèse.

Ensuite, un énoooooooooooooooooorme merci à André Nonat pour avoir supervisé ce travail, pour avoir toujours été disponible et présent quand il le fallait (ce qui implique donc de répondre à des questions par toujours très « pertinentes » (pour rester poli ☺) ), mais également pour avoir su trouver les mots pour me motiver (« tu veux un coup de pied au cul ? »). Ta curiosité, tes nombreux conseils et remarques ont permis l'aboutissement de cette thèse (en parlant d'aboutissement, j'espère que ma présentation finale aura été suffisamment « sexy » à tes yeux !). Merci !!!!

Merci également à Isabelle Pochard. Même si tu n'es pas restée jusqu'au bout de ce projet, tu as toujours été présente pour moi, quel que soit le nombre de kilomètre qui nous séparait. Ta bonne humeur et ta curiosité m'ont souvent remotivé !

Je voudrais également remercier tous les membres du jury pour accepter de juger ce travail : Jean-Pierre Bellat, Denis Damidot ainsi que Barbara Lothenbach. Special distinction for you Barbara : I can't forget your good mood when I was the little trainee at Empa, or the fact that you proposed to me a PhD subject at the end of this internship (which PhD become afterward Emilie's). But especially, thank you for the numerous advices you gave me during this last four years.

Merci à toutes les autres personnes impliquées dans ce projet Sinergia : Karen Scrivener, Christophe Labbez, Sergey Churakov, Dmitrii Kulik, Luis Pegado, Emilie L'Hôpital, John Rossen, Paul Bowen, Jérémy Haas, et Céline Cau Dit Coumes. Nos rendez-vous biannuel étaient toujours source de conseils bienvenus.

Merci à toute l'équipe « ciment » de l'ICB pour m'avoir accueilli pendant ces quelques années. En particulier, un grand merci à Danièle Perrey. Je me souviendrais toujours de ta bonne humeur permanente et de tes nombreuses histoires de voyage. Tu étais un peu la « maman » du labo (sans oublier ton côté « MacGyver » !!). C'était un vrai plaisir de travailler et d'apprendre à tes côtés. Au passage, merci pour les innombrables analyses ICP qui tu as pu faire pour moi.

Merci aussi à Sandrine Gauffinet : c'est à toi que je dois mon entrée dans « le monde du ciment », que ce soit pour le stage à l'Empa ou (et surtout !) pour cette thèse. Je ne l'oublierais pas !

Merci également à Christophe Labbez (bon courage pour assurer le leadership de l'équipe !), Sylvie Pourchet (toujours souriante et de bonne humeur) ainsi qu'à tous les thésards de cette équipe que j'ai croisé pendant cette année. Je vais commencer par toi Fafa (les anciens d'abord !). Cela dit je serais bref, tu sais déjà tout le bien que je pense de toi. Tu mérites 36 milliards de merci (je n'en reviens toujours pas que tu sois venu de Gwada pour ma soutenance 😊) !! Semra, merci pour ta gentillesse. Merci aussi à Jérémy, qui a été mon exemple au début de ma thèse (tant au niveau expérimental que pour les « à-côtés » au bureau !), à Fouzia, ancienne colloc' de bureau (et accessoirement Reine des crapules) pour nous avoir fait bien rire dans le dit bureau, à Florent, toujours calme, de bonne humeur et de bon conseil, et à Guillaume, le « petit » dernier, pour nous avoir régalié lors des différents repas. Enfin, mille mercis à Camille, ma loutre argentée, pour son (gros) grain de folie, pour nos discussions parfois sans fin, parfois scientifiques (faut pas croire !), mais toujours les bienvenues. Sans toi, la dernière partie de cette thèse n'aurait pas été la même. Bon courage pour la suite et à bientôt pour de nouvelles aventures !

Merci également à toutes les personnes de l'équipe SIOM. S'il y a une bonne ambiance au rez-de-chaussée de l'aile C, c'est surtout grâce à vous ! Mentions spéciales à Stéphanie, Franck (toi aussi tu étais mon exemple, mais surtout pour les « à-côtés » au bureau 😊), Ludovic, Pardis, Fouzi, Arnaud, Nicolas et Jaroslava : votre compagnie fut des plus agréables !

Je voudrais aussi remercier tous les autres thésards avec qui j'ai passé de très bons moments, notamment pour se retrouver autour de notre délicieux plateau-repas du RU et enchaîner avec la sacro-sainte partie de tarot journalière (on n'a rien inventé de mieux pour se détendre !). Là encore, honneur aux anciens ! Merci à toi, Sandy pour ta bonne humeur inégalée, ton rire (heureusement tout aussi inégalé) et tes nombreux coups de pouce. Claire, merci pour ton immense gentillesse (toujours présente en cas de besoin !) et pour tous les bons moments passés ensemble (aaaaaaaah les « mercredi-chez-Claire » !). Dernier des « vieux », merci Anh-Quang ! Toujours prêt à aider toi aussi, tu es également un cuisinier hors pair et le maître du bœuf bourguignon !

Parmi les plus jeunes, merci à Jibé pour tous les bons moments passés ensemble (vacances, weekend, tout !) et pour ton côté « légèrement » décalé qui fait du bien ! Pauline (promis, je vais me moquer moins souvent de ta ptite bouche ! enfin... je promets d'essayer !) et Fabienne (ma catysiter de choc), merci pour tout, absolument tout ! Votre gentillesse et votre capacité à aider les autres (moi en l'occurrence !) est juste énorme. Ne changez rien !!! En passant, merci aussi à tes parents, Fabienne, pour leur générosité.

Merci aussi à tous les petits physiciens : Gang, Michael, Jérémy, Ugo, Clément l'intelligent, Clément le beau (désolé, j'étais obligé !), Philippe, Pierre-Yves, Benoit, Marin et Robert. Merci aussi pour la gif war de l'extrême ! (les personnes concernées se reconnaîtront).

Last but not least, un gros (mais alors très très gros !) merci à Emilie, ma ptite femme. C'est un vrai plaisir d'avoir partagé ses nombreuses années à tes côtés, dans la même galère. Nos chemins vont à présents diverger, mais pour mieux se recouper, c'est sûr et certain ! Reste comme tu es (un peu folle quoi 😊), tu resteras à jamais ma PAV préférée !

Merci aussi à tous les amis, qui, lors de weekend, vacances ou autres sorties, m'ont permis de me vider la tête et de penser à autre chose (ce qui n'est pas sans importance !). Les nominés sont : Guillaume, Hervé, Damien, Elise, Benjamin, Bruno, Benoit, Fanny, Carole, Yoan, Marion, Céline, Kathleen, Juliette et Stéphane.

Je voudrais terminer par remercier toute ma famille pour m'avoir toujours soutenu et encouragé pendant mes études (et ça en fait du temps...). MERCI POUR TOUT !!



P.S. : aucun flacon de C-S-H n'a été malmené durant cette étude.

# Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier expérimentalement les interactions entre différents anions (chlorure, bromure, nitrate et sulfate) et le silicate de calcium hydraté (C-S-H) afin de construire un modèle thermodynamique capable de prédire cette interaction. Des suspensions de C-S-H synthétisées ont été mises en contact avec différents types de sel (sel de calcium ou d'alcalins). L'influence de la température et de l'incorporation d'aluminium au sein de la structure du C-S-H ont également été prises en compte.

L'utilisation d'une méthode d'analyse classique de ce type de système (c'est-à-dire séparation des phases liquide et solide puis analyse de la solution) a révélé ses limites avec, entre autres, une mauvaise reproductibilité des résultats. L'étape de séparation des phases s'est trouvée être à l'origine des difficultés rencontrées.

Une seconde méthode d'analyse ne nécessitant pas de filtration des suspensions de C-S-H a été mise au point pour cette étude.

Les résultats obtenus ont alors démontrés la non-adsorption des chlorures, nitrates ou bromures par les particules de C-S-H : ces anions n'ont qu'un rôle de compensation de charge au sein de la couche diffuse entourant les particules en suspensions.

Les ions calcium (dans le cas d'ajout de sel de calcium) ne s'adsorbent que très faiblement à la surface du C-S-H. Ceci n'est pas influencé par la présence d'aluminium dans la structure. Une température plus faible (5°C) ou plus élevée (40°C) conduit à une adsorption plus faible, voire nulle.

L'utilisation d'un modèle thermodynamique de simulation de C-S-H (développé dans une autre étude) a permis de reproduire les résultats expérimentaux obtenus, confirmant donc la validité de ces derniers mais également celle du modèle utilisé.

Mots-clés : C-S-H, anion, chlorure, bromure, nitrate, sulfate, surface, interaction, ciment, modélisation



# Abstract

This project aims to study the interactions between calcium silicate hydrate (C-S-H) and different anions (chlorides, bromides, nitrates and sulfates) in order to build a thermodynamic model and then be predictable. The simplified system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  is studied by synthesizing C-S-H suspensions and mixing them with different kind of salts (calcium salt or alkali salt). The influence of the temperature and the presence of aluminum in the structure of the C-S-H is also examined.

A classical way to investigate this kind of system is to separate the liquid phase from the solid phase in order to analyze them separately. Nevertheless, this step has a large influence on the system, and the experimental results suffer from a really bad reproducibility.

Another analysis method has then been developed in order to avoid the separation of the different phases. The results show that there is no adsorption of chlorides, bromides or nitrate on the surface of the C-S-H. They only have a role as a charge compensator in the diffuse layer around the particles in suspension.

The calcium cation (in the case of calcium salt addition) can be adsorbed by C-S-H, but in a small quantity. The substitution of silicon by aluminum in C-S-H doesn't have any influence on this phenomenon. A higher or lower temperature results in a weaker adsorption, even inexistent.

Those experimental results have been reproduced by using a thermodynamic model developed in a previous study. Thus, the validity of the experimental part but also the one of the model are confirmed.

Key words: C-S-H, anion, chloride, bromide, nitrate, sulphate, surface, interaction, cement, modeling

# Table des matières

INTRODUCTION GENERALE .....	21
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE .....	29
1. RAPPELS THEORIQUES.....	31
1.1 La double couche électrique.....	31
1.2 Le potentiel zêta .....	34
2. LE SILICATE DE CALCIUM HYDRATE (C-S-H) .....	37
2.1 Solubilité et composition du C-S-H.....	37
2.2 Structure du C-S-H.....	40
2.3 Evolution de la structure du C-S-H.....	45
2.4 Surface du C-S-H .....	45
3. INTERACTIONS DU C-S-H AVEC DES ESPECES ANIONIQUES.....	48
3.1 Incorporation d'aluminate au sein de la structure du C-S-H.....	48
3.2 Le C-S-H en présence de sulfates.....	49
<i>Identifications des mécanismes</i> .....	49
<i>Etude quantitative</i> .....	51
3.3 Le C-S-H en présence de chlorures.....	52
3.4 Influence de la température.....	56
3.5 Influence de l'incorporation d'aluminium.....	57
4. CONCLUSION .....	59
CHAPITRE 2 : METHODOLOGIE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES ..	61
1. SYNTHÈSE DE C-(A-)S-H.....	63
1.1 Réactifs utilisés .....	64
1.2 Mode opératoire des synthèses .....	64
2. MESURE PAR ACOUSTOPHORESE DU POTENTIEL ZETA DES PARTICULES DE C-S-H EN SUSPENSION .....	66
2.1 Principe de l'acoustophorèse .....	66
2.2 Méthode expérimentale.....	68

3.	ANALYSE DES SOLUTIONS D'EQUILIBRE .....	68
3.1	Filtration des suspensions .....	68
3.2	PHmétrie.....	69
3.3	Chromatographie ionique en phase liquide à haute performance .....	70
3.4	Analyseur d'azote .....	71
3.5	ICP-OES .....	71
4.	ANALYSE DU SOLIDE .....	72
4.1	Diffraction des rayons X.....	72
4.2	Teneur en eau.....	73
5.	ANALYSE <i>IN SITU</i> DES SUSPENSIONS .....	74
5.1	Description du système utilisé.....	75
5.2	Calibration du système .....	78
6.	CONCLUSION .....	79

## CHAPITRE 3 : ANALYSE DES SUSPENSIONS DE C-S-H ..... 81

1.	PH DES SOLUTIONS D'EQUILIBRE.....	83
1.1	Ajout de sels chlorés.....	83
	<i>Chlorure de calcium</i> .....	83
	<i>Chlorures d'alcalins : KCl et NaCl</i> .....	84
1.2	Influence de l'anion : ajouts de bromure et de nitrate de calcium .....	85
2.	MESURE DU POTENTIEL ZETA DES SUSPENSIONS .....	86
3.	ANALYSE DES PHASES LIQUIDES ET SOLIDES APRES AJOUT DE DIFFERENTS SELS ET FILTRATION .....	90
3.1	Ajout de sel chlorés .....	90
	<i>Chlorure de calcium</i> .....	90
	<i>Chlorures d'alcalins : KCl et NaCl</i> .....	94
3.2	Ajout de différents sels de calcium : bromure et nitrate .....	98
3.3	Discussion des résultats et conclusion .....	100
4.	CONCLUSION.....	105

## CHAPITRE 4 : ADSORPTION D'IONS PAR LE C-(A-)S-H ..... 107

1.	LES ANIONS ET LE C-S-H .....	109
----	------------------------------	-----

1.1	Sels de calcium : $\text{CaCl}_2$ et $\text{CaBr}_2$ .....	109
1.2	Discussion et conclusion .....	111
2.	ADSORPTION DE CALCIUM A LA SURFACE DU C-S-H .....	113
2.1	Influence du rapport Ca/Si du C-S-H.....	113
2.2	Influence du type d'anion sur l'adsorption de calcium .....	116
	<i>Sulfate de calcium</i> .....	120
2.3	Influence de la température.....	123
2.4	Influence de l'insertion d'aluminium.....	127
2.5	Discussion et conclusion.....	128
3.	ADSORPTION D'ALCALINS PAR LE C-S-H .....	131
4.	CONCLUSION .....	132
CHAPITRE 5 : MODELISATION THERMODYNAMIQUE .....		135
1.	PRESENTATION DU MODELE .....	137
1.1	Description des équilibres de solubilité.....	137
1.2	Description de la surface .....	138
1.3	Réactions de surface.....	139
2.	APPLICATION DU MODELE AU SYSTEME D'ETUDE.....	140
2.1	Calcul des coefficients d'activité.....	140
2.2	Simulation des solutions de référence .....	141
2.3	Simulation des suspensions de C-S-H en présence de sels de calcium .....	145
	<i>Suspension de C-S-H en présence de <math>\text{CaCl}_2</math></i> .....	145
	<i>Les autres sels de calcium, <math>\text{CaBr}_2</math> et <math>\text{Ca}(\text{NO}_3)_2</math></i> .....	147
	<i>Potentiel de surface et potentiel zêta</i> .....	148
3.	CONCLUSION .....	149
CONCLUSION GENERALE .....		151
ANNEXES .....		155
1.	RESULTATS DES MESURES DE POTENTIEL ZETA .....	157
	<i>Les sels de calcium</i> .....	157
	<i>Les sels alcalins</i> .....	157
2.	RESULTATS DES ANALYSES IN SITU .....	158

	<i>Ajout de CaCl<sub>2</sub> aux suspensions de C-S-H à 25°C</i> .....	158
	<i>Ajout de CaCl<sub>2</sub> aux suspensions de C-S-H à 5°C</i> .....	161
	<i>Ajout de CaBr<sub>2</sub> aux suspensions de C-S-H à 25°C</i> .....	162
	<i>Ajout de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> aux suspensions de C-S-H à 25°C</i> .....	163
	<i>Ajout de gypse aux suspensions de C-S-H à 25°C</i> .....	164
	<i>Ajout de CaCl<sub>2</sub> aux suspensions de C-A-S-H à 25°C</i> .....	164
3.	<b>RESULTATS DES ANALYSES A 40°C (APRES FILTRATION)</b> .....	164
4.	<b>BASE DE DONNEES THERMODYNAMIQUES</b> .....	165
5.	<b>MODELISATION DES C-S-H (A), C-S-H (B) ET C-S-H (Γ)</b> .....	185
	<b>RÉFÉRENCES</b> .....	189

# Liste des tableaux

Tableau 1 : Composition du clinker d'un ciment Portland.....	24
Tableau 2 : Quantités des différents réactifs introduits dans 250 mL d'eau ultra pure pour la synthèse des suspensions de C-(A-)S-H avec un rapport L/S de 20.....	65
Tableau 3 : Teneur en eau de C-S-H de différents Ca/Si (synthétisés avec un L/S de 20) déterminée par perte au feu.....	73
Tableau 4 : composition des solutions de référence utilisées.....	79
Tableau 5 : concentration des solutions salines.....	79
Tableau 6 : concentration maximale en sel atteinte après ajout de 8 mL des différentes solutions salines.....	79
Tableau 7. Résultats des différents dosages effectués sur les filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de $\text{CaCl}_2$ .....	92
Tableau 8: résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de KCl. ...	95
Tableau 9 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de NaCl.	95
Tableau 10 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de $\text{CaBr}_2$ .....	98
Tableau 11 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .....	99
Tableau 12 : Bilans des charges des filtrats des différents échantillons.....	103
Tableau 13. Rayon ioniques et nombre de solvation de différents anions.....	112
Tableau 14 : Modifications apportées à la base de données pour une modélisation correcte du système (chaux + $\text{CaBr}_2$ ).....	144
Tableau 15 : Résultats des mesures de potentiel zêta après ajout de $\text{CaCl}_2$ , $\text{CaBr}_2$ ou $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . ....	157
Tableau 16 : Résultats des mesures de potentiel zêta après ajout de gypse.....	157
Tableau 17 : Résultats des mesures de potentiel zêta après ajout de KCl ou de NaCl.....	157
Tableau 18 : analyse in situ d'un C-S-H 0.8 et de la référence associée (ajout de $\text{CaCl}_2$ ). ....	158
Tableau 19 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de $\text{CaCl}_2$ ). ....	159
Tableau 20 : analyse in situ d'un C-S-H 1.42 et de la référence associée (ajout de $\text{CaCl}_2$ ). ....	160
Tableau 21 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée à 5°C (ajout de $\text{CaCl}_2$ ). ....	161
Tableau 22 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de $\text{CaBr}_2$ ). ....	162
Tableau 23 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). ....	163
Tableau 24 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de gypse). ....	164

Tableau 25 : analyse in situ d'un C-A-S-H (Ca/Si 1.0 et Al/Si 0.05) et de la référence associée (ajout de CaCl<sub>2</sub>). ..... 164

Tableau 26 : Résultats des dosages des filtrats des suspensions de C-S-H 1.0 après ajout de CaCl<sub>2</sub>. 164

## Liste des figures

Figure 1. Représentation schématique de la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée positivement et la variation du potentiel électrostatique au voisinage de la distance (modèle de Stern ou de la double couche) (extrait de ( <i>Canseco Ruiz 2009</i> )).	33
Figure 2. Effet de la force ionique de la solution sur la taille de la couche diffuse. La courbe 1 correspond à une solution faiblement concentrée, la courbe 3 à la solution la plus concentrée (extrait de ( <i>Nachbaur 1997</i> )).	34
Figure 3. Présentation schématique du potentiel zêta.	35
Figure 4. Influence de la force ionique de la solution sur le potentiel zêta de la particule. La couche de Stern n'est pas représentée dans ce schéma. La courbe 1 correspond à une solution faiblement concentrée, la courbe 3 à la solution la plus concentrée (extrait de ( <i>Nachbaur 1997</i> )).	35
Figure 5. Evolution schématique du potentiel zêta en fonction de la concentration en ion déterminant le potentiel (ici un cation). En pratique, l'évolution n'est pas linéaire.	36
Figure 6. Schéma illustrant l'effet de l'augmentation de la concentration en ions indifférents (force ionique plus élevée).	36
Figure 7. Schéma illustrant l'effet de l'augmentation de la concentration en ion spécifiquement adsorbés (et dans l'hypothèse d'une force ionique constante).	36
Figure 8. Evolution de la stœchiométrie du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution ( <i>Cong et Kirkpatrick 1996 ; Flint et Wells 1934 ; Greenberg et Chang 1965 ; Grutzek 1989 ; Haas 2012 ; Lecoq 1993 ; Roller et Erwin 1940 ; Taylor 1950</i> ).	38
Figure 9. Courbes de solubilité de C-S-H en prenant en compte le pH. Cette représentation met en évidence les trois phases de C-S-H ( <i>Haas 2012</i> ).	39
Figure 10. Evolution de la teneur en eau d'échantillons de C-S-H en fonction du rapport Ca/Si ( <i>Hong 2000</i> ).	40
Figure 11. Diagramme de diffraction d'un C-S-H de rapport C/S=0.95, extrait de Haas ( <i>Haas 2012</i> ).	41
Figure 12. Observation AFM de particules de C-S-H à la surface d'alite après quatre heures de contact avec une solution saturée d'hydroxyde de calcium ( <i>Garrault-Gauffinet 1998</i> ).	41
Figure 13. A gauche, une observation au MET d'un C-S-H de rapport C/S = 0.90, synthétisé avec un rapport L/S de 50 à 25°C, grandissement 40kx. A droite, le cliché de diffraction associé à la zone de diffraction ( <i>Haas 2012</i> ).	42
Figure 14. Structure de la tobermorite 11 Å ( <i>Hamid 1981</i> ).	43
Figure 15. Les différents pores dans un gel de C-S-H. Plusieurs particules s'agglomèrent pour former un flocculat ( <i>Jennings 2008</i> ).	44



Figure 16. Evolution de la structure des C-S-H (représentation simplifiée) en fonction du rapport Ca/Si (Haas 2012). .....	45
Figure 17. Empilement de feuillets d'une particule de C-S-H de dimensions 60x30x5 nm (représentation simplifiée), extrait de Haas (Haas 2012). .....	46
Figure 18. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension calculé (courbe) et mesuré (ronds) en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (Labbez 2007). .....	47
Figure 19. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension avec différentes concentration de $K_2SO_4$ en fonction de la concentration en calcium (Nachbaur 1998). .....	50
Figure 20. Potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension et de différents rapport Ca/Si en fonction de la concentration en sulfates (ajout de $Na_2SO_4$ ). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux simulations (Medala). .....	51
Figure 21. Isothermes d'adsorption de sulfate par des C-S-H de différents Ca/Si à 20°C, dans le cas d'ajout de $CaSO_4$ (Skapa 2009) et de $Na_2SO_4$ (Barbarulo 2002) (Medala, communication interne) dans des suspensions de C-S-H. S/Si est un rapport molaire, S représentant la quantité adsorbée de sulfates et Si la quantité de silicium au sein du C-S-H. ....	52
Figure 22. Isothermes d'adsorption des ions sulfate par des C-S-H de rapport Ca/Si de 1.4 dans le cas d'ajout de $CaSO_4$ pour différentes températures (Skapa 2009). .....	56
Figure 23. Isothermes d'adsorption des sulfates par des C-S-H de différents rapports Ca/Si (0.7, 1.0, 1.2 et 1.5) à 20 et 85 °C (Barbarulo 2002). .....	57
Figure 24. Isothermes d'adsorption des ions sulfate par des C-S-H et des C-A-S-H (Al/Si = 0.04) de différents rapports Ca/Si dans le cas d'ajout de $CaSO_4$ (Skapa 2009). .....	58
Figure 25. Evolution dans le temps des concentrations en calcium et silicium dans la solution d'équilibre d'un C-S-H de rapport Ca/Si = 1 et synthétisé à 5 °C. ....	66
Figure 26. Déformation de la double couche d'une particule en suspension soumise à un champ électrique. ....	68
Figure 27. Evolution de la teneur en eau d'échantillons de C-S-H en fonction du rapport Ca/Si. Comparaison des résultats obtenus ici (après séchage sous vide) avec ceux de Hong (après D-drying) (Hong 2000). .....	74
Figure 28. Suivi de la conductivité d'une suspension de C-S-H en présence de $CaCl_2$ sous agitation puis lors de sa décantation (arrêt de l'agitation). .....	75
Figure 29. Montage utilisé pour l'analyse <i>in situ</i> des suspensions. La mesure du pH, de la conductivité et de l'activité de certaines espèces ioniques (Ca, Cl ou Br) se fait en parallèle et en continu. L'ajout de sel, sous forme de solution saline concentrée, se fait <i>via</i> une burette qui se déclenche automatiquement quand le signal de l'électrode de notre choix est stable. L'agitation est stoppée à	

chaque pas afin de faire également les mesures dans le surnageant. La suspension demeure à température contrôlée et sous atmosphère inerte durant toute l'opération.....	76
Figure 30. Vision schématique du déroulement d'une analyse <i>in situ</i> . Le cycle se répète dix fois. ....	77
Figure 31. Calibration d'une ISE de calcium suivie d'une analyse <i>in situ</i> d'une suspension de C-S-H. Exemple illustré ici : C-S-H 1.0 avec des ajouts de CaCl <sub>2</sub> .....	78
Figure 32. Evolution du pH des filtrats des suspensions de C-S-H en fonction de la concentration en CaCl <sub>2</sub> ajouté. ....	84
Figure 33. Evolution du pH des solutions d'équilibre de suspensions de C-S-H de différents Ca/Si en fonction de la concentration en sel chloré ajouté. ....	85
Figure 34. Evolution du pH des solutions d'équilibre de suspension de C-S-H de rapport Ca/Si = 1.0 après ajout de CaCl <sub>2</sub> , de CaBr <sub>2</sub> ou de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	86
Figure 35. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en suspension avec la concentration en chlorure (issu de CaCl <sub>2</sub> , de CaBr <sub>2</sub> ou de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) ajouté.....	87
Figure 36. Potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en présence ou non de sel de calcium en fonction du pH de la suspension. Le C-S-H pur a été mesuré par Haas ( <i>Haas 2012</i> ).....	88
Figure 37. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en suspension avec la concentration en chlorure (issu de KCl ou de NaCl) ajouté. ....	89
Figure 38. Potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en présence ou non de chlorure d'alcalins en fonction du pH de la suspension. Le C-S-H pur a été mesuré par Haas ( <i>Haas 2012</i> ).....	89
Figure 39. Evolution des concentrations en silice dans les solutions d'équilibre des différents filtrats de C-S-H en fonction de la concentration en sel ajouté.....	91
Figure 40. Evolution de la concentration en chlore et calcium des filtrats des suspensions de C-S-H de différents Ca/Si mélangées avec du CaCl <sub>2</sub> en fonction de la concentration en sel ajouté. (a) Ca/Si = 0.8, (b) Ca/Si = 1.0, (c) Ca/Si = 1.2, (d) Ca/Si = 1.42.....	93
Figure 41. Diffractogramme obtenu par analyse DRX après filtration rinçage et séchage d'une filtration d'une suspension de C-S-H 1.0 en contact avec 0.7 mol/L de CaCl <sub>2</sub> .....	94
Figure 42. Evolution de la concentration en silicium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de KCl ou de NaCl.....	96
Figure 43. Evolution de la concentration en calcium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de KCl ou de NaCl.....	97
Figure 44. Evolution des concentrations en chlore et potassium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de KCl pour différent Ca/Si (0.8 (a) et 1.42 (b)).....	97
Figure 45. Evolution des concentrations en chlore et sodium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de NaCl pour différent Ca/Si (0.8 (a) et 1.0 (b)).....	98

Figure 46. Evolution de la concentration en silicium des filtrats de suspensions de C-S-H de rapport Ca/Si 1.0 mélangées avec du CaCl <sub>2</sub> , du CaBr <sub>2</sub> ou du Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . .....	99
Figure 47. Evolution des concentrations en calcium, bromure et nitrate des filtrats de suspension de C-S-H de Ca/Si de 1.0 en fonction de la concentration en sel ajouté. Deux sels de calcium différents : CaBr <sub>2</sub> (a) et Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (b). .....	100
Figure 48. Evolution du pH des suspensions de C-S-H en présence de différents sels chlorés en fonction de la force ionique de la solution. ....	101
Figure 49. Evolution de la concentration en chlore et calcium des filtrats des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 1.0) mélangées avec du CaCl <sub>2</sub> en fonction de la concentration en sel ajouté. ....	102
Figure 50. Influence de la technique de séparation des phases liquide et solide des suspensions de C-S-H sur la mesure de l'adsorption de chlore. Ici : C-S-H de Ca/Si = 1.0 mélangés avec 200 mmol/L de CaCl <sub>2</sub> . ....	104
Figure 51. Réponse de l'ISE de chlore en fonction de la concentration ou du volume de CaCl <sub>2</sub> ajouté lors de la mesure de la solution de référence ou de la suspension de C-S-H (Ca/Si = 1.0). ....	110
Figure 52. Réponse de l'ISE de brome en fonction de la concentration ou du volume de CaBr <sub>2</sub> ajouté lors de la mesure de la solution de référence ou de la suspension de C-S-H (Ca/Si = 1.0). ....	110
Figure 53. Schéma illustrant l'effet d'une filtration sur les ions de la double couche de particules en suspension. ....	112
Figure 54. Réponse de l'ISE de calcium en fonction du volume de CaCl <sub>2</sub> ajouté lors de la mesure des références ou des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 0.8, 1.0 ou 1.42). ....	114
Figure 55. Evolution du rapport Ca/Si des différents échantillons de C-S-H après des ajouts successifs de CaCl <sub>2</sub> dans les suspensions. ....	114
Figure 56. Evolution du pH des suspensions de C-S-H en fonction des différents ajouts de CaCl <sub>2</sub> et comparaison avec les références correspondantes. ....	115
Figure 57. Evolution de la conductivité des suspensions de C-S-H en fonction des différents ajouts de CaCl <sub>2</sub> et comparaison avec les références correspondantes. ....	116
Figure 58. Diffractogramme du solide récupéré après ajout de CaBr <sub>2</sub> dans une solution de chaux à 4 mmol/L. Il s'agit de portlandite. ....	117
Figure 59. Evolution du pH de suspensions de C-S-H 1.0 et des solutions de référence en fonction de la concentration en calcium ajouté. Ajouts de CaCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> ou Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	118
Figure 60. Réponse de l'ISE de calcium en fonction du volume de solution saline ajouté (CaBr <sub>2</sub> ou Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) lors de la mesure des références ou des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 1.0). ....	118
Figure 61. Evolution du rapport Ca/Si de suspensions de C-S-H 1.0 et des solutions de référence en fonction de la concentration en calcium du milieu. Ajouts de CaCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> ou Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . ....	119

Figure 62. Evolution de la conductivité de suspensions de C-S-H 1.0 et des solutions de référence en fonction de la quantité de solution saline ajoutée (CaCl <sub>2</sub> , CaBr <sub>2</sub> ou Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ).....	120
Figure 63. Réponse de l'ISE de calcium dans la référence et dans la suspension de C-S-H (Ca/Si = 1.0) en fonction de la concentration en gypse ajouté.....	121
Figure 64. Evolution du rapport Ca/Si lors d'ajout de gypse dans une suspension de C-S-H 1.0 et comparaison avec les autres types de sel. ....	121
Figure 65. Evolution du rapport Ca/Si en fonction de l'activité en calcium.....	121
Figure 66. Evolution du pH des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 1.0) après ajouts de différents sels de calcium. ....	122
Figure 67. Evolution du pH en fonction de l'activité en calcium.....	122
Figure 68. Potentiel zêta de particules de C-S-H en présence de différents sels de calcium. ....	122
Figure 69. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H de rapport Ca/Si de 1 en présence de différents sels de calcium en fonction du pCa. ....	123
Figure 70. Résultats obtenus lors de l'analyse in situ à 5 °C d'une suspension de C-S-H 1.0 mélangée avec du CaCl <sub>2</sub> . Comparaison avec l'expérience réalisée à 25 °C. ....	125
Figure 71. Résultats obtenus lors de l'analyse in situ à 40 °C d'une suspension de C-S-H 1.0 mélangée avec du CaCl <sub>2</sub> . Comparaison avec l'expérience réalisée à 25 °C. ....	126
Figure 72. Adsorption de calcium par du C-S-H après ajout de CaCl <sub>2</sub> à 40 °C (méthode expérimentale utilisant la séparation des phases liquide et solide) ainsi qu'à 25 et 5 °C (méthode expérimentale <i>in situ</i> ).....	127
Figure 73. Adsorption de calcium par du C-A-S-H (Ca/Si = 1.0, Al/Si = 0.05) après des ajouts successifs de CaCl <sub>2</sub> . Comparaison avec du C-S-H.....	128
Figure 74. Comparaison de l'adsorption de calcium par du C-S-H (Ca/Si = 0.8, 1.0 ou 1.42) mesurée après filtration ou <i>in situ</i> après différents ajouts de CaCl <sub>2</sub> .....	129
Figure 75. Comparaison de l'adsorption de calcium (cette étude) avec l'adsorption de sulfates après ajout de CaSO <sub>4</sub> (Skapa 2009). Dans tous les deux cas, le C-S-H étudié à un rapport Ca/Si de 1.0. ....	130
Figure 76. Adsorption d'alcalins par du C-S-H de différents rapport Ca/Si à la suite d'ajout de KCl ou de NaCl. ....	131
Figure 77. Bloc élémentaires décrivant les trois phases de C-S-H (représentation schématique) (Haas 2012).....	138
Figure 78. Simulation (avec ou sans modification de la base de données) et résultats expérimentaux des solutions de référence de chaux à différentes concentration et pour des ajouts successif de CaCl <sub>2</sub> . ....	142
Figure 79. Simulation (avec ou sans modification de la base de données) et résultats expérimentaux de la solution de référence (chaux à 4 mM) pour des ajouts successifs de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	142

Figure 80. Simulation (avec ou sans modification de la base de données) et résultats expérimentaux de la solution de référence (chaux à 4 mM) pour des ajouts successifs de CaBr <sub>2</sub> .....	143
Figure 81. Simulation et résultats expérimentaux de la solution de référence (chaux à 4 mM) pour des ajouts successifs de CaBr <sub>2</sub> après modification de la base de données (n°1 : ajout de l'équation ; n°2 : ajout de l'équation et modification des coefficients de Pitzer).....	144
Figure 82. Indice de saturation de la portlandite et activité de différentes espèces ioniques. Calcul réalisé après la 2 <sup>ème</sup> modification de la base de données (ajout de l'équation et modification des coefficients de Pitzer).....	145
Figure 83. Evolution du pH : résultats expérimentaux et modélisation de suspensions de C-S-H de différents Ca/Si mélangées avec du CaCl <sub>2</sub> .....	146
Figure 84. Adsorption de calcium : résultats expérimentaux et modélisation de suspensions de C-S-H de différents Ca/Si mélangées avec du CaCl <sub>2</sub> .....	146
Figure 85. Résultats expérimentaux et simulation d'une suspension de C-S-H 1.0 en présence de Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	147
Figure 86. Résultats expérimentaux et simulation d'une suspension de C-S-H 1.0 en présence de CaBr <sub>2</sub> .....	148
Figure 87. Evolution du potentiel de surface de particules de C-S-H 1.0 calculé par le modèle en fonction de la concentration en sel ajouté (CaCl <sub>2</sub> ou Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) et comparaison avec le potentiel zêta mesuré (C-S-H pur mesuré par Haas ( <i>Haas 2012</i> )). .....	149

# **Introduction générale**



Les matériaux cimentaires sont utilisés depuis des temps reculés, notamment par les Mayas, les Egyptiens ou encore les Chinois. Ces peuples utilisaient des mortiers à base de chaux obtenue par cuisson de roches calcaires. Au 1<sup>er</sup> siècle, les romains y ajoutèrent des cendres volcaniques, inventant alors les liants hydrauliques, capables de prendre sous l'eau. Par la suite, ce matériau fut peu à peu oublié jusqu'à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, quand plusieurs ingénieurs (notamment Louis Vicat) le redécouvrent et cherchent à le comprendre, puis à l'améliorer.

Depuis le XX<sup>ème</sup> siècle, le ciment Portland est le matériau de construction par excellence : il est économique, de haute qualité et utilisé partout dans le monde. Il fait, aujourd'hui encore, l'objet de nombreux projets de recherche ayant pour but de mieux comprendre sa chimie, mais aussi de mettre au point de nouvelles formulations de plus en plus performantes et complexes permettant de répondre à diverses problématiques et à des besoins bien spécifiques. Par exemple, la production de ciment Portland étant à l'origine de 5 à 8% des émissions totales de CO<sub>2</sub> dues à l'activité de l'homme, des projets sont consacrés au développement de ciments écologiques permettant de réduire la production de CO<sub>2</sub> (*Damtoft 2008 ; Gartner 2004*).

Le ciment Portland est fabriqué à partir de chaux (CaO, 64 à 70%), de silice (SiO<sub>2</sub>, 20 à 25%), d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 à 7.5%), d'oxyde de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1 à 4.5%), d'oxyde de magnésium (MgO, 0.7 à 4.5%) et d'autres oxydes minoritaires. Le clinker est issu de la cuisson à 1450°C de ce mélange finement broyé et est composé de quatre phases comme présenté dans le Tableau 1 (*Taylor 1990*) : deux silicates de calcium (alite et belite), une phase ferritique et un aluminat de calcium. D'autres phases mineures comme le quartz (SiO<sub>2</sub>), la calcite (CaCO<sub>3</sub>) et la chaux libre (CaO<sub>f</sub>) peuvent également être présentes, ainsi que des éléments minoritaires comme Na<sup>+</sup> ou K<sup>+</sup> incorporés dans l'une ou l'autre de ces phases. Le ciment Portland est finalement obtenu à partir du co-broyage du clinker avec du sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O, ajout à hauteur de 5% en masse), ajouté pour réguler la prise (*Locher 1980*).

Afin de simplifier la notation des différents composés, une nomenclature cimentière a été définie. Les formules des oxydes sont ainsi abrégées :

C = CaO	F = Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H = H <sub>2</sub> O	T = TiO <sub>2</sub>
S = SiO <sub>2</sub>	M = MgO	$\bar{S}$ = SO <sub>3</sub>	P = P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
A = Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	N = Na <sub>2</sub> O	$\bar{C}$ = CO <sub>2</sub>	K = K <sub>2</sub> O



Tableau 1 : Composition du clinker d'un ciment Portland

Phase	Formule	Composition (%m)
Alite	C <sub>3</sub> S	50 – 70
Belite	C <sub>2</sub> S	15 – 30
Ferrite	C <sub>4</sub> AF	5 – 15
Aluminate	C <sub>3</sub> A	5 – 10

Après gâchage, les composants du ciment Portland réagissent avec l'eau pour former différents hydrates.

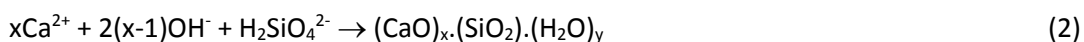
Ainsi, les phases silicates (C<sub>2</sub>S et C<sub>3</sub>S) se dissolvent (Equation (1)) sous forme d'ions qui réagissent entre eux pour précipiter sous forme d'autres phases moins solubles quand les degrés de sursaturation relatifs à ces différents hydrates sont atteints. Parmi eux se trouvent le silicate de calcium hydraté (noté C-S-H, Equation (2)) et la portlandite (Equation (3)).

Après dissolution des phases C<sub>4</sub>AF et C<sub>3</sub>A, les aluminates réagissent avec le sulfate du gypse pour former de l'ettringite (C<sub>3</sub>A.3C $\bar{S}$ .H<sub>32</sub>, phase AFt - alumino-ferrite trisubstitué) (Taylor 1990). Quand la réserve de gypse est épuisée, la concentration en sulfates baisse. Dans ces conditions, la solution est sous saturée par rapport à l'ettringite qui se dissout pour former une phase moins soluble, le mono-sulfoaluminate (C<sub>3</sub>A.C $\bar{S}$ .H<sub>12</sub>, phase AFm - alumino-ferrite monosubstitué).

Dissolution du C<sub>3</sub>S :



Précipitation du C-S-H :



Précipitation de la portlandite :



Le C-S-H se développe à la surface des grains anhydres du ciment et comble petit à petit les interstices entre les grains, garantissant ainsi la prise du ciment et la cohésion interparticulaire (Jiang 1996 ; Nachbar 1997 ; Powers 1958), via des forces électrostatiques agissant entre les particules (Delville et Pellenq 2000 ; Jonsson 2005 ; Nonat 2004 ; Plassard 2004, 2005). La couche d'hydrates ainsi formée va ralentir la diffusion des ions et de l'eau vers les composants anhydres du système, ralentissant l'hydratation de plus en plus. Celle-ci peut alors se poursuivre pendant des mois voire des années.

Ceci ne constitue qu'un aperçu simplifié et incomplet de l'hydratation du ciment Portland (d'autres phases et mécanismes rentrent en jeu). Il permet tout de même de rendre compte de la complexité des matériaux cimentaires et de l'importance de l'équilibre entre les phases liquides et solides de ces matériaux. Cet équilibre peut néanmoins être mis à mal par des éléments endogènes ou exogènes au ciment.

De par sa nature granulaire, le béton est un matériau poreux. Les hydrates et la solution poreuse sont ainsi connectés à l'environnement extérieur *via* le réseau poreux. Un environnement agressif ou un changement de celui-ci aura donc un impact plus ou moins important selon les cas sur les différentes phases du matériau et donc sur sa durabilité.

Les ions chlorures, par exemple, sont présents en milieu marin et rentrent dans la composition du sel de déverglaçage. La pénétration de cet élément agressif au sein du matériau va amorcer la corrosion des armatures des bétons armés en détruisant le film d'oxyde qui protège le métal (*Page 1975*). Des produits de corrosion de volume plus important vont alors se former, conduisant au fur et à mesure à la fissuration du béton voir même à son éclatement. De plus, la corrosion induit également une réduction de l'adhérence acier/béton mais aussi une diminution de la section des armatures, impactant de ce fait la capacité portante des structures en béton.

Le CO<sub>2</sub> contenu dans l'atmosphère est un autre élément responsable de ce phénomène. Ce gaz peut se dissoudre dans la solution poreuse basique du ciment en donnant le carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pour un pH supérieur à 10, ce qui est le cas ici (les autres formes acides - H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> - étant prédominantes pour des gammes de pH différentes). Le pH de la solution va donc baisser entraînant ainsi la dissolution des hydrates du ciment, notamment l'hydroxyde de calcium ou portlandite (Ca(OH)<sub>2</sub>). Du carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>, très peu soluble dans l'eau) va alors précipiter. Ce phénomène, appelée carbonatation du béton, est responsable de la baisse du pH de la solution jusqu'à une valeur d'environ 9 lorsque la portlandite a été entièrement consommée (l'hydroxyde de calcium étant une base qui confère à l'eau un pH élevé). Si les armatures sont dans un état de passivation dans un milieu à haut pH, la baisse de celui-ci entraîne la corrosion du métal et la détérioration du ciment (*Houst 1984*). Comme la portlandite, le C-S-H est également susceptible de se carbonater. Par décalcification, le C-S-H va finir par se transformer en un gel de silice amorphe (*Groves 1990*), diminuant ainsi drastiquement la cohésion du matériau.

Alors que les sulfates sont présents initialement dans la composition d'un ciment, un apport supplémentaire de cette espèce est dommageable pour le matériau. Ils sont naturellement présents dans l'eau (marine ou souterraine) et les sols (proches d'une activité agricole ou présence de gypse et/ou d'anhydrite). Une concentration trop importante de sulfates entraîne la formation d'ettringite dite secondaire qui conduit à l'expansion du matériau ou à sa fissuration dans les cas les plus extrêmes

(*Diamond 1996*). Une modification des hydrates peut également se produire. Par exemple, la présence de sulfate de magnésium engendre la substitution des ions calcium par des ions magnésium dans le C-S-H et la précipitation de gypse. Les M-S-H ainsi formés sont faiblement cohésifs, rendant alors la matériau moins résistant (*Rasheeduzzafar 1994*).

La température du milieu joue également un rôle important. De faibles températures hivernales peuvent entraîner le gel de la solution poreuse des bétons. Ce changement d'état implique une augmentation de volume qui conduit à l'éclatement du matériau. Une température trop élevée est quant à elle responsable de la décomposition de l'ettringite (aux alentours de 70°C). Du monosulfoaluminate de calcium se forme durant le refroidissement et la solution poreuse du ciment contiendra alors des ions sulfates. Ces ions sont susceptibles de réagir à long terme pour former de nouveau de l'ettringite. Là encore, une expansion du matériau sera observée, voire même sa fissuration (*Divet et Randriambololona 1998*).

D'autres facteurs, internes cette fois, ont une influence sur la durabilité. Des adjuvants sont ainsi ajoutés afin d'améliorer les propriétés du béton (comme le temps de prise les caractéristiques mécaniques et de mise en œuvre, ou encore la porosité). Ces différents agents introduisent alors dans le système de nouveaux éléments et/ou une concentration plus importante d'un élément déjà présent. Cependant, des effets secondaires non directement recherchés peuvent avoir lieu.

Les espèces présentées dans le paragraphe précédent se retrouvent dans de nombreux adjuvants. Par exemple, le  $\text{CaCl}_2$  est souvent utilisé en tant qu'accélérateur de prise. L'ion chlorure sera ainsi présent directement dans la matrice du matériau et les phénomènes décrits plus haut n'en seront que plus rapides. Certains pays européens ont d'ailleurs interdit l'utilisation de chlorures dans les adjuvants.

La durabilité est un aspect primordial de la vie d'un ciment et est donc fortement étudié afin d'obtenir des matériaux persistants et offrant de meilleures performances et ce tout en utilisant des quantités moindres de matériau : c'est le développement durable.

Dans la même optique, de nouveaux types de ciments commencent à voir le jour dans le cadre d'une politique de diminution des émissions de gaz à effet de serre. Comme dit précédemment, la production de ciment (en croissance constante) est responsable de 5 à 8% des émissions totales de  $\text{CO}_2$  dues à l'activité de l'homme. Près de 40% de ce  $\text{CO}_2$  provient de la combustion des carburants fossiles nécessaires au bon fonctionnement des sites de fabrication, les 60% restants sont dus à la réaction chimique de décarbonatation du calcaire intervenant lors de l'étape de cuisson conduisant à la formation du clinker ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ). Plusieurs solutions permettant de diminuer la quantité de gaz à effet de serre émise existent. L'une d'entre elle consiste à remplacer une partie du clinker par des matériaux cimentaires supplémentaires (appelés SCM). Parmi ces SCM se trouvent les fillers

calcaires (du calcaire broyé faisant office de remplissage), les ajouts pouzzolaniques (naturels ou issus des sous-produits industriels comme les cendres volantes des gaz de chaudières alimentées au charbon ou les fumées de silice provenant de l'industrie du silicium) ou encore des ajouts hydrauliques (les laitiers de haut-fourneau de l'industrie minière par exemple).

Ce changement dans les constituants du ciment va entraîner une modification des phases formées, leur proportion et la microstructure du matériau.

Le C-S-H de ces ciments « verts » présente par exemple quelques différences comparé à celui d'un ciment Portland ordinaire : le rapport molaire Ca/Si (caractéristique de la stœchiométrie de cet hydrate) est plus faible, une incorporation de l'aluminium au sein de sa structure est observée (cet hydrate est alors appelé C-A-S-H) et l'adsorption d'alcalins semble augmentée (*Hong et Glasser 2002*). Ces modifications auront également un impact sur la durabilité. Par exemple, le problème lié à la présence de sulfate de magnésium n'en sera que plus important (*Rasheeduzzafar 1994*).

C'est dans cette optique de développement durable qu'un projet « Sinergia » a vu le jour, financé par le Fond National Suisse. Ce projet s'intéresse en particulier au C-S-H, constituant principal (qualitativement et quantitativement) et essentiel d'un ciment hydraté : c'est le garant de la cohésion du matériau. Quatre axes distincts ont été dégagés au sein de ce projet, chacun étant développé par un laboratoire différent :

- Incorporation d'aluminium au sein de la structure du C-S-H, adsorption d'alcalins et modélisation thermodynamique. Cette partie est réalisée par Emilie L'Hôpital au sein de l'Empa de Dübendorf (Suisse)
- Adsorption d'anions par le C-(A)-S-H et modélisation thermodynamique. Il s'agit de la présente étude.
- Modélisation moléculaire de l'insertion de l'aluminium dans le C-S-H. Ce travail est réalisé par Luis Pegado au Paul Scherrer Institut (Suisse).
- Caractérisation de systèmes complexes (ciments synthétiques ou réels). Cette dernière partie est effectuée par John Rossen à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse).

Ce travail est donc consacré à l'études des interactions entre différentes espèces anioniques et le C-(A)-S-H. En effet, la surface chargée de cet hydrate ainsi que sa surface spécifique importante lui offre la possibilité d'adsorber diverses espèces. Ainsi, l'adsorption d'anions par le C-S-H pourrait être à l'origine de certains phénomènes décrits précédemment. Par exemple, les résultats d'études antérieures (*Famy 2002 ; Taylor 2001*) permettent de faire un lien entre la formation d'ettringite secondaire avec l'adsorption de sulfate par le C-S-H puis son relargage tardif en solution. Ce relargage serait responsable de la formation d'ettringite secondaire. De même, l'adsorption de chlorure au sein

d'un matériau cimentaire semble être principalement contrôlée par la quantité de C-S-H (*Hirao 2005 ; Luping et Nilsson 1993*). Enfin, et d'après une étude récente, la vitesse d'hydratation du  $C_3S$  est gouvernée par la vitesse de croissance perpendiculaire du C-S-H, cette dernière étant dépendante des ions présents en solution. Ainsi, dans le cas de sel de calcium, une hiérarchisation des anions en fonction de leur impact sur la vitesse de croissance perpendiculaire a été établie (à concentration en calcium égale) :  $I^- < NO_3^- < Br^- < Cl^-$  (*Begarin 2012*). Le type d'anion en présence influençant donc la croissance du C-S-H.

Afin de faciliter cette étude des interactions C-(A-)S-H/anions, nous nous sommes borné au système  $CaO-(Al_2O_3)-SiO_2-H_2O$ . L'influence éventuelle de la présence d'autres hydrates ne sera donc pas prise en compte.

Ce mémoire a été découpé en cinq chapitres. Le premier chapitre présente différentes notions théoriques nécessaires ici ainsi qu'une revue bibliographique concernant les différentes études déjà réalisées sur le C-(A-)S-H et ses interactions avec les espèces anioniques. Le deuxième chapitre est consacré à la description de l'aspect expérimental de ce travail (méthode de synthèse des échantillons et techniques d'analyse utilisées). Les chapitres trois et quatre exposent et expliquent les résultats expérimentaux obtenus. Enfin, le chapitre cinq concerne la modélisation thermodynamique dont les résultats sont confrontés aux résultats expérimentaux.

# **Chapitre 1 : Revue bibliographique**



Ce chapitre a pour but de faire le point sur les différentes études décrivant le C-S-H d'une part (comme sa composition et sa structure par exemple) mais aussi sur les interactions de cet hydrate avec différentes espèces anioniques d'autre part. Cependant, il convient de faire auparavant un bref rappel de certaines notions afin de faciliter la compréhension générale.

## 1. Rappels théoriques

Les matériaux cimentaires se composent d'une phase solide et d'une phase liquide. Les phénomènes d'adsorption d'ions par les différents hydrates se situent ainsi à l'interface surface/solution. Une description de cette interface est donc nécessaire.

### 1.1 La double couche électrique

Lorsqu'une particule est mise en suspension dans une solution aqueuse, sa surface est généralement chargée. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de la présence de cette charge : l'ionisation de groupes acides ou basiques en fonction du pH, la dissolution d'un type d'ion ou encore l'adsorption spécifique d'ions (cations ou anions).

Cette charge de surface modifie la répartition des ions de la solution au voisinage de la surface : les ions de même signe que la surface (co-ions) sont repoussés alors que les ions de signe opposé (contre-ions) sont attirés. La solution proche de la surface chargée des particules n'est donc pas électriquement neutre : elle est plus concentrée en contre-ions et moins concentrée en co-ions que le reste de la solution. En raison de l'agitation thermique, les contre-ions ne sont pas tous regroupés au voisinage immédiat de la surface mais se concentrent dans une zone plus ou moins étendue. Cette zone chargée électriquement constitue la double couche électrique (Figure 1).

Au sein de cette double couche, les ions peuvent être séparés en trois groupes au comportement distinct :

- Les ions qui déterminent le potentiel : ce sont eux qui fixent la charge de surface de la particule.
- Les ions indifférents à la surface : ces ions n'ont qu'une interaction électrostatique vis-à-vis du solide. Les ions de même valence sont équivalents et se comportent donc de la même façon : il n'y a pas de spécificité d'interaction avec la surface.



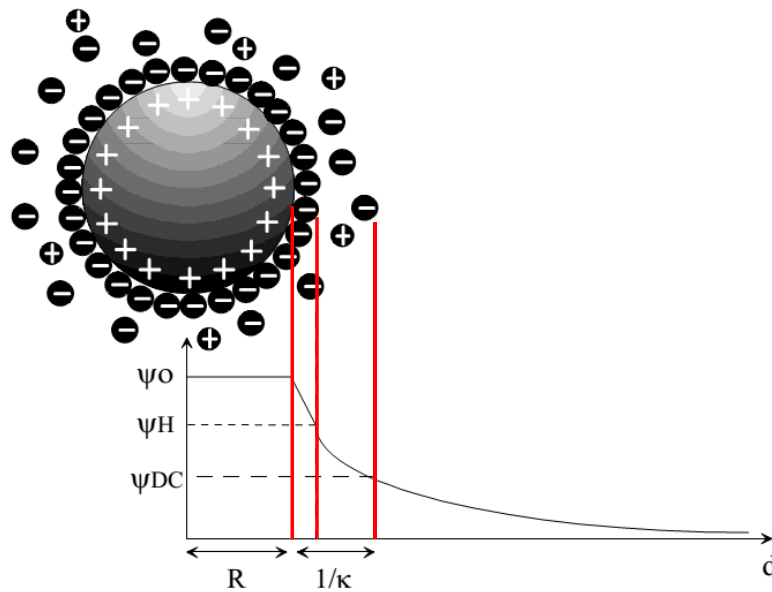
- Les ions spécifiquement adsorbés : leur interaction avec la surface ne se limite pas aux forces électrostatiques. Ces ions sont capables de s'adsorber sur une surface non chargée ou de même signe. Les interactions dépendent alors de la nature des ions et non de leur valence : elles sont spécifiques.

L'approche la plus courante pour décrire la double couche est d'en distinguer deux parties (modèle de Stern) :

- la partie interne (couche de Stern ou de Helmholtz), dans laquelle se manifeste le caractère spécifique des interactions. Les ions de cette couche se déplacent donc avec la particule et sont des contre-ions.
- la partie diffuse, ou couche de Gouy-Chapman, où les ions sont mobiles et sont considérés comme indifférents à la surface. Elle est constituée de co-ions et de contre-ions. Les co-ions sont soumis à la fois à une attraction (à cause de la présence de la couche de Stern constituée de contre-ions) et une répulsion (surface de même signe). De la même façon, les contre-ions sont soumis à une attraction et à une répulsion en provenance de la surface et de la couche de Stern, respectivement. L'agitation ayant également un rôle, la couche diffuse a des propriétés complexes.

Il existe cependant d'autres modèles plus complexes tels que celui de la triple couche (*Grahame 1947 ; Westall et Hohl 1980*).

La Figure 1 présente également l'évolution du potentiel électrostatique en fonction de la distance à la surface dans le modèle de Stern. Dans cet exemple, le potentiel de surface est noté  $\psi_0$ . La décroissance est décrite comme linéaire dans la couche de Stern et exponentielle dans la couche diffuse, jusqu'à atteindre une valeur  $\psi_{DC}$ . Cette valeur n'est pas la valeur finale : elle continuera à décroître jusqu'à devenir nulle dans la solution.



**Figure 1. Représentation schématique de la distribution des ions au voisinage d'une surface chargée positivement et la variation du potentiel électrostatique au voisinage de la distance (modèle de Stern ou de la double couche) (extrait de (Canseco Ruiz 2009)).**

Le potentiel électrostatique au sein de la double couche peut être décrite en fonction de la concentration en ions par l'équation de Poisson-Boltzman (Hunter 1987). Cette équation différentielle non-linéaire ne sera pas présentée et ne possède pas de solution explicite générale, mais elle peut être simplifiée et linéarisée via quelques simplifications. En particulier, si la charge de surface est faible (< 25 mV) la linéarisation conduit alors à l'équation :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x)$$

où  $\kappa$  est égal à

$$\kappa = \left( \frac{e^2 \sum_i n_i^0 z_i^2}{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T} \right)^{\frac{1}{2}}$$

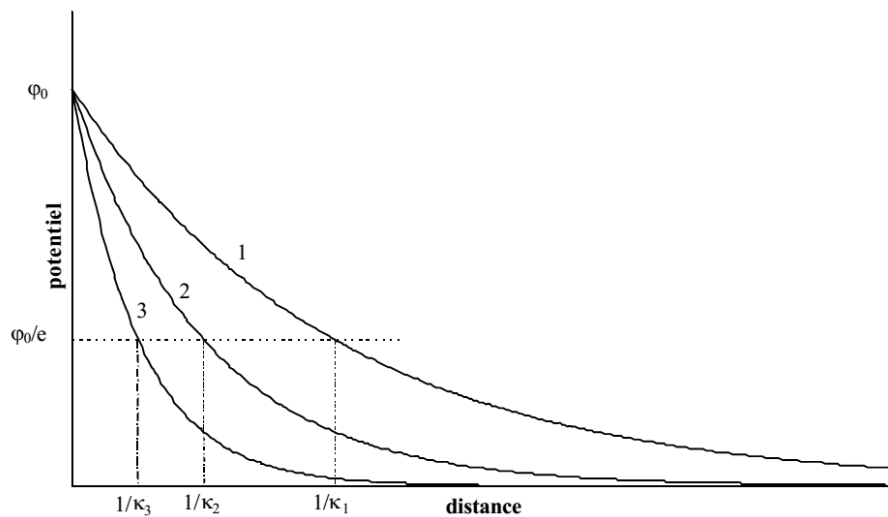
Il s'agit de l'approximation de Debye-Hückel. Le potentiel zéro est celui « à l'infini », c'est-à-dire loin de la surface de la particule. L'inverse du paramètre  $\kappa$  représente l'étendue de la double couche et est appelé longueur de Debye.  $\kappa$  dépend, entre autre, de la force ionique  $I$  de la solution définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

où  $C_i$  est la concentration en ions  $i$  exprimée en mol/L. Comme  $n_i^0 = C_i N_A$  ( $N_A$  étant le nombre D'avogadro), la longueur de Debye  $\kappa^{-1}$  s'écrit :

$$\kappa^{-1} = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2e^2 N_A I} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Ainsi, la longueur de Debye diminue avec l'augmentation de la force ionique. La double couche se trouve donc de plus en plus compressée au fur et à mesure que la concentration en ions dans la solution augmente. Ceci est illustré dans la Figure 2.



**Figure 2.** Effet de la force ionique de la solution sur la taille de la couche diffuse. La courbe 1 correspond à une solution faiblement concentrée, la courbe 3 à la solution la plus concentrée (extrait de (Nachbaur 1997)).

## 1.2 Le potentiel zêta

Le potentiel zêta (noté  $\zeta$ ) d'une particule en suspension correspond au potentiel à la surface de cisaillement, qui est définie en considérant le déplacement relatif du solide et de la solution : la partie de la solution la plus proche de la surface va rester solidaire du solide, vis-à-vis duquel elle sera donc immobile, alors que la partie située à une distance plus grande va se déplacer par rapport au solide. La limite entre ces deux types de comportement définit la surface de cisaillement, plan qui comprend la couche de Stern et une partie de la couche diffuse. Une vision schématique est proposée Figure 3. La

mesure du potentiel zêta de particules en suspension constitue donc un moyen important de caractériser expérimentalement la double couche de ces particules.

Il est à noter que le potentiel zêta dépend, entre autre, de la force ionique de la solution, comme illustré sur la Figure 4. La vitesse à laquelle décroît le potentiel au sein de la couche diffuse est en effet fonction de la force ionique : plus cette dernière est élevée, plus la double couche est comprimée et plus la valeur du potentiel zêta diminue.

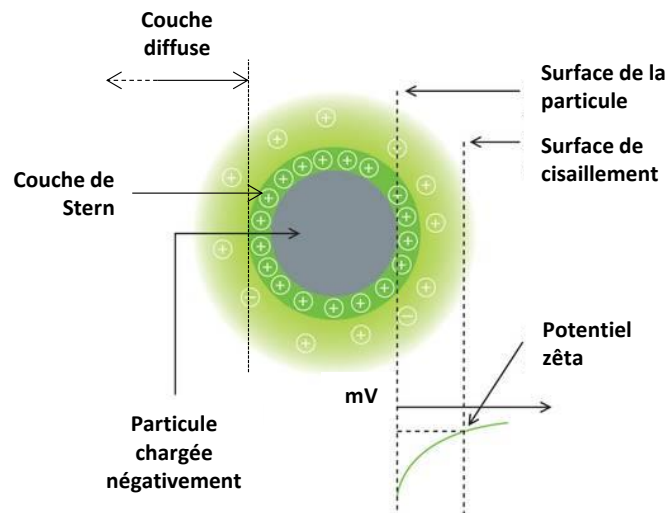


Figure 3. Présentation schématique du potentiel zêta.

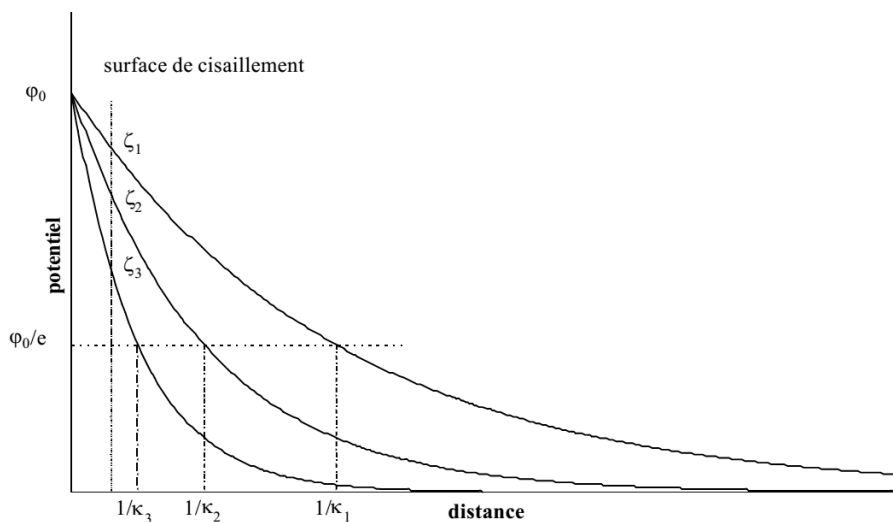
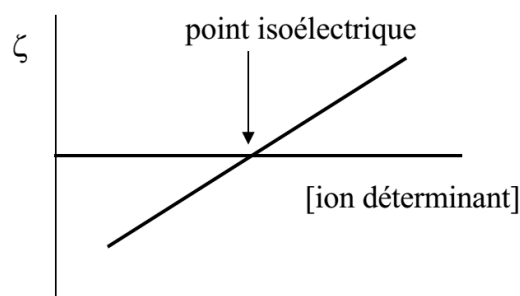


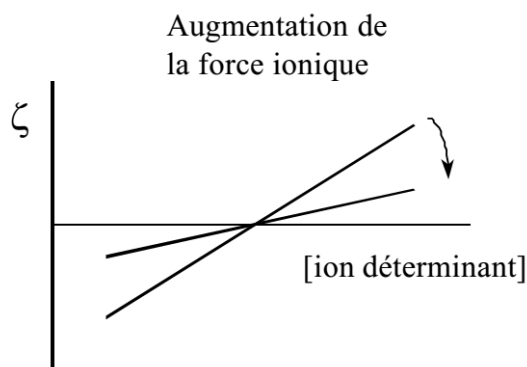
Figure 4. Influence de la force ionique de la solution sur le potentiel zêta de la particule. La couche de Stern n'est pas représentée dans ce schéma. . La courbe 1 correspond à une solution faiblement concentrée, la courbe 3 à la solution la plus concentrée (extrait de (Nachbaur 1997)).

Comme dit plus haut, les ions ont différents comportements vis-à-vis de la surface (ils déterminent le potentiel, sont indifférents à la surface ou spécifiquement adsorbés). Ces différents comportements

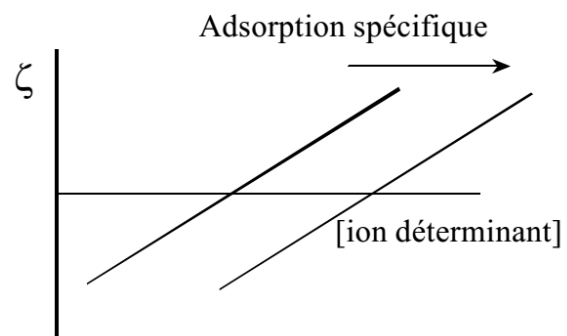
permettent de décrire l'évolution du potentiel zêta en fonction de la composition de la solution. La Figure 5 représente l'évolution du potentiel zêta en fonction de la concentration en ion déterminant. Par définition, le point isoélectrique correspond à la concentration pour laquelle le potentiel zêta est nul. Ce point est distinct du point de charge nulle, qui lui correspond à une charge de surface nulle. Ces deux points concordent quand il n'y a pas d'adsorption spécifique. Dans ce cas, une augmentation de la concentration en ions indifférents conduit à une augmentation de la force ionique et donc à une diminution du potentiel zêta en valeur absolue. Ce point est illustré sur la Figure 6 (situation analogue à celle de la Figure 4). Dans le cas d'une augmentation de la concentration en ions spécifiquement adsorbés le point isoélectrique est déplacé (Figure 7).



**Figure 5. Evolution schématique du potentiel zêta en fonction de la concentration en ion déterminant le potentiel (ici un cation). En pratique, l'évolution n'est pas linéaire.**



**Figure 6. Schéma illustrant l'effet de l'augmentation de la concentration en ions indifférents (force ionique plus élevée).**



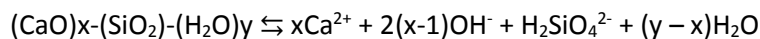
**Figure 7. Schéma illustrant l'effet de l'augmentation de la concentration en ion spécifiquement adsorbés (et dans l'hypothèse d'une force ionique constante)**

## 2. Le silicate de calcium hydraté (C-S-H)

Le C-S-H est le principal constituant d'un ciment hydraté et est responsable des propriétés physico-chimiques du matériau. Cet hydrate a donc déjà fait l'objet d'importants travaux sur sa solubilité, sa structure, sa composition ou encore sa charge de surface.

### 2.1 Solubilité et composition du C-S-H

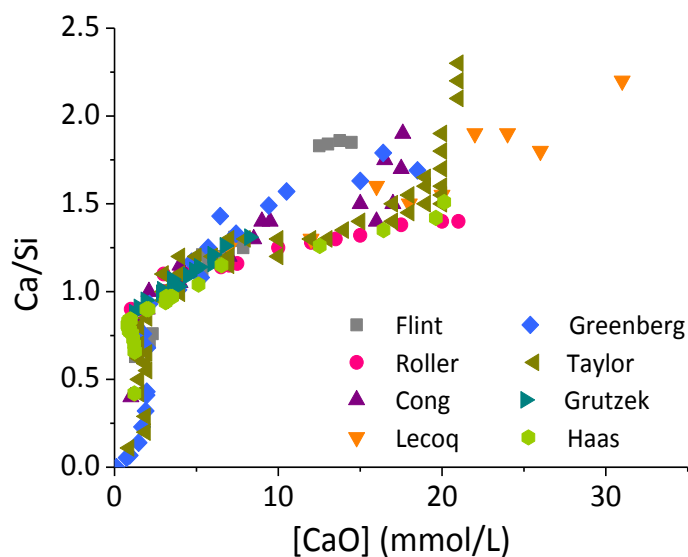
Le silicate de calcium hydraté est un minéral en équilibre avec une solution aqueuse. La formation du C-S-H résulte de l'équilibre de solubilité suivant (*Greenberg 1960*):



Le produit de solubilité associé vaut  $K_s = (\text{Ca}^{2+})^x (\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})(\text{OH}^-)^{2(x-1)}$ , (Z) désignant l'activité de l'espèce Z en solution. x (le rapport Ca/Si) étant une variable, une infinité de valeurs pourrait exister pour ce produit de solubilité, entraînant ainsi une certaine complexité dans la description des équilibres mise en jeu.

Pour une concentration donnée en calcium, la concentration en silicates dans la solution d'équilibre ainsi que le pH sont donc fixés par cet équilibre solubilité. Plus la concentration en calcium s'élève dans la solution, plus la concentration en silicates diminue et réciproquement. Le pH de la solution d'équilibre est fortement basique, variant de 9.8 à 12.5 environ lorsque la concentration en calcium augmente de 1 à 22 mmol/L (limite de solubilité de la portlandite à 25°C).

La composition du solide, généralement décrite à partir du rapport molaire CaO/SiO<sub>2</sub> (noté Ca/Si) est lui-même fixé par les concentrations en silicates et calcium dans la solution (Figure 8).



**Figure 8. Evolution de la stœchiométrie du C-S-H en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (Cong et Kirkpatrick 1996 ; Flint et Wells 1934 ; Greenberg et Chang 1965 ; Grutzek 1989 ; Haas 2012 ; Lecoq 1993 ; Roller et Erwin 1940 ; Taylor 1950).**

Comme précisé plus haut, il est impossible de décrire la solubilité du C-S-H par un unique produit de solubilité  $K_s$ . Ceci tend à montrer l'existence de plusieurs phases de C-S-H, chacune étant définie par un  $K_s$  particulier. L'observation de la figure précédente révèle deux asymptotes verticales : la première entre 2 et 4 mmol/L d'hydroxyde de calcium et la deuxième aux alentours de 20 mmol/L. Ainsi, une variation importante du rapport Ca/Si est observée pour une concentration en hydroxyde de calcium presque constante. Une asymptote peut donc être considérée comme étant le signe de la coexistence de deux phases différentes (en considérant que ces phases ont une stœchiométrie différente).

Récemment, Haas a représenté la courbe de solubilité expérimentale du C-S-H en prenant en compte les activités en Ca et Si des solutions d'équilibre mais aussi variations de pH (généralement, seules les concentrations en Ca et Si sont représentées). L'expression permettant tracer la solubilité du C-S-H à partir des trois grandeurs précédentes (obtenue à partir de l'équation de la dissolution du C-S-H) est :

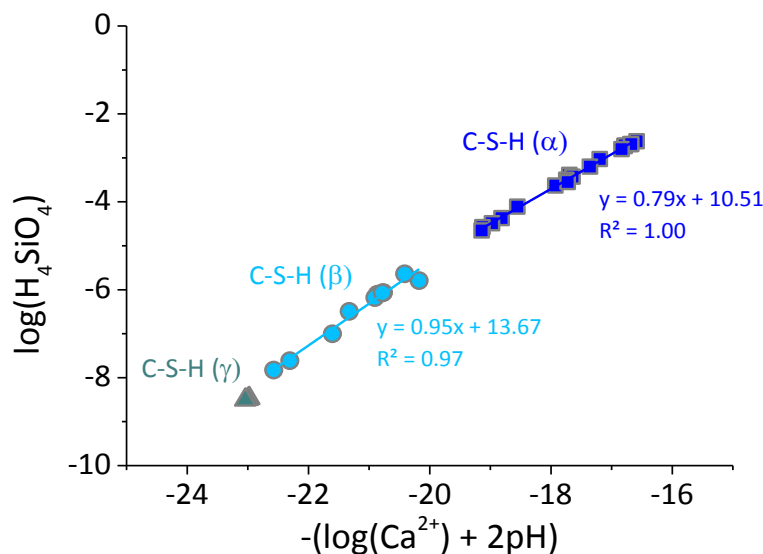
$$\text{Log}(\text{H}_4\text{SiO}_4) = \text{log}(K_s) - x(\text{log}(\text{Ca}^{2+}) + 2\text{pH})$$

Ce mode de représentation est illustré sur la Figure 9, où l'ordonnée à l'origine représente le  $K_s$  et la pente le rapport Ca/Si du solide. Une rupture de pente entre différents groupes de points expérimentaux est ainsi mise en évidence et trois phases de C-S-H sont alors distinguées. Ces phases sont nommées d'après les travaux de Lecoq (qui se basait sur l'évolution du rapport Ca/Si avec la concentration en hydroxyde de calcium) : le C-S-H( $\alpha$ ), le C-S-H( $\beta$ ) et le C-S-H( $\gamma$ ) (Lecoq 1993). Chacune

de ces phases est alors définie par un unique produit de solubilité permettant de décrire plusieurs stœchiométries.

Les domaines de stabilité de ces trois phases ont également été déterminés :

- C-S-H( $\alpha$ ) :  $0.66 < C/S < 1$  - en solution  $2 \text{ mmol/L} < [\text{CaO}] < 3 \text{ mmol/L}$
- C-S-H( $\beta$ ) :  $1 < C/S < 1.5$  - en solution  $3 \text{ mmol/L} < [\text{CaO}] < 22 \text{ mmol/L}$
- C-S-H( $\gamma$ ) :  $C/S > 1.5$  - en solution  $22 \text{ mmol/L} < [\text{CaO}] < 30 \text{ mmol/L}$



**Figure 9. Courbes de solubilité de C-S-H en prenant en compte le pH. Cette représentation met en évidence les trois phases de C-S-H (Haas 2012).**

Un modèle thermodynamique a également été développé dans l'étude de Haas. Ce modèle permet de décrire l'ensemble du système étudié (Ca/Si, pH, charge de surface et concentration en Ca et Si) grâce à la particularité d'inclure les trois différentes phases de C-S-H (avec des produits de solubilité différents).

L'introduction générale présentait la réaction de précipitation du C-S-H (Equation (2)), écrit  $(\text{CaO})_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$ . L'eau est donc également une variable de la composition de cet hydrate, au même titre que l'oxyde de calcium. En plus de cette eau de structure, il existe de l'eau présente dans les pores du matériau. Cette distinction entre eau chimiquement liée (structurale) ou non est rendue délicate d'un point de vue expérimental. En effet, la teneur en eau retenue par le solide dépend de l'historique du séchage de l'échantillon et de la vitesse à laquelle l'eau a été éliminée mais également du taux d'humidité de l'environnement (Taylor 1997). En moyenne, il a été déterminé que la teneur en eau



d'un C-S-H de rapport C/S proche de 1.7 (dans une pâte hydratée de  $C_3S$  et sous humidité de 11%) est de deux molécules d'eau par atome de silicium. Lorsque la pâte de  $C_3S$  est totalement saturée en eau, la teneur en eau du C-S-H monte à quatre molécules d'eau par silicium. Par ailleurs, il existe une méthode de séchage, dite "D-drying", qui permet d'éliminer toute l'eau des pores. Il reste alors l'eau "non évaporable" qui est de l'ordre de 1.3 à 1.5 molécules par atome de silicium.

Hong a utilisé cette technique de séchage sur des échantillons de C-S-H de différents rapports Ca/Si qu'il a ensuite analysés par thermogravimétrie pour déterminer l'évolution de la teneur en eau avec le rapport Ca/Si (Hong 2000). Deux pertes d'eau à deux températures différentes ont été observées. La première, vers 105°C, correspond à de l'eau faiblement liée, tandis que la deuxième, présente jusqu'à 1000°C, est constituée d'eau fortement liée. L'auteur reconnaît cependant que la distinction entre ces deux types d'eau est difficile et purement arbitraire. Seul le pourcentage d'eau global est donc présenté ici en fonction du rapport Ca/Si (des corrections ont été réalisées par l'auteur pour les rapports Ca/Si > 1.5 du fait de la présence de portlandite) (Figure 10). Ces mesures révèlent une augmentation de la teneur en eau du C-S-H avec son rapport Ca/Si.

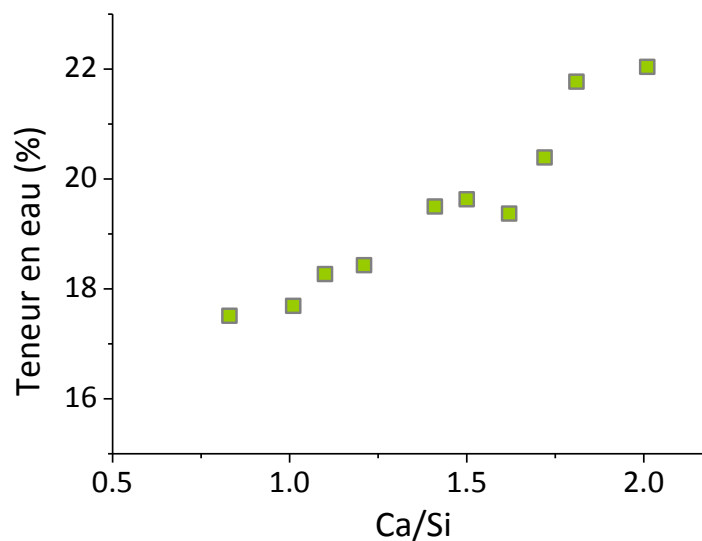


Figure 10. Evolution de la teneur en eau d'échantillons de C-S-H en fonction du rapport Ca/Si (Hong 2000).

## 2.2 Structure du C-S-H

Le C-S-H est souvent considéré comme étant un hydrate de faible cristallinité (Taylor 1986). Cependant, une analyse par diffraction des rayons X (DRX) de cet hydrate a permis de mettre en

évidence des raies de diffraction caractéristiques d'un certain ordre à longue distance (Figure 11). La largeur importante des raies observées par DRX est généralement liée à la petite taille des domaines cohérents de diffraction (la présence de micro-défauts peut aussi en être une cause) (Garbev 2008 ; Nonat 2004 ; Renaudin 2009). Ceci est en accord avec une observation par microscopie à force atomique (AFM), réalisée par Gauffinet en 1998, où une taille des particules de C-S-H de 60x30x5 nm a été mesurée (Garrault-Gauffinet 1998 ; Gauffinet 1998) (Figure 12). Jennings confirme également la taille nanométrique des particules de C-S-H par des analyses SANS (Small Angle Neutron Scattering). Une taille de 4.2 nm est déterminée (Jennings 2008).

Haas (Haas 2012) a pu obtenir au microscope électronique en transmission (MET) un cliché de diffraction de particules de C-S-H, confirmant ainsi le caractère cristallin des C-S-H (Figure 13).

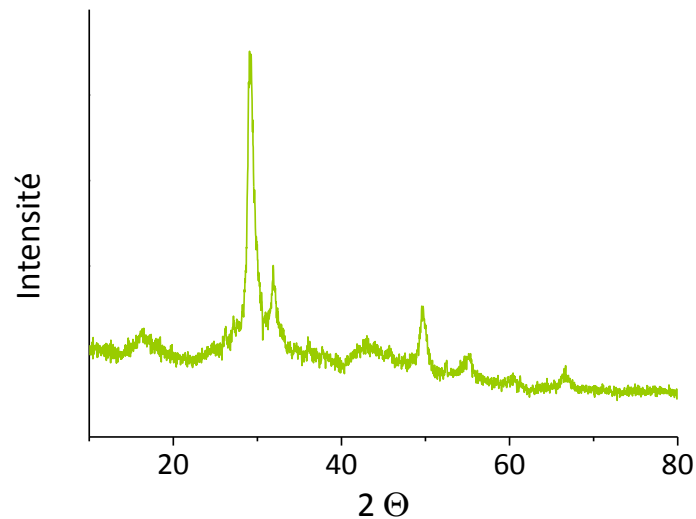


Figure 11. Diagramme de diffraction d'un C-S-H de rapport C/S=0.95, extrait de Haas (Haas 2012)

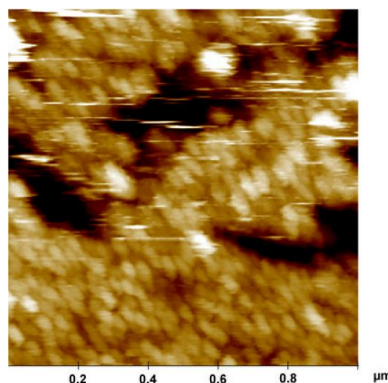
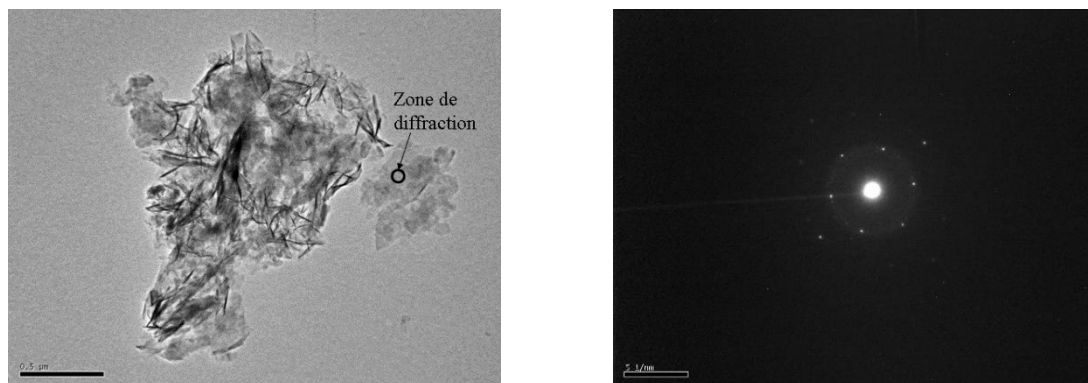


Figure 12. Observation AFM de particules de C-S-H à la surface d'alite après quatre heures de contact avec une solution saturée d'hydroxyde de calcium (Garrault-Gauffinet 1998).



**Figure 13. A gauche, une observation au MET d'un C-S-H de rapport C/S = 0.90, synthétisé avec un rapport L/S de 50 à 25°C, grandissement 40kx. A droite, le cliché de diffraction associé à la zone de diffraction (Haas 2012).**

Au fil des différentes études, plusieurs structures ont été imaginées pour le C-S-H, mais la structure en feuillets est rapidement devenue une hypothèse nécessaire à la compréhension de diverses observations comme l'adsorption d'eau (Feldman et Sereida 1970) ou encore le diffractogramme X des C-S-H aux petits angles. Cette hypothèse a par la suite été mise en évidence grâce à un ensemble de techniques à l'ordre local (microscopie électronique en transmission à haute résolution par exemple (Haas 2012 ; Hong 2000)), mais aussi grâce aux similitudes observées avec certains minéraux à structure en feuillets comme la tobermorite, un minéral naturel (Taylor 1997, 1992). Il s'agit d'un hydrate dont la stœchiométrie et la densité sont proche de celles d'un C-S-H de faible Ca/Si. Les diffractogrammes X de ces deux hydrates sont également proche. Renaudin est d'ailleurs parvenu à reproduire les diffractogrammes de C-S-H de différents Ca/Si à partir du modèle de la tobermorite monoclinique grâce à la méthode de Rietveld. Cette dernière consiste à simuler des diffractogrammes expérimentaux en ajustant les paramètres d'un cristal modèle (Renaudin 2009).

Trois phases de tobermorite existent et correspondent à trois degrés d'hydratation : la tobermorite 14 Å (riversideite), la tobermorite 11 Å (tobermorite s.s.) et la tobermorite 9 Å (plombierite) (McConnell 1954). Elles sont caractérisées par les différentes valeurs de  $d_{002}$  obtenues pour diffraction des rayons X (9.3 Å, 11.3 Å et 14.6 Å, respectivement). Les différentes phases pouvant être présentes en même temps, leur faible cristallinité ainsi que des défauts structuraux importants ont rendu difficile la détermination de la structure des différentes phases. Hamid a néanmoins présenté un modèle de structure ordonnée de la tobermorite 11 Å qui sert depuis de modèle pour la structure du C-S-H (Hamid 1981) (Figure 14). La structure a par la suite été améliorée par Merlino (Merlino 2001, 1999).

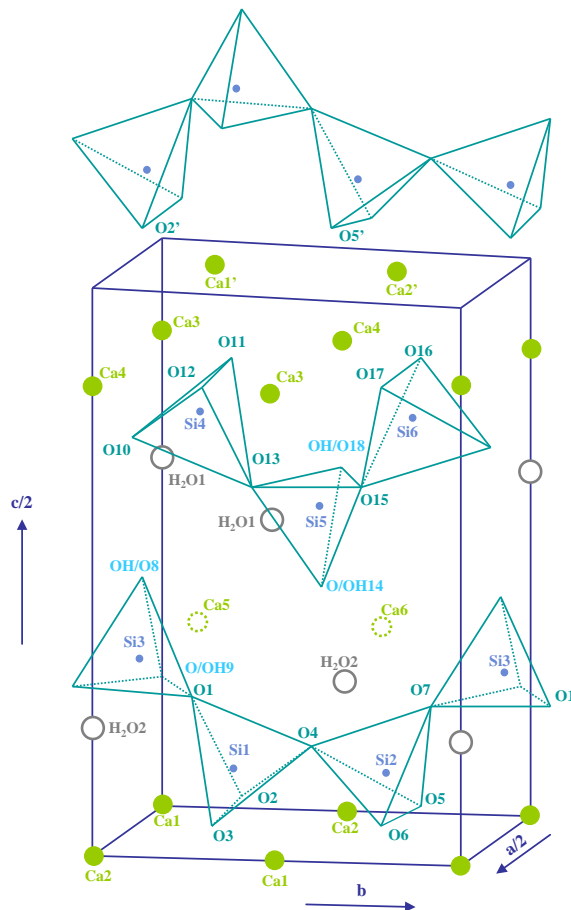


Figure 14. Structure de la tobermorite 11 Å (Hamid 1981).

Il est à présent couramment admis que le C-S-H possède une structure en feuillets, avec une couche d'ions calcium intercalée entre des chaînes de silicates. La couche de calcium est composée de deux plans décalés l'un par rapport à l'autre, et les couches de silicates sont formées de chaînes linéaires de tétraèdres de silicates, qui sont pour leur part constituées par un motif de trois tétraèdres de silices qui se répète. Un tel motif est appelé « drierkett », terme qui désigne la répétition d'un même motif toutes les trois unités (Taylor 1974). Deux des tétraèdres du motif partagent deux de leurs atomes d'oxygène avec le plan calcium, le troisième tétraèdre reliant le dimère de silicate au dimère de silicate du motif suivant. Ce troisième tétraèdre est alors dit « pontant ». Le tétraèdre pontant voit alors deux de ces atomes d'oxygène non partagés. La charge est compensée par des protons ou d'autres cations. L'interfeuille est composé par des molécules d'eau et des ions calcium lorsque le rapport Ca/Si est supérieur à 0.66.

Les particules de C-S-H, composées donc de plusieurs feuillets, sont liées ensemble par des forces de surface. De l'eau peut s'immiscer et circuler dans les pores entre chaque particule (Powers 1958). Selon Powers, l'eau située en interfeuille peut être expulsée de façon irréversible après un séchage.

Feldman et Serada ont par la suite considéré cette action partiellement réversible, permettant ainsi d'expliquer les variations de longueurs d'une pâte de ciment hydraté lors de cycles de mouillage-séchage (Feldman et Ramachandran 1971). En effet, après séchage, des liens solides-solides vont se créer entre les feuillets, réduisant l'espace interfeuillelet.

A son tour, Daimon apporte sa contribution en faisant la synthèse de ces deux modèles (Daimon 1977). Il distingue différents types de pores. Les pores intercrystallites (entre deux particules) similaires aux pores décrits par Powers (mais pouvant se gonfler en présence d'eau), les pores intracrystallites correspondant à l'espace interfeuillelet décrit par Feldman et enfin les mésopores qui se situent entre différents amas de C-S-H.

Jennings propose un modèle reposant sur les précédents travaux, mais en y distinguant deux types de C-S-H : le C-S-H basse densité et le C-S-H haute densité (Jennings 2000). Il considère ici l'assemblage de briques élémentaires sphériques qui flocculent pour former de plus grands édifices. En plus de décrire la densité, ce modèle permet également de décrire quantitativement la surface. Jennings améliore ensuite son modèle en décrivant les blocs élémentaires comme étant des disques de section transverse de 5 nm, se rapprochant ainsi davantage de la réalité (Jennings 2008) (Figure 15). Ce modèle permet entre autre de décrire la densité du C-S-H sous différentes conditions d'humidité.

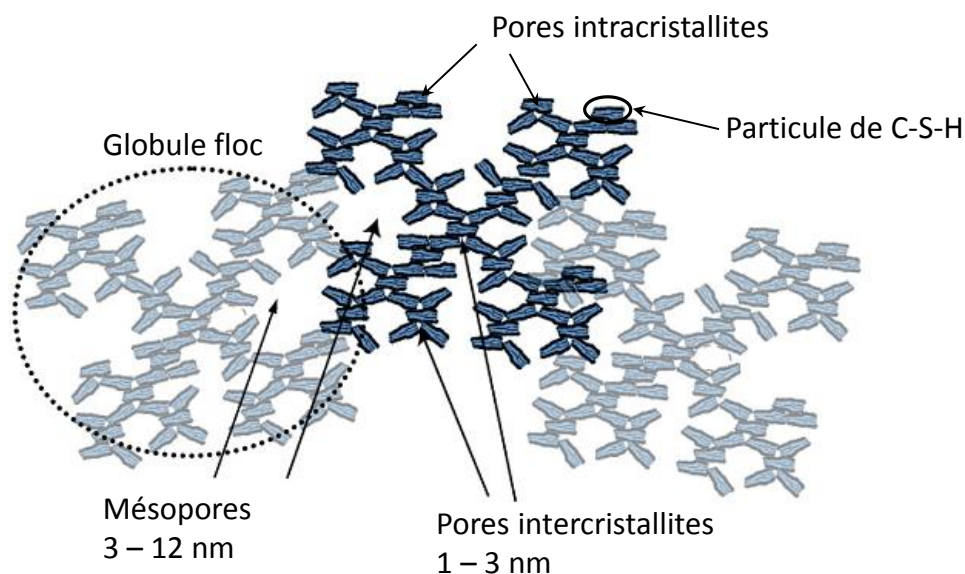
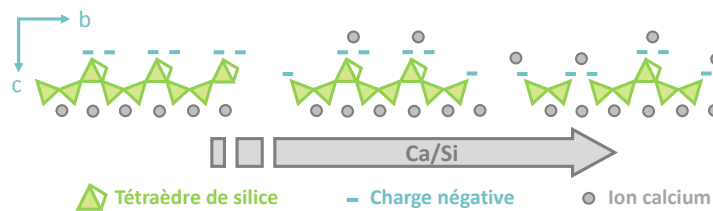


Figure 15. Les différents pores dans un gel de C-S-H. Plusieurs particules s'agglomèrent pour former un flocculat (Jennings 2008).

## 2.3 Evolution de la structure du C-S-H

Comme décrit précédemment, la stœchiométrie du C-S-H évolue avec la concentration en hydroxyde de calcium du milieu. Ce changement implique également une variation de structure (Figure 16). Pour des conditions d'équilibre avec de faibles concentrations en hydroxyde de calcium (et donc pour un faible Ca/Si) les chaînes silicates sont « quasi infinies » (Cong et Kirkpatrick 1996). Lorsque la concentration en hydroxyde de calcium augmente dans la solution d'équilibre (ceci augmentant en conséquence le rapport Ca/Si du solide), les tétraèdres pontants disparaissent aléatoirement et la longueur moyenne des chaînes silicates diminue. Pour des concentrations en hydroxyde de calcium élevées, les chaînes silicates sont essentiellement des dimères (Cong et Kirkpatrick 1996 ; Klur 1996). Une diminution de l'espace interfeuillelet (mesurée par DRX) est également observée pour le C-S-H  $\beta$  et est mise en relation avec la présence d'ions calcium dans cet espace (Klur 1996).



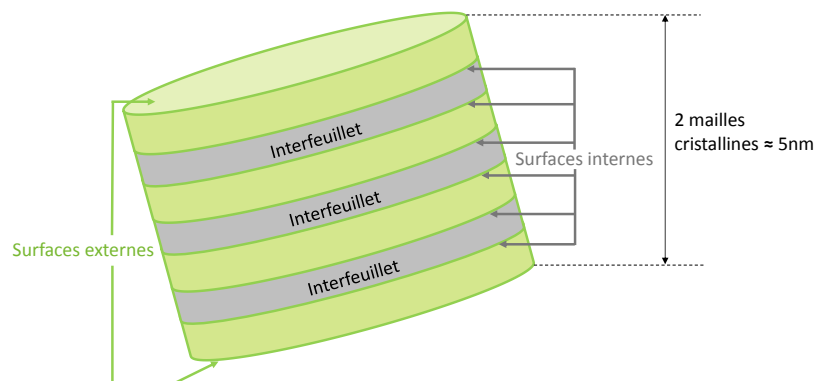
**Figure 16. Evolution de la structure des C-S-H (représentation simplifiée) en fonction du rapport Ca/Si (Haas 2012).**

Le milieu dans lequel se trouve le C-S-H ayant une influence directe sur sa structure, l'influence de la température a été étudiée par quelques auteurs, notamment par résonance magnétique nucléaire (RMN) (Courault 2000 ; Viallis-Terrisse 2000 ; Young 1988). Il apparaît que la longueur des chaînes de silicates augmente avec la température pour un même rapport Ca/Si.

## 2.4 Surface du C-S-H

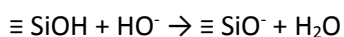
En considérant que le plan basal des particules observées à l'AFM (Figure 12) correspond à l'axe c de la structure de la tobermorite 11 Å (Figure 14), l'épaisseur de 5 nm de ces particules équivaut alors à deux mailles cristallines. La nanoparticule est alors composée de quatre feuillets séparés par trois

interfeuillet. Deux surfaces externes pour six surfaces internes peuvent ainsi être dénombrées (Courault 2000 ; Gauffinet 1998) (Figure 17).



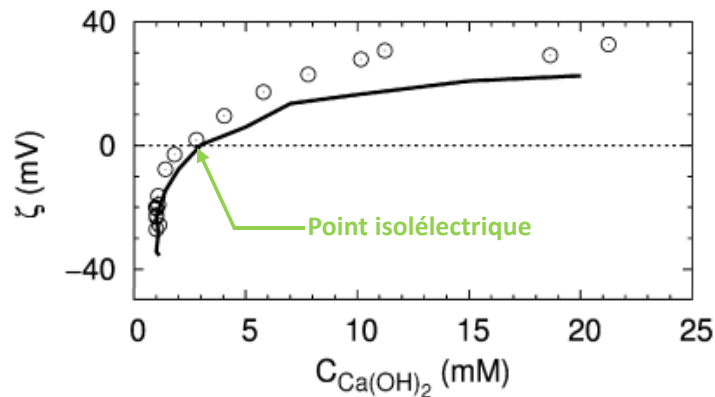
**Figure 17. Empilement de feuillets d'une particule de C-S-H de dimensions 60x30x5 nm (représentation simplifiée), extrait de Haas (Haas 2012).**

Les tétraèdres de silicates pontants et les tétraèdres aux extrémités des chaînes possèdent des atomes d'oxygène non liés, ce qui forme des groupes Si-OH aussi appelés sites silanols. L'augmentation du pH de la solution d'équilibre des C-S-H induit une dissociation partielle de ces groupes, donnant ainsi une charge négative à la surface du C-S-H au fur et à mesure que la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre augmente (Equation (4)), charge qui peut être compensée par les cations présents dans l'interfeuillet où à la surface (Nachbaur 1997 ; Viallis-Terrisse 2001).



Le nombre de sites silanols ionisés augmentant avec le pH, une augmentation de la densité de charges négatives est ainsi observée. Parallèlement, lorsque la concentration en hydroxyde de calcium dans la solution d'équilibre augmente, la compensation de la charge par les ions calciums devient plus importante, et peut même inverser la charge de surface apparente des particules de C-S-H (Nachbaur 1997). Labbez a d'ailleurs réussi à modéliser par la méthode Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique l'évolution du potentiel zêta des particules de C-S-H en suspension en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium du milieu (Labbez 2007). Le résultat de la simulation a été comparé à des mesures expérimentales (Figure 18). La charge négative de la surface du C-S-H pour de faibles concentrations en hydroxyde de calcium, la compensation de cette charge négative par les ions calciums pour  $[\text{Ca}(\text{OH})_2] \approx 2 \text{ mmol/L}$  (le potentiel zêta devient nul) ainsi que la surcompensation de la charge de surface pour des concentrations en chaux supérieures sont clairement mises en évidence.

La modélisation a également permis de montrer que l'inversion de charge est purement électrostatique et ne résulte pas d'une adsorption spécifique (donc chimique) du calcium.



**Figure 18.** Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension calculé (courbe) et mesuré (ronds) en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la solution (*Labbez 2007*).

Quelques auteurs se sont intéressés aux effets de la température sur la charge de surface du C-S-H. Barbarulo a mesuré l'évolution du potentiel zêta d'une suspension de C-S-H en fonction de la concentration en calcium dans la solution d'équilibre à 50°C. Il s'est particulièrement intéressé au point isoélectrique. Ce dernier apparaît pour  $[Ca^{2+}] = 3.8$  mmol/L, soit presque le double qu'à 20°C. Plus de calcium est donc nécessaire à 50°C pour annuler la charge de surface négative du C-S-H, qui possède donc par conséquent une surface davantage ionisée à haute température qu'à l'ambiante (*Barbarulo 2002*). Il n'y a pas de données concernant des températures plus basses, mais il est probable que la surface suive la voie inverse, à savoir une surface moins ionisée à basse température.

Courault a également observé un allongement des chaînes silicatées avec la température. Ainsi, à 90°C, le C-S-H présente une structure constituée de longues chaînes de tétraèdres de silicates, quel que soit le rapport Ca/Si. A concentration en chaux égale dans la solution d'équilibre, le rapport Ca/Si du C-S-H est également plus élevé à 90°C qu'à 25°C (*Courault 2000*). Une adsorption de calcium plus importante avec la température est donc là aussi observée.

Cette spécificité du C-S-H (l'évolution de sa charge de surface apparente suivant la concentration en hydroxyde de calcium de la solution d'équilibre) lui confère ainsi la possibilité d'adsorber différentes espèces, en particulier des anions pour de hauts Ca/Si.



### 3. Interactions du C-S-H avec des espèces anioniques

Le type d'interaction diffère selon le type d'anion. Par exemple, les aluminates sont capables de pénétrer dans la structure du matériau. Il convient donc de faire le point sur cette incorporation. D'autres anions ne vont interagir qu'avec la surface du C-S-H, sans aller au sein de la structure. Les sulfates et les chlorures font partie de ce cas de figure. Les différents auteurs se sont intéressés aux mécanismes mis en jeu mais aussi à l'aspect quantitatif de cette adsorption. En revanche, aucune donnée concernant l'adsorption d'autres anions (tels que les nitrates ou les bromures, par exemple) n'a été trouvée.

Différents paramètres tels que la température ou la nature du contre-ion ont également été investigués.

#### 3.1 Incorporation d'aluminate au sein de la structure du C-S-H

L'aluminium, élément qui entre dans la composition des matériaux cimentaires, est capable de pénétrer dans la structure du C-S-H (*Copeland 1967*). Plus la concentration en aluminium dans la solution d'équilibre est importante, plus son incorporation dans le C-S-H est élevée : le rapport Al/Si du C-S-H augmente (*Chen 2007 ; Faucon 1999 ; L'Hôpital 2014 ; Pardal 2009*). Cette insertion se fait via une substitution des silicates des chaînes silicatées par des aluminates (*Andersen 2006 ; Faucon 1998 ; Kalousek 1957 ; Richardson et Groves 1993 ; Thomas 2003*).

La localisation de l'aluminium a fait l'objet de nombreuses études, notamment par RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).

Il apparaît ainsi que l'aluminium s'insère principalement en environnement tétraédrique par substitution d'un silicium tétravalent par un aluminium trivalent. Les aluminiums en site tétraédrique sont notés Al[IV] et occupent plus particulièrement les tétraèdres dits pontants d'une chaîne « drierketten » du C-S-H (*Andersen 2003 ; Pardal 2012 ; Richardson 1999 ; Richardson 1993*). Il s'agit alors d'aluminate  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Pegado a montré à partir de modélisation moléculaire que la structure du C-A-S-H est plus stable si la substitution silicium/aluminium a lieu en site pontant plutôt qu'en site non pontant ou en fin de chaîne (*Pegado 2014*). Quelques cas de substitution de tétraèdres de silicates non pontants sont néanmoins observés quand le rapport  $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$  est supérieur à 0.95 (dans ce cas le

nombre de tétraèdres pontants est moins important du fait de la diminution de la longueur des chaînes) (Faucon 1999 ; Lognot 1998 ; Pardal 2012).

Dans tous les cas, la substitution  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  conduit à un défaut de charge.

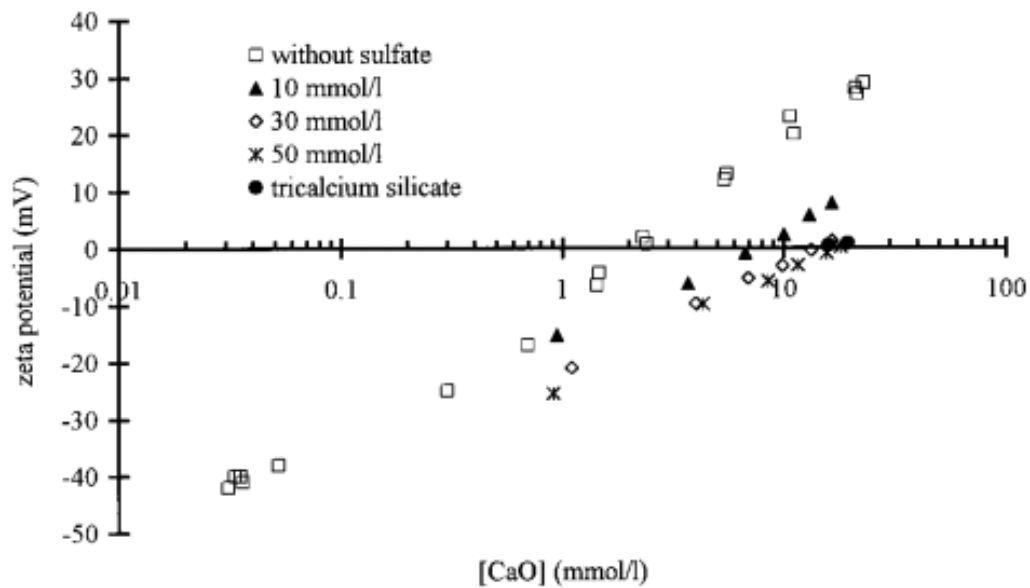
L'aluminium peut également être présent en site pentaédrique et octaédrique (respectivement Al[V] et Al[VI]) en substitution du calcium en site dans l'espace interfeuille, mais toutefois en nombre restreint (Andersen 2003 ; Faucon 1999 ; Stade et Muller 1987). Cette hypothèse est créditée par l'augmentation de l'espace interfeuille (Renaudin 2009). Une autre étude (Pardal 2012) émet l'hypothèse de la présence d'Al[V] et Al[VI] sur le côté des particules de C-A-S-H.

Pour une haute concentration en calcium, il a été suggéré que l'Al(VI) ne soit pas dans le C-S-H mais dans un hydroxyde d'aluminium amorphe ou un aluminat de calcium hydraté à la surface du C-S-H (Andersen 2006). Une incertitude est donc encore présente pour la localisation de l'Al(V) et l'Al(VI).

## 3.2 Le C-S-H en présence de sulfates

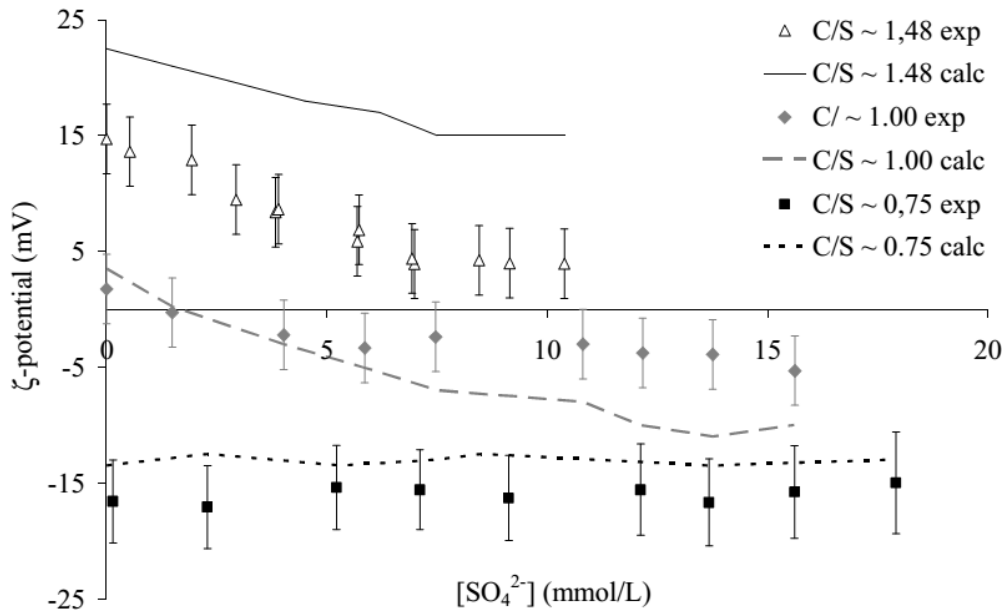
### Identifications des mécanismes

Pour Nachbaur, qui a étudié l'influence de la présence de sulfates (issus de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) sur le potentiel zêta de suspension de C-S-H, il y a adsorption spécifique des ions sulfates sur la surface du C-S-H (Nachbaur 1997 ; Nachbaur 1998). En effet, ces anions sont capables de modifier considérablement la valeur du point isoélectrique des particules de C-S-H vers les concentrations en calcium plus élevées, effet que ne sont pas capables de produire des ions indifférents à la surface. Ainsi, pour une même concentration en calcium la valeur du potentiel sera plus faible : les sulfates adsorbés à la surface du C-S-H viennent diminuer la charge de surface apparente de celui-ci. Cette interaction est davantage marquée aux fortes concentrations en hydroxyde de calcium, suggérant la formation de complexes de surface entre le calcium et les sulfates (Figure 19).



**Figure 19. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension avec différentes concentration de  $K_2SO_4$  en fonction de la concentration en calcium (Nachbaur 1998).**

Medala (*communication interne*) confirme ce résultat d'adsorption spécifique des sulfates par le biais de simulations Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, les interactions électrostatiques ne suffisant pas à expliquer la fixation des sulfates lors des simulations numériques. La formation de paires d'ions  $Ca^{2+}-SO_4^{2-}$  ( $CaSO_4^0$ ) à la surface du C-S-H permet de modéliser les résultats expérimentaux de manière très satisfaisante. Des mesures de potentiel zêta ont également été effectuées dans cette étude. La Figure 20 présente les résultats obtenus pour différents rapports Ca/Si en fonction de la concentration en sulfates ajoutés (à partir de  $Na_2SO_4$ ), ainsi que les courbes simulées correspondant à chaque cas. Pour un C-S-H de faible Ca/Si (0.75), aucune évolution du potentiel zêta n'est à signaler. Pour des rapports Ca/Si plus élevés (1.0 et 1.48), le potentiel zêta des particules diminue avec la concentration en sulfates, signe de leur adsorption à la surface du C-S-H. Pour ces deux Ca/Si, la charge de surface apparente des particules de C-S-H est positive à l'état initial du fait de la surcompensation de charge induite par l'adsorption des ions calcium. Cette première adsorption de calcium permet alors celle des ions sulfates. Il est à noter que, dans le cas d'un rapport Ca/Si de 1.0, l'adsorption de sulfates, ou la diminution de l'adsorption des ions calcium, conduit à l'inversion de la charge de surface apparente des particules de C-S-H.



**Figure 20. Potentiel zêta de particules de C-S-H en suspension et de différents rapport Ca/Si en fonction de la concentration en sulfates (ajout de  $Na_2SO_4$ ). Les points correspondent aux mesures expérimentales et les lignes aux simulations (Medala).**

Barbarulo est en accord avec les auteurs précédant. De plus, aucun impact de la présence de sulfates sur les diffractogrammes réalisés par DRX n'est observé, signe d'une adsorption surfacique uniquement (il n'y a pas de modification de la distance interfoliaire qui aurait pu suggérer une adsorption au sein de l'interfeuillet) (Barbarulo 2002, 2003).

### Etude quantitative

Les sulfates sont ajoutés aux suspensions de C-S-H de différents rapports Ca/Si et pour différentes températures sous la forme de  $CaSO_4$  (Skapa 2009) ou de  $Na_2SO_4$  (Barbarulo 2002, 2003 ; Divet et Randriambololona 1998) (Medala, communication interne). Les résultats obtenus par ces auteurs sont regroupés sur la Figure 21. Une augmentation de l'adsorption des ions sulfate avec le rapport Ca/Si du C-S-H qu'ils soient associés avec du calcium ou du sodium est systématiquement observée. L'adsorption est par ailleurs très faible voire inexistante pour un rapport Ca/Si < 1. Dans ce cas, la charge de surface est négative : les résultats observés ne sont donc pas étonnant.

Les différences d'adsorption mesurées par Barbarulo et Medala (dans le cas d'ajout de  $Na_2SO_4$ ) sont liées aux conditions expérimentales de ces deux études. Barbarulo a en effet travaillé avec un rapport liquide/solide (noté L/S) de 50, tandis que Medala a opéré avec un L/S de 10.

Une adsorption plus importante est d'ailleurs obtenue en présence de calcium plutôt que de sodium (les données de Skapa peuvent être directement comparées à celles de Medala, ces deux auteurs travaillant avec le même L/S). Le rôle important du calcium dans l'adsorption de sulfates est donc de nouveau mis en avant, le sodium étant incapable d'inverser la charge de surface négative du C-S-H.

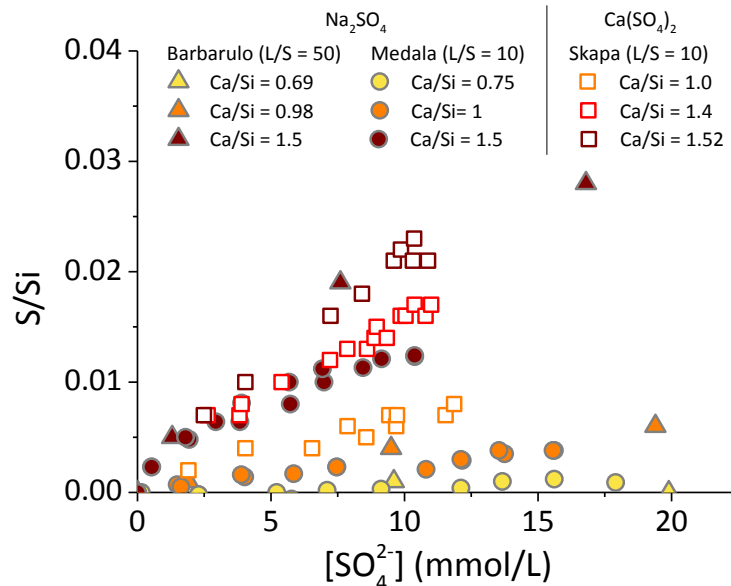


Figure 21. Isothermes d'adsorption de sulfate par des C-S-H de différents Ca/Si à 20°C, dans le cas d'ajout de CaSO<sub>4</sub> (Skapa 2009) et de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Barbarulo 2002) (Medala, communication interne) dans des suspensions de C-S-H. S/Si est un rapport molaire, S représentant la quantité adsorbée de sulfates et Si la quantité de silicium au sein du C-S-H.

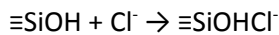
### 3.3 Le C-S-H en présence de chlorures

Pour cet anion, les différentes publications disponibles laissent davantage place au doute en ce qui concerne le type d'interaction les liant au C-S-H.

Une partie des auteurs pense que les interactions entre les Cl<sup>-</sup> et la surface des C-S-H est de nature physique (due aux forces électrostatiques ou de Van Der Waals) (Elakneswaran 2009 ; Hirao 2005 ; Nguyen 2007).

Par exemple, Elakneswaran traite du lien entre potentiel électrocinétique et l'adsorption de chlorures par des hydrates grâce à des mesures de potentiel zêta sur des pâtes de ciment hydratées mises en contact avec des solutions de NaCl de différentes concentrations (Elakneswaran 2009). Les mesures de potentiel zêta révèlent une diminution de ce potentiel quand la concentration en chlorure

augmente, ce qui amène l'auteur à la conclusion que l'adsorption de  $\text{Cl}^-$  par le C-S-H serait la conséquence de la réaction suivante sur les sites silanols non ionisés :



Elakneswaran appuie cette hypothèse par les résultats de Viallis-Terrisse (*Viallis-Terrisse 2001*) et Nachbaur (*Nachbaur 1998*) qui montrent dans leur travaux que les ions sodium sont des ions indifférents vis-à-vis de la surface des C-S-H et n'interviennent donc pas dans le phénomène d'adsorption. Il paraît cependant difficile pour des chlorures de s'adsorber sur une surface neutre ou négative. Par la suite, l'auteur calcul le potentiel zêta du C-S-H à partir des résultats des mesures réalisées sur les pâtes de ciment. Pour se faire, le potentiel zêta est considéré comme étant une moyenne du potentiel zêta de chaque phase de la pâte, ce qui n'est absolument pas réaliste (dans le calcul ne sont d'ailleurs considérés que le C-S-H et la portlandite, alors que d'autres phases sont présentes).

Ces valeurs de « potentiel zêta de C-S-H » sont par la suite comparées aux résultats obtenus par simulation du potentiel de surface de C-S-H en prenant en compte l'équation (5) et en choisissant une constante d'équilibre de manière à faire coïncider courbe simulée et courbe « expérimentale ». Cette comparaison est cependant hors propos. En effet, la simulation calcule le potentiel de surface, valeur supérieure (en valeur absolue) au potentiel zêta (potentiel au plan de cisaillement de la double couche de la particule).

Enfin, l'auteur émet une autre hypothèse : suite à cette adsorption d'ions chlorures à la surface du C-S-H (cette dernière présentant alors une surface négative), des alcalins seraient susceptibles de s'adsorber à leur tour pour contrebalancer la charge de surface. Néanmoins, plusieurs études traitant de l'adsorption d'alcalins font état d'une adsorption sur les sites silanols ionisés (*Bach 2013 ; Haas 2012 ; Hong et Glasser 1999 ; Hong et Glasser 2002 ; Viallis-Terrisse 2001*).

Pour sa modélisation du transport des ions chlorure au sein de matériaux cimentaires, Nguyen (*Nguyen 2007*) utilise l'hypothèse formulée par différents auteurs (*Beaudouin 1990 ; Luping et Nilsson 1993 ; Wowra et Setzer 1997*) et selon laquelle des  $\text{Cl}^-$  sont piégés au sein des interfeuilletts du C-S-H. Il explique ce phénomène en appliquant le modèle de la triple couche de Stern. Selon lui, les ions  $\text{Na}^+$  forment une couche condensée (couche interne de Stern) au niveau des sites  $\text{SiO}^-$  du C-S-H. La compensation électrique est assurée par une couche externe formée par les ions  $\text{OH}^-$ . Cette couche externe étant peu rigide, la présence d'ions  $\text{Cl}^-$  dans l'interfeuillet est expliquée par un mécanisme d'échange entre les ions  $\text{Cl}^-$  de la solution et les ions  $\text{OH}^-$  des feuilletts.

Cependant, les alcalins ne peuvent pas surcompenser la charge de surface du C-S-H du fait de sa valence (Viallis-Terrisse 2001), empêchant de ce fait une quelconque compensation par des Cl<sup>-</sup> ou des OH<sup>-</sup>. De plus, dans la suite de la présentation du modèle utilisé, Nguyen considère que la capacité d'échange du C-S-H est constante et ne prend donc pas en compte l'évolution éventuelle du pH de la solution, du rapport Ca/Si du C-S-H et donc de l'état de surface de ce dernier.

Viallis-Terrisse (Viallis-Terrisse 2000) émet l'hypothèse que les ions chlorures sont des ions indifférents à la surface (pas de déplacement notable du point isoélectrique observé par mesure de potentiel zêta) et qu'ils ne sont présents que dans la couche diffuse des particules de C-S-H. Elle montre également par analyse RMN du <sup>35</sup>Cl que les chlorures présentent le même signal dans l'eau ou dans le cas d'analyse de C-S-H humide. Il n'y aurait alors pas d'adsorption de chlorure par le C-S-H.

D'autres auteurs, au contraire, privilégient l'hypothèse d'une adsorption chimique (Beaudouin 1990 ; Diamond 1986 ; Ramachandran 1971).

Ainsi, Ramachandran s'est intéressé à l'hydratation d'une pâte de C<sub>3</sub>S en présence de CaCl<sub>2</sub> et distingue trois types d'interactions avec le C-S-H : dans une couche chimisorbée à leur surface, présent dans l'espace interfeuille, et intimement liés dans la structure du C-S-H.

Beaudouin et Ramachandran ont ajouté du CaCl<sub>2</sub> à des suspensions de C-S-H de différents Ca/Si et cherchent à apporter des précisions au travail précédent. Les chlorures adsorbés (en surface, dans l'interfeuille ou directement dans la structure) peuvent être séparés en deux groupes distincts. Le premier type de chlorure est soluble dans l'eau et pas dans l'alcool, et correspondrait aux anions chimisorbés à la surface et à ceux présents dans l'interfeuille. Le deuxième groupe correspond aux chlorures non solubles dans l'eau mais solubles dans l'alcool et donc plus étroitement liés au solide (c'est-à-dire incorporés dans la structure). Ce dernier groupe est minoritaire. Cependant, la quantité mesurée (par EDXA, analyse dispersive de Rayons X) de ces chlorures incorporés dans la structure étant très faible (inférieur à 0.25 % de la quantité totale), il pourrait s'agir d'artefacts subsistants après les différents lavages. Une telle technique d'analyse ne permet pas non plus d'affirmer que ces traces de chlore sont en surface ou dans la structure.

Une disparité des différentes hypothèses pouvant expliquer l'adsorption du chlore par le C-S-H est donc notable, contrairement au sulfate. Cependant, les arguments pour des interactions d'origine physique semblent les plus réalistes, sans que des mécanismes clairs soient mis en évidence.

Parallèlement à ses études qualitatives, des éléments quantitatifs ont également été produits.

Malheureusement, il est difficile de comparer les résultats des études précédentes et d'avoir des données cohérentes. En effet, les différentes études ne sont pas réalisées dans des conditions expérimentales similaires (méthode de synthèse, rapport liquide/solide des suspensions, rapport Ca/Si, température, sel ajouté...) et ne présentent pas les isothermes d'adsorption de la même manière. La majorité de ces résultats est en effet représentée en termes de quantité de Cl<sup>-</sup> lié par gramme de C-S-H, ce qui ne permet pas de pouvoir comparer les résultats de différents auteurs. En effet, la masse de C-S-H synthétique n'est connue qu'après séchage de ces derniers, opération qui ne donnera pas nécessairement le même résultat suivant la méthode utilisée. De plus, l'adsorption d'anions étant a priori une adsorption de surface, il semble plus approprié de représenter les résultats en fonction de la surface spécifique du C-S-H. Dans ce sens, certains auteurs ont préféré représenter l'adsorption par le rapport molaire Cl/Si, le terme Cl représentant la quantité de chlorure adsorbé et Si la quantité de silicium contenu dans le C-S-H.

Enfin, toutes les données ne sont pas forcément mises à disposition, ce qui rend impossible la conversion d'un mode de représentation vers un autre.

Il est cependant possible d'obtenir des tendances.

Ainsi, Beaudouin (*Beaudouin 1990*) remarque que la quantité adsorbée de chlorures faiblement liés (solubles dans l'eau) dépend du rapport Ca/Si et de la surface spécifique du C-S-H. Comme pour les sulfates, l'adsorption de chlorure augmente avec le Ca/Si.

Wowra et Setzer (*Wowra et Setzer 1997*) ont étudié la différence d'adsorption de chlorures associés au sodium ou au calcium (dans le cas d'hydratation de C<sub>3</sub>S). Avec du calcium, une rétention plus forte est observée. La capacité du calcium à inverser la charge de surface négative du C-S-H (contrairement au sodium) apparaît donc, comme dans le cas des sulfates, au cœur du mécanisme d'adsorption des chlorures. D'après cette même étude, la présence simultanée de sulfates et de chlorures tend à diminuer l'adsorption de ces derniers dans le cas de pâte de C<sub>3</sub>S de trois mois. L'adsorption spécifique de sulfates est donc privilégiée par rapport à celle des chlorures.

D'autres facteurs pouvant influencer les interactions C-S-H/anions doivent néanmoins être encore pris en compte : la température du milieu et l'éventuelle présence d'aluminium au sein de la structure du C-S-H.



### 3.4 Influence de la température

Barbarulo et Skapa (*Barbarulo 2002 ; Skapa 2009*) ont observé un effet de la température pour un  $Ca/Si > 1.2$ . Dans ce cas l'adsorption des sulfates augmente avec la température. Pour les  $Ca/Si$  plus faibles, aucune différence significative n'est notée (Figure 22 et Figure 23). Divet (*Divet et Randriambololona 1998*) s'est focalisé sur des C-S-H de rapport  $Ca/Si$  de 1.57 à 20, 50 et 80 °C et observe de même une augmentation de l'adsorption des sulfates avec la température. Ces résultats vont dans le sens de l'observation de Barbarulo sur l'état de surface du C-S-H quand la température augmente, à savoir une ionisation plus importante (voir le paragraphe 2.4 de ce chapitre) et donc une adsorption plus élevée de calcium et, par conséquent, de sulfates.

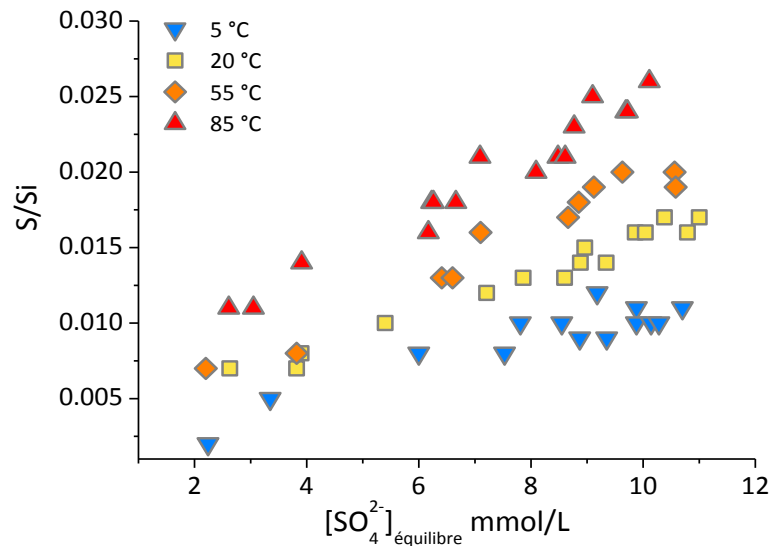


Figure 22. Isothermes d'adsorption des ions sulfate par des C-S-H de rapport  $Ca/Si$  de 1.4 dans le cas d'ajout de  $CaSO_4$  pour différentes températures (*Skapa 2009*).

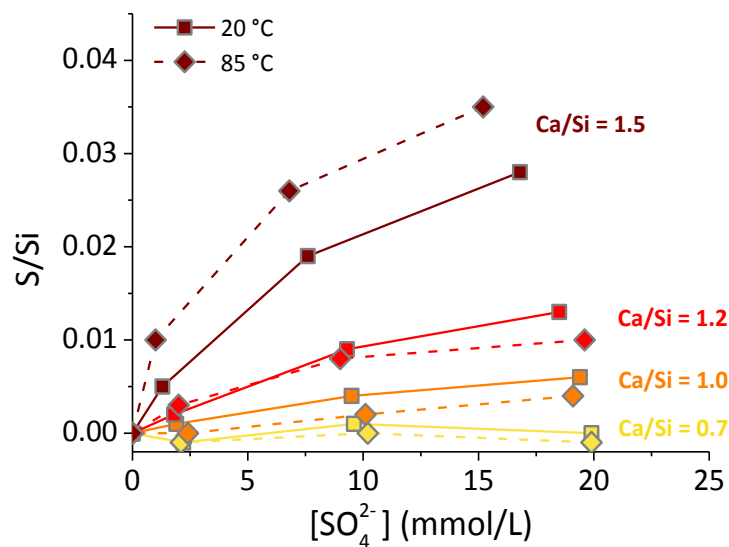


Figure 23. Isothermes d'adsorption des sulfates par des C-S-H de différents rapports Ca/Si (0.7, 1.0, 1.2 et 1.5) à 20 et 85 °C (Barbarulo 2002).

Pour les chlorures, une seule étude concernant exclusivement le C-S-H a été trouvée. Zibara observe une diminution de cette adsorption quand la température augmente et ceci pour de faible concentration en chlorures (0.1 mol/L, 1 mol/L), alors que la tendance inverse est observée pour de hautes concentrations (3.0 mol/L) (Zibara 2008). Aucune explication n'est proposée.

Quelques études traitant de systèmes complexes existent (le C-S-H étant d'après différentes études à l'origine d'une partie importante de l'adsorption de chlorures dans les matériaux cimentaires, il a semblé intéressant d'élargir le contexte d'étude dans ce cas (Hirao 2005 ; Luping et Nilsson 1993)), mais sont contradictoires. Selon Roberts, une augmentation de la température conduit à une diminution de l'adsorption de chlorures (Roberts 1962).

Wowra et Setzer ont pour leur part observé une augmentation de l'adsorption de chlorures avec la température dans le cas de pâte de ciment hydraté avec ajout de CaCl<sub>2</sub> (Wowra et Setzer 1997), ce qui va dans le même sens que l'étude d'Ipavec, pour qui une diminution de la température conduit à une diminution de l'adsorption de chlorures (Ipavec 2013).

### 3.5 Influence de l'incorporation d'aluminium

Skapa (Skapa 2009) a complété son étude d'adsorption des ions sulfates en s'intéressant également au C-A-S-H. les échantillons ont été synthétisés à partir de TEOS (TetraEthylOrthoSilicate), de nitrate

d'aluminium ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) et d'oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ). L'utilisation de ces réactifs implique de faire la synthèse en présence d'éthanol afin de dissoudre le TEOS. Il est donc nécessaire à la fin de la réaction de filtrer la suspension et de la laver pour enlever l'éthanol et les nitrates. Les échantillons ont tous été synthétisés dans l'optique d'obtenir un Al/Si de 0.04. Après séchage, les échantillons sont ensuite redispersés dans des solutions de sulfate de calcium. Cette méthode de synthèse ne constitue cependant pas une méthode « idéale » : des impuretés peuvent toujours être présentes suite au lavage. L'auteur présente d'ailleurs les diffractogrammes obtenus par analyse de diffraction des Rayons-X des différents échantillons synthétisés. Pour des Ca/Si de 0.92 et 1.32 les diffractogrammes obtenus correspondent bien à des figures de diffraction de C-S-H, ce qui n'est pas le cas pour des Ca/Si de 1.41 et 1.53 qui ne présentent aucun pic de diffraction, excepté un signal extrêmement faible à environ  $30^\circ\theta$ . L'explication avancée pour ces échantillons est une perte de cristallinité avec le Ca/Si. Néanmoins, les résultats comparés de l'adsorption de C-S-H/C-A-S-H sont présentés Figure 24, mais sont à manipuler avec prudence.

Pour un faible Ca/Si (environ 1), l'incorporation d'aluminium ne semble pas avoir d'influence. Pour des  $\text{Ca/Si} \geq 1.3$ , l'adsorption de sulfates semble être plus importante en présence d'aluminium : les C-A-S-H 1.41 et 1.53 mis à part (à la vue de leur caractérisation par DRX), l'adsorption dans le cas du C-A-S-H 1.32 est supérieure à celle dans le cas du C-S-H 1.52. La précipitation de monosulfoaluminate de calcium pourrait être à l'origine de ce phénomène.

Aucune étude traitant des interactions chlorure/C-A-S-H n'a été trouvée jusqu'à présent.

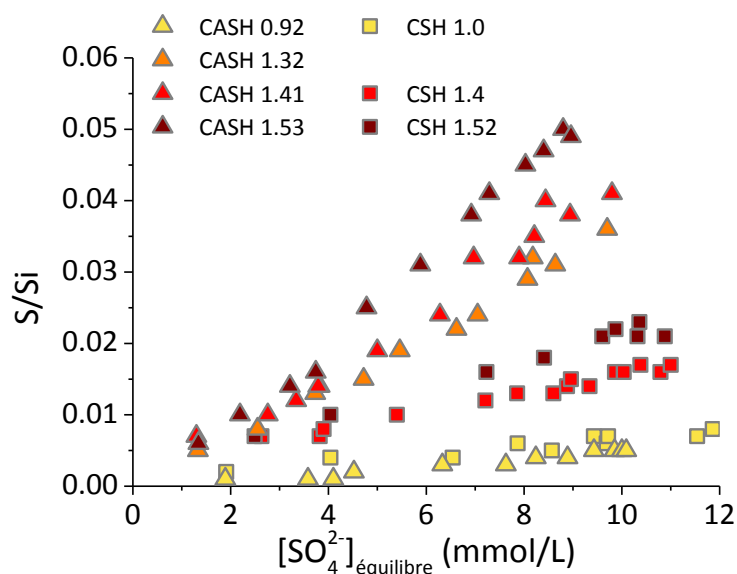


Figure 24. Isothermes d'adsorption des ions sulfate par des C-S-H et des C-A-S-H (Al/Si = 0.04) de différents rapports Ca/Si dans le cas d'ajout de  $\text{CaSO}_4$  (Skapa 2009).

## 4. Conclusion

Suite à cette revue bibliographique, différents problèmes apparaissent. Si les résultats présentés ici concernant l'adsorption de sulfates sont cohérents suivant les auteurs (qualitativement et quantitativement), il n'en est rien en ce concerne les chlorures. Le mode d'adsorption n'est toujours pas clair, les quantités adsorbées mesurées ne sont pas comparables, l'impact de la température est opposé suivant les auteurs et l'influence éventuelle de la présence d'aluminium n'est même pas évoquée. Il semble cependant que l'hypothèse d'une adsorption physique soit la plus probable. Aucune mesure de potentiel zêta n'a été trouvée dans la littérature. De telles mesures auraient néanmoins permis de voir l'éventuelle influence des chlorures sur les propriétés électriques des particules de C-S-H et sa double couche.

Il semble donc nécessaire de faire une étude expérimentale plus poussée dans le cas des ions chlorures (sel de calcium ou sel d'alcalin), mais également sur d'autres types d'anions comme les bromures et les nitrates (aucune étude portant sur ces sels n'ayant été trouvée). En effet, les anions peuvent interagir différemment avec les particules de C-S-H selon leur type (possibilité d'une adsorption spécifique par exemple, comme les sulfates) et ainsi modifier les propriétés de surface du C-S-H, et, à plus grande échelle, avoir une influence sur un matériau cimentaire dans son ensemble.

Des ajouts de sels dans des suspensions de C-S-H ayant diverses conséquences sur le système (comme une modification de la charge de surface apparente (après une éventuelle adsorption d'ions par les particules) et de la composition de la double couche des particules, ou encore une augmentation de la force ionique de la solution et donc un changement de la solubilité du C-S-H), il convient de mettre en place une méthodologie permettant l'analyse complète du système après modification. En particulier, les interactions C-S-H/anions prenant place à l'interface surface/solution (et donc au sein de la double couche), il est nécessaire de pouvoir analyser les propriétés électriques des particules.

Le prochain chapitre va donc présenter les différentes techniques d'analyse ayant été utilisées dans le cadre de ce travail.



## **Chapitre 2 : Méthodologie et techniques expérimentales**



L'étude d'un système modèle à l'équilibre (c'est-à-dire au terme de son évolution) implique tout d'abord de choisir les réactifs de façon à atteindre l'équilibre dans un temps compatible avec la durée de l'étude.

Ensuite, la méthodologie adoptée dans ce travail pour analyser les échantillons peut se résumer de la manière suivante :

- mélange des réactifs,
- maturation et homogénéisation (par agitation) des échantillons de C-(A-)S-H à une température donnée,
- ajout de sel pour obtenir la concentration désirée,
- maturation et homogénéisation des échantillons modifiés à une température donnée,
- mesure du potentiel zêta des particules en suspensions,
- séparation des phases liquides et solides,
- analyse des solutions d'équilibre,
- analyse du solide par diffraction des rayons X.

Différents paramètres peuvent alors être pris en compte (la stœchiométrie du C-S-H, le type d'anion ajouté et le contre-ion associé, la concentration en sel ajouté, la température du milieu et l'incorporation d'aluminium), ce qui permet une étude complète.

Une telle méthodologie, qui implique une filtration des échantillons afin de pouvoir analyser les différentes solutions d'équilibre, est similaire à celle utilisée généralement dans les études de ce type. Néanmoins, le chapitre suivant va montrer les limites de cette méthode. Pour y pallier, une technique d'analyse *in situ* des suspensions a été développée. Elle est présentée à la fin du présent chapitre.

## 1. Synthèse de C-(A-)S-H

Différentes méthodes de synthèse de C-S-H existent : par hydratation de silicates tels que le  $C_3S$ , par précipitation (c'est-à-dire par le mélange de deux solutions afin d'en obtenir une qui soit sursaturée par rapport au C-S-H) ou encore par dissolution de solides dans de l'eau pure. L'hydratation de  $C_3S$  ne permet pas de contrôler le rapport Ca/Si du C-S-H et l'équilibre est long à atteindre. Cette méthode ne permet donc pas de remplir les besoins précisés précédemment. Parmi les deux techniques restantes,



celle reposant sur la dissolution de solide reste la plus simple et permet de cibler précisément un rapport Ca/Si. Le temps d'équilibre (un mois) est également raisonnable.

## 1.1 Réactifs utilisés

Tous les échantillons de C-S-H ont été synthétisés à partir de la dissolution de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et de chaux (CaO) dans de l'eau pure. Dans le cas de l'étude de C-A-S-H, de l'aluminate de calcium ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ou CA) a été ajouté au système en tant que source d'aluminium.

La silice utilisée est de la silice Aerosil 200 d'Evonik industries, une fumée hydrophile et amorphe obtenue par précipitation. La taille moyenne des particules est de 12 nm. Une surface spécifique élevée ( $230 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lui confère une réactivité importante.

La chaux est obtenue par décarbonatation de carbonate de calcium (VWR AnalaR NORMAPUR, pur entre 98.5 et 100 %) à  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant au minimum quatre heures.

L'eau est distillée et permutée par un système Milli-Q (passage dans différents filtres et échangeurs d'ions).

Les différents sels ajoutés aux suspensions pour cette étude d'adsorption d'ions ont systématiquement été étuvés à  $100^\circ\text{C}$  (ou plus pour les sels le permettant) pour enlever toute trace d'eau. Seuls le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et le  $\text{CaBr}_2$  n'ont pu bénéficier de cette étape : ils se liquéfient en effet très rapidement en température à cause de leur faible température de fusion. Par conséquent, le  $\text{CaBr}_2$  (anhydre) a été conservé sous azote afin d'éviter son hydratation et le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a pour sa part été conservé tel quel, tout en prenant en compte les quatre molécules d'eau dans les différents calculs.

## 1.2 Mode opératoire des synthèses

La température et le rapport Ca/Si des échantillons de C-(A-)S-H étant des variables dans le cadre de cette étude, seuls le rapport liquide sur solide des suspensions (L/S), le mode d'agitation et le temps d'équilibre ont été fixés. Le rapport L/S doit être suffisamment élevé pour favoriser l'homogénéité du produit et suffisamment faible pour en obtenir une quantité assez grande. Un bon compromis a été de choisir un rapport L/S de 20.

Comme dit précédemment, les échantillons de C-S-H ont été synthétisés par dissolution de chaux et de silice. Ces deux réactifs ont été introduits dans 250 mL d'eau ultra pure de façon à obtenir des rapports Ca/Si de 0.8, 1.0, 1.2 ou 1.42.

Pour les échantillons de C-A-S-H, les différents réactifs ( $\text{SiO}_2$ , CaO et éventuellement CA) ont été mélangés pour obtenir un rapport Ca/Si de 1 et un rapport Al/Si de 0.05 (un tel rapport est proche de la valeur observée dans le cas de matériaux cimentaires réels). Les quantités de réactifs utilisés sont résumées dans le Tableau 2.

Les différents rapports Ca/Si ont été choisis de manière à pouvoir étudier l'influence éventuelle de la charge apparente de surface : elle est négative pour du C-S-H 0.8 et positive pour les autres, avec une valeur de plus en plus élevée. Les espèces anioniques étant susceptibles de s'adsorber d'avantage sur des surfaces positives, les hauts rapports Ca/Si ont été privilégiés.

**Tableau 2 : Quantités des différents réactifs introduits dans 250 mL d'eau ultra pure pour la synthèse des suspensions de C-(A-)S-H avec un rapport L/S de 20.**

Echantillon	Ca/Si	Al/Si	CaO (g)	SiO <sub>2</sub> (g)	CA (g)
C-S-H	0.8	-	5.6737	7.596	-
	1.0	-	6.115	6.4655	-
	1.2	-	6.828	5.9	-
	1.42	-	7.5107	5.1653	-
C-A-S-H	1.0	0.05	5.97	6.4655	0.4257

Une fois le mélange des réactifs effectué, les échantillons sont placés sur une table à agitation orbitale jusqu'à ce que la réaction soit complète. Un réfrigérateur et une étuve ont été utilisés pour les études en température. A 23 °C (température du laboratoire) et à 40 °C, quatre semaines de maturation sont nécessaires pour le C-S-H, et six mois pour le C-A-S-H (*Emilie L'Hôpital, communication personnelle*). A 5 °C, des prélèvements ont été effectués et analysés à intervalles réguliers sur un échantillon test afin de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. L'évolution des concentrations en calcium et silicium en fonction du temps est présentée Figure 25. L'échantillon est stable à partir de quatre mois.

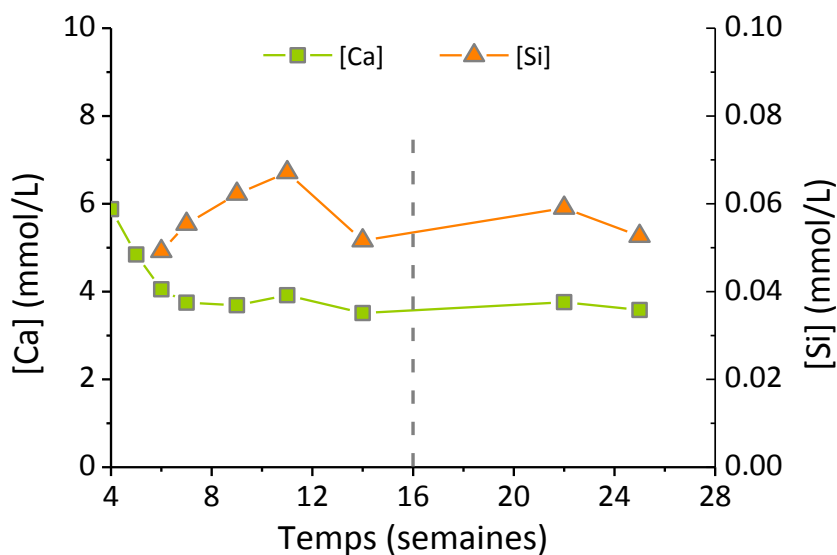


Figure 25. Evolution dans le temps des concentrations en calcium et silicium dans la solution d'équilibre d'un C-S-H de rapport Ca/Si = 1 et synthétisé à 5 °C.

Une fois l'équilibre atteint, une certaine quantité de sel (sous forme solide) est introduite dans les flacons afin d'obtenir la concentration en anion désirée. Les suspensions sont alors replacées sur les tables d'agitations pendant une semaine avant d'être analysées.

Il est à noter qu'aucune précaution particulière n'a été mise en place pour éviter la carbonatation des échantillons (la synthèse n'est pas réalisée sous atmosphère inerte). Aucune carbonatation n'a cependant été observée par la suite.

## 2. Mesure par acoustophorèse du potentiel zêta des particules de C-S-H en suspension

### 2.1 Principe de l'acoustophorèse

Un courant alternatif est appliqué à une suspension de particules colloïdales chargées, ce qui entraîne l'oscillation des particules à la même fréquence. Le liquide présent autour des particules se met aussi en mouvement, créant une onde ultrasonore qui sera détectée. Mais, du fait des différences de densité et de permittivité, ce mouvement n'est pas en phase avec le courant alternatif appliqué. Ce

phénomène d'émission d'onde acoustique, connu sous le nom de phénomène ESA (ElectroSonic Analysis), a été découvert en 1985 (Oja 1985).

Le signal ESA permet d'estimer la mobilité dynamique des particules qui est la mobilité des particules dans un champ électrique alternatif de fréquence donnée. Contrairement à la mobilité statique qui est la mobilité de particules chargées dans un champ électrique direct (courant continu), la mobilité dynamique dépend de la fréquence du champ électrique alternatif employé (James 1992) et est un signal complexe. La relation entre le signal ESA et la mobilité dynamique est la suivante :

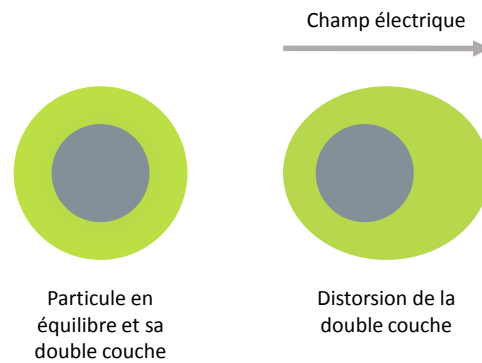
$$ESA = A(\omega) \frac{Z_s Z_t}{Z_s + Z_t} \phi_v \frac{\rho_p - \rho}{\rho} \mu_d$$

Avec :

- ESA (Pa.V<sup>-1</sup>.m), magnitude du signal ultrasonore (signal complexe)
- A(ω) (sans unité), facteur instrumental déterminé par une procédure de calibration avec la mesure du signal ESA d'une suspension de silicododecatungstate de potassium (KSiW) de mobilité dynamique connue
- $\frac{Z_s Z_t}{Z_s + Z_t}$  (kg.m<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup>), facteur d'impédance acoustique où Z<sub>s</sub> et Z<sub>t</sub> sont les impédances acoustiques de la suspension et du transducteur (Z<sub>i</sub> = (masse volumique de i).(vitesse du son dans i))
- φ<sub>v</sub> (sans unité), fraction volumique de particules dans la suspension
- ρ<sub>p</sub> (kg.m<sup>-3</sup>), masse volumique des particules
- ρ (kg.m<sup>-3</sup>), masse volumique du milieu dispersant (eau)
- μ<sub>d</sub> (m<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>), mobilité dynamique

L'appareil utilisé (Zétaprobe, du fabricant Colloidal Dynamics) permet d'imposer un champ électrique alternatif à treize fréquences allant de 0.3 à 11 MHz à une suspension colloïdale et mesure les ondes ultrasonores émises par la suspension grâce à un transducteur.

La mesure du signal ESA à 0.3 MHz permet d'obtenir la mobilité dynamique grâce à la relation précédente. Les mesures à différentes fréquences permettent d'obtenir les amplitudes et les phases de l'onde acoustique puis de la mobilité dynamique. Un calcul permet alors de déduire une valeur de potentiel zêta. Ce calcul, qui prend en compte la déformation de la double couche dans le champ électrique (Figure 26), ne sera pas présenté ici mais est détaillé dans le travail de Hunter et O'Brien (Hunter et O'Brien 1997).



**Figure 26. Déformation de la double couche d'une particule en suspension soumise à un champ électrique.**

## 2.2 Méthode expérimentale

Le potentiel zêta étant dépendant de la force ionique de la solution de la suspension étudiée, seules les suspensions de C-S-H avec une faible concentration en sel ajouté ont pu être étudiées par acoustophorèse. En particulier, des échantillons avec une concentration en anions ajoutée de 0.02 à 0.08 mol/L ont été analysés.

La mesure du potentiel zêta se fait en trois étapes de particules en suspension :

- Dix mesures successives de la suspension de C-S-H afin d'assurer une bonne reproductibilité.
- Séparation de la phase liquide de la phase solide grâce à un verre fritté (porosité P3) relié à une pompe.
- Mesure en mode « background » de la solution récupérée après filtration.

Cette dernière étape permet de corriger la valeur obtenue lors de la première, les ions contenus dans la solution pouvant influencer le détecteur. Il a d'ailleurs été remarqué que cette influence était d'avantage marquée pour des solutions plus concentrées.

## 3. Analyse des solutions d'équilibre

### 3.1 Filtration des suspensions

Afin de pouvoir analyser les solutions d'équilibre, une partie des suspensions des échantillons de C-(A-)S-H doit être filtrée afin de pouvoir effectuer les différentes mesures (pHmétrie et analyse de la

composition des solutions par différentes méthodes). Différentes techniques ont été utilisées afin d'investiguer l'éventuelle influence de la méthode de filtration sur la mesure d'adsorption d'ions (les résultats sont présentés dans le chapitre suivant).

- Filtration sous vide à l'aide d'un système Millipore muni d'un filtre de porosité 0.3  $\mu\text{m}$ .
- Décantation des suspensions pendant 24 heures, prélèvement puis analyse du surnageant,
- centrifugation des suspensions à 1000 tr/min et 5000 tr/min pendant trois minutes puis analyse du surnageant.

A chaque fois, une dizaine de millilitre de la solution d'équilibre de chaque échantillon est récupérée, ce volume étant suffisant pour réaliser les différentes analyses. Chaque filtrat est analysé trois fois pour vérifier la reproductibilité des différentes mesures. De plus, deux échantillons sont systématiquement synthétisés pour chacune des concentrations en anions étudiées. Un troisième échantillon est utilisé si les deux précédents présentent trop d'écart.

## 3.2 PHmétrie

Les mesures de pH ont été effectuées directement après la filtration avec un EUTECH Instrument pH 510 et une électrode combinée de Radiometer Analytical avec une gamme de pH de 0 à 14. Les calibrations ont été effectuées à partir de solutions étalons CertiPUR de Merck pH 7, pH 10 et pH 12. Une sonde de température est reliée au pHmètre, permettant ainsi de faire la correction adéquate (la température du laboratoire étant régulée à 23 °C et le pH des solutions étalons étant exact à 25 °C). Le pH de la solution d'équilibre des échantillons synthétisés en température (5 et 40 °C) a été mesuré grâce au Titrand 905 de Metrohm. Cet appareil permet d'enregistrer les abaques température-pH propre à chaque étalon (les données correspondantes étant fournies par le fabricant). Les étalons sont mis à la température d'étude pour la calibration. La mesure du pH des échantillons se fait également en température grâce à une cellule thermostatée.

### 3.3 Chromatographie ionique en phase liquide à haute performance

Cette technique d'analyse d'ions en solutions a été utilisée pour mesurer les concentrations en chlorure et en bromure. Le principe repose sur la séparation des espèces à analyser qui sont entraînées par un liquide (l'éluant ou phase mobile) à travers un solide (phase stationnaire). La phase stationnaire est placée dans un tube appelé colonne chromatographique. Les composants à analyser sont séparés suivant leur affinité avec les phases mobile et stationnaire. L'appareil utilisé est une DX 120 de Dionex qui permet un haut débit d'écoulement de la phase mobile, ce qui entraîne une augmentation de la pression dans le système et une diminution du temps nécessaire pour séparer les composants le long de la phase stationnaire. Un détecteur conductimétrique est placé après la colonne. Ce type de détection est particulièrement sensible et le signal mesuré est directement relié à la concentration des espèces en solution, ce qui nous intéresse particulièrement ici (en effet, l'étude de C-S-H en présence d'un mélange d'anions ne sera pas traitée ici : seul l'aspect quantitatif est important). Cependant l'éluant utilisé (un mélange  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) va avoir un impact sur la conductivité mesurée, impliquant donc un bruit de fond élevé (un tel mélange a une conductivité d'environ  $800 \mu\text{S}$ , bien supérieure à la variation d'une dizaine de  $\mu\text{S}$  imposé par le passage des ions à analyser). Pour pallier ce problème, un supprimeur chimique est placé en aval de la colonne. Après suppression, l'éluant est transformé en acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (échange  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ ). Cet acide est faiblement dissocié et produit une très faible conductivité. De plus, les espèces à analyser passe de même de la forme de sel à la forme acide, beaucoup plus conductrice. La suppression chimique permet donc un gain considérable de sensibilité.

Par ailleurs, l'appareil est relié à un passeur automatique d'échantillons AS40. L'ensemble est contrôlé à l'aide du logiciel PeakNet.

La gamme de calibration allant de 5 à 15 mg/L pour le chlore et de 10 à 50 mg/L pour le brome, les dilutions à effectuer peuvent être élevées (jusqu'à 4000 fois) ce qui peut engendrer des erreurs sur le résultat final. Les calibrations sont réalisées à partir de dilution de solutions commerciales (SCP Science). Les analyses sont réalisées directement après les mesures de pH afin d'éviter une altération des solutions dans le temps.

Il est à noter que les ions  $\text{Br}^-$  sont plus délicats à doser que les ions  $\text{Cl}^-$ . Le pic de rétention est en effet moins bien défini dans le cas du brome (plus large), ce qui entraîne une erreur supplémentaire.

### 3.4 Analyseur d'azote

Les concentrations en nitrates ont été mesurées grâce au module d'analyseur d'azote (TN, Total Nitrogen) d'un analyseur de carbone organique (TOC, Total Organic Carbon). L'appareil utilisé est un TOC-V<sub>CPN</sub> de Shimadzu.

Quand l'échantillon est introduit dans la chambre de combustion catalytique (à 720 °C), l'azote qu'il contient se décompose par pyrolyse en monoxyde d'azote NO (l'azote gazeux ne devient pas du monoxyde d'azote sous ces conditions). Le NO est ensuite refroidi et séché en passant dans un transporteur, puis analysé par un détecteur à chimiluminescence (le NO réagit alors avec de l'ozone O<sub>3</sub> pour former du NO<sub>2</sub> à l'état excité, qui perd de l'énergie pour revenir à son état fondamental en émettant de la lumière). Un signal observable sous forme de pic est obtenu.

La calibration est réalisée sur une gamme allant de 0 à 100 ppm à l'aide d'une solution de nitrate de potassium synthétisée au laboratoire et acidifiée à 4 % en volume avec de l'acide orthophosphorique à 42.5 %. Cette méthode a été privilégiée à la chromatographie ionique car les dilutions à effectuer sont plus faibles.

### 3.5 ICP-OES

Les mesures des concentrations des autres éléments (Ca, Si, K et Na) ont été faites par Mme Perrey et Mlle Nalet à l'aide d'un spectromètre ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) VISTA-PRO de Varian.

Les prélèvements des échantillons sont dilués afin d'avoir une concentration maximale de 500 mg/L pour le calcium et de 300 mg/L pour le potassium et le sodium. Les concentrations en silice ont été mesurées sur les échantillons tels quels, sans dilution (les silicates sont présents en faibles concentrations dans la solution d'équilibre d'un C-S-H). Dans tous les cas, les échantillons sont acidifiés à hauteur de 4 % en volume avec de l'acide nitrique à 35 % de qualité analytique afin d'éviter que les ions calcium réagissent avec les carbonates provenant de la dissolution de gaz carbonique (les solutions étant stockées à l'air libre en attente d'être analysées). En effet, la dissolution de CO<sub>2</sub> dans une solution à pH élevé (supérieur à 10.5) entraîne la formation d'ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans la solution qui sont susceptibles de précipiter avec les ions Ca<sup>2+</sup>. Les calibrations sont effectuées par reconstitution de matrices à partir de solutions commerciales (SCP Science).



L'échantillon est introduit dans une chambre dans laquelle se trouve un plasma via un nébuliseur. Le nébuliseur sert à créer un aérosol (mélange de gaz et de gouttelettes) à partir de la solution à analyser. Les gouttes sont filtrées en sortie du nébuliseur pour ne garder que les gouttes les plus fines. Arrivé dans le plasma, l'échantillon va subir différents processus :

- Désolvatation
- Vaporisation
- Dissociation et atomisation
- Ionisation et excitation

Vient ensuite une étape de désexcitation qui va provoquer l'émission des photons caractéristiques des éléments.

Il est cependant nécessaire de noter que le potassium et le sodium sont des éléments particulièrement difficiles à doser, en particulier pour les échantillons en contenant une quantité importante (des interférences entre les raies d'émission des différentes espèces ayant lieu).

## 4. Analyse du solide

La partie des suspensions qui n'a pas été utilisée pour l'analyse des solutions d'équilibre est filtrée à l'aide d'un filtre en verre fritté (porosité P3) relié à une pompe à membrane. La phase solide est alors rincée une première fois à l'aide d'un mélange eau/éthanol (50/50) puis avec de l'éthanol pur, toujours sous aspiration de la pompe jusqu'à élimination complète de l'éthanol restant dans le solide (cette dernière étape durant plusieurs jours selon la quantité de solide à sécher). Cette méthode est utilisée car elle permet de limiter la précipitation de portlandite ou des sels ajoutés aux échantillons lors du séchage.

Les solides ainsi récupérés peuvent alors être analysés et caractérisés.

### 4.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) permet de vérifier l'absence de carbonatation des produits formés et de phases autres que du C-(A-)S-H. Le diffractomètre utilisé est muni d'un goniomètre équipé d'un

compteur à localisation spatiale Inel CPS120 qui couvre un domaine angulaire de 120 en  $2\theta$ . La longueur d'onde  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$  correspond à la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre est sélectionnée par un monochromateur à lame de quartz.

## 4.2 Teneur en eau

La teneur en eau des différents échantillons de C-S-H synthétisés a été mesurée par perte au feu. Pour ce faire, environ un gramme de l'échantillon est pesé très précisément dans un creuset en platine. L'ensemble est alors déposé dans un four à 1000°C pendant une heure puis refroidit et de nouveau pesé avec précision. Le solide restant est complètement décomposé et ne contient plus que les constituants CaO et SiO<sub>2</sub>, toute l'eau ayant été éliminée (il ne s'agit donc plus de C-S-H). Il est donc possible grâce aux pesées avant et après traitement d'obtenir la teneur en eau des différents C-S-H. Ces mesures sont systématiquement réalisées sur plusieurs échantillons afin d'obtenir une moyenne. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3 et comparées à celle de Hong dans la Figure 27 (Hong 2000). Les résultats sont légèrement différents bien que dans le même ordre de grandeur : les teneurs en eau obtenues ici sont plus élevées. Ceci illustre l'influence des conditions de séchage utilisées et donc la difficulté d'obtenir une valeur de teneur en eau « réelle ». Dans les deux cas l'évolution semble linéaire et la tendance est la même (augmentation de la quantité d'eau avec le Ca/Si).

Ces valeurs de teneurs en eau seront utilisées dans ce travail dans les différents calculs d'adsorption. En effet, une fois l'équilibre des échantillons atteint, le volume d'eau libre n'est plus de 250 mL et une correction est donc nécessaire pour prendre en compte cette diminution de la quantité d'eau libre.

**Tableau 3 : Teneur en eau de C-S-H de différents Ca/Si (synthétisés avec un L/S de 20) déterminée par perte au feu.**

Ca/Si des C-S-H	0.8		1.0		1.2		1.42	
	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
% eau	16.8	0.1	18.1	0.7	20.7	0.8	21.7	0.05

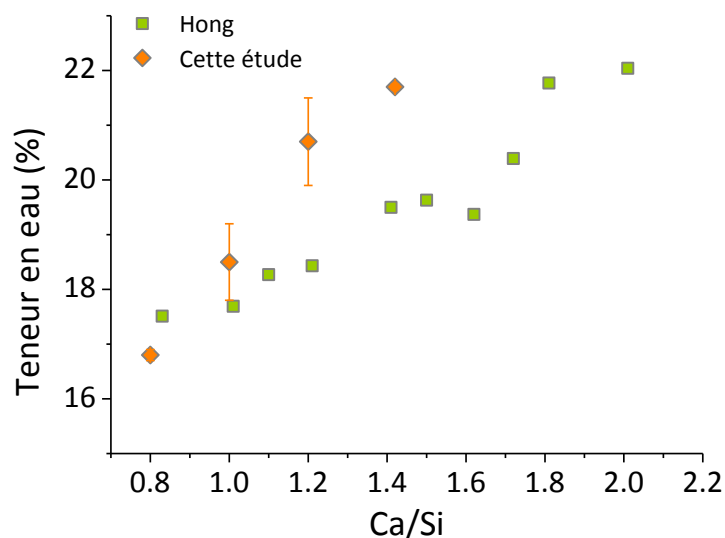


Figure 27. Evolution de la teneur en eau d'échantillons de C-S-H en fonction du rapport Ca/Si. Comparaison des résultats obtenus ici (après séchage sous vide) avec ceux de Hong (après D-drying) (Hong 2000).

## 5. Analyse *in situ* des suspensions

Un moyen de pouvoir connaître de façon directe l'évolution d'une suspension de C-S-H mise en contact avec différents sels et ce sans séparer le liquide du solide est d'utiliser des électrodes de différents types. De tels instruments de mesure permettent de mesurer la conductivité ou encore l'activité de certaines espèces (hydrogène, calcium, etc).

Les particules de C-(A-)S-H sont cependant susceptibles d'influencer la réponse des électrodes par leur seule présence. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures directement dans les suspensions sous agitation dans un premier temps puis dans le surnageant après une période de décantation dans un second temps (en arrêtant l'agitation). Par exemple, le suivi de la conductivité d'une suspension de C-S-H dans laquelle du  $\text{CaCl}_2$  a été ajouté a été réalisée pendant une période d'agitation puis pendant la décantation de la suspension. La Figure 28 expose ce suivi. Sous agitation, la conductivité de la suspension est stable ( $\approx 19$  mS/cm). Dès l'arrêt de l'agitation, la conductivité augmente jusqu'à atteindre un palier (ici à  $\approx 24$  mS/cm). Ce palier est atteint quand les pôles de l'électrode ne sont plus en contact avec les particules.

Aucune influence notable des particules sur l'ISE de calcium n'a été observée.

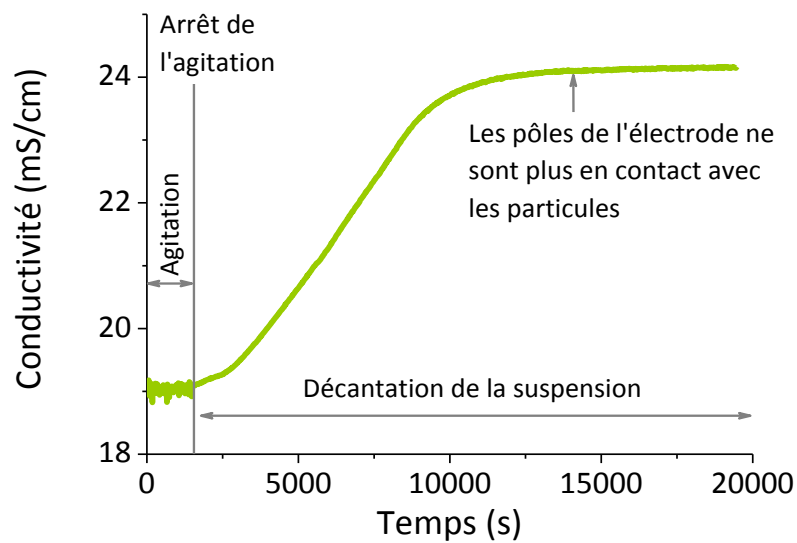


Figure 28. Suivi de la conductivité d'une suspension de C-S-H en présence de CaCl<sub>2</sub> sous agitation puis lors de sa décantation (arrêt de l'agitation).

Voici un récapitulatif de tous les besoins pour le bon fonctionnement pour l'analyse *in situ* d'une suspension de C-S-H

- Système totalement automatisé : aucune influence extérieure.
- Ajout de sel.
- Mesure de différentes grandeurs en parallèle via des électrodes : conductivité et activité de différentes espèces en solution (calcium, silicium et les anions étudiés ici).
- Système d'agitation pouvant être coupé pour un temps donné : analyse du système avant et pendant la décantation des particules.
- Contrôle de la température : garantir la stabilité de la conductivité et permettre les études à 5 et 40 °C.
- Atmosphère inerte : éviter la carbonatation.

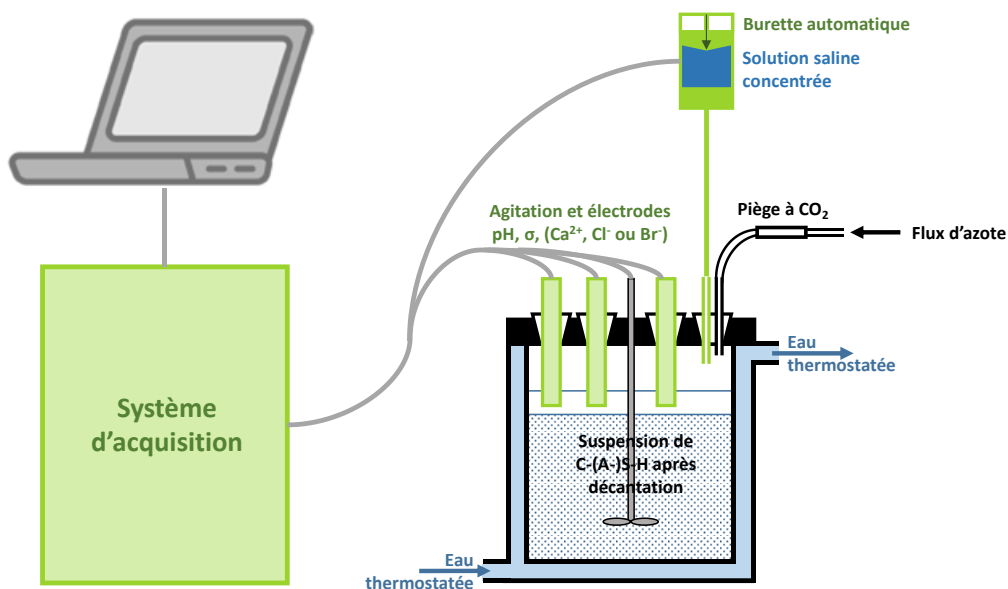
## 5.1 Description du système utilisé

Un dispositif combinant tous les points précédents a été mis au point en utilisant divers équipements commercialisés par Metrohm. Ce montage est présenté Figure 29. Le système d'acquisition est constitué de trois blocs : le Titrando 905 gère les différentes électrodes spécifiques (aussi appelées ISE,

Ion Selective Electrode) ainsi que la burette automatique, l'électrode de conductivité étant relié au module de conductivité 856 et le Ti Stand 804 est consacré à la gestion de l'agitation.

L'électrode de pH utilisée est une électrode combinée et calibrée sur une gamme allant de pH 7 à pH 12. Les autres ISE ne sont pas combinées mais récupèrent le signal de référence de l'électrode de pH. Il est ainsi possible de mesurer les activités en hydrogène, calcium, chlore et brome. Deux ISE peuvent être utilisées simultanément (l'électrode de pH est cependant constamment branchée pour avoir le signal de référence). L'électrode de conductivité choisie est une électrode à deux pôles platinés ne nécessitant pas une grande profondeur d'immersion (afin de faciliter la mesure du surnageant). La calibration se fait à l'aide d'une solution de KCl à 0.1 mol/L ( $\sigma = 12.88 \text{ mS/cm}$  à 25 °C). L'agitation est assurée par une pâle à hélice afin d'obtenir une agitation plus efficace qu'un simple barreau aimanté (et sans émission de chaleur due aux frottements). La burette permet l'addition d'un volume  $V$  d'une solution saline (très concentrée afin de ne pas modifier drastiquement le rapport L/S à la suite d'un ajout trop important).

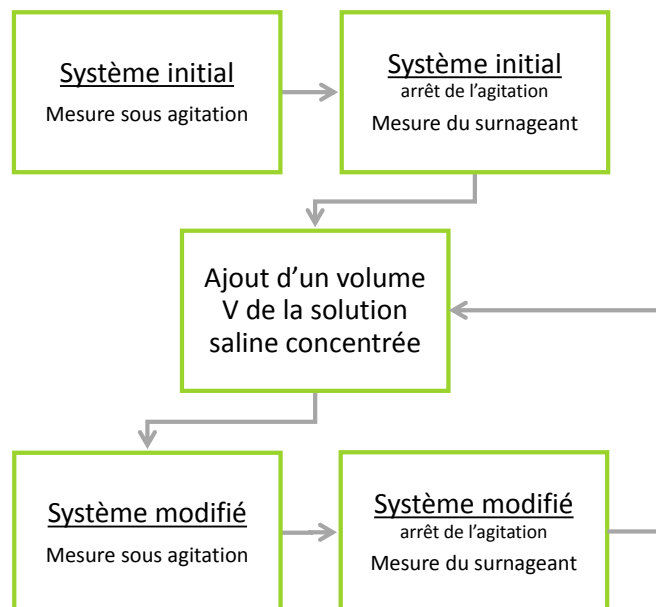
La suspension étudiée est placée dans une cellule à double paroi, ce qui permet le passage d'eau thermostatée afin de travailler à la température souhaitée. L'atmosphère de cette cellule est maintenue inerte grâce à un flux d'azote équipé en amont d'un piège à  $\text{CO}_2$ .



**Figure 29. Montage utilisé pour l'analyse *in situ* des suspensions. La mesure du pH, de la conductivité et de l'activité de certaines espèces ioniques (Ca, Cl ou Br) se fait en parallèle et en continu. L'ajout de sel, sous forme de solution saline concentrée, se fait *via* une burette qui se déclenche automatiquement quand le signal de l'électrode de notre choix est stable. L'agitation est stoppée à chaque pas afin de faire également les mesures dans le surnageant. La suspension demeure à température contrôlée et sous atmosphère inerte durant toute l'opération.**

L'ensemble du dispositif est relié à un ordinateur dédié afin de pouvoir piloter les différents éléments à l'aide du logiciel Tiamo. Ce logiciel permet de créer des « méthodes », c'est-à-dire des programmes qui commandent l'ensemble du système opératoire.

Une analyse typique se déroule selon le schéma présenté Figure 30. L'arrêt de l'agitation se fait automatiquement quand le signal de notre choix (le pH, la conductivité ou l'activité d'une espèce en solution) est stable. La solution saline concentrée est ajoutée à la fin du temps de décantation. Ce temps de décantation variant avec chaque échantillon, il est ajusté au cours de l'analyse : un temps très long est alloué pour le premier pas puis raccourci si possible pour les suivants. Au total, 8 mL de la solution sont ajoutés au système par pas de 0.8 mL, soit 10 pas. Suivant le temps de décantation, l'analyse d'une suspension de C-S-H prend entre sept et dix jours.



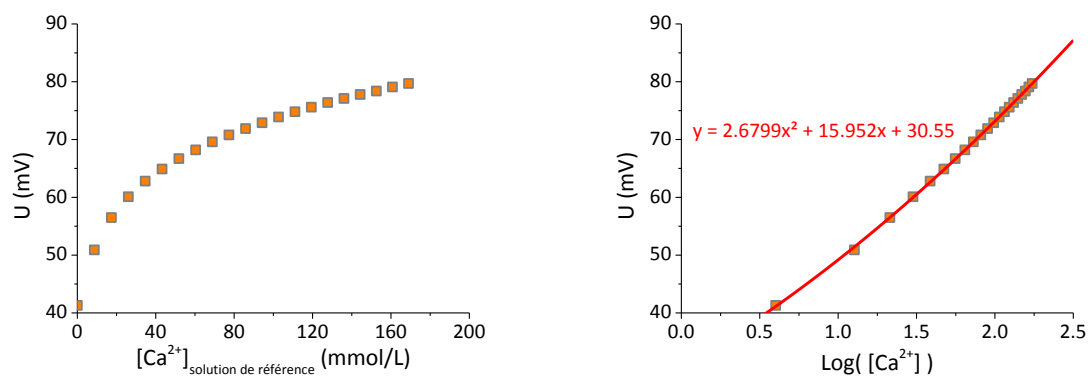
**Figure 30. Vision schématique du déroulement d'une analyse *in situ*. Le cycle se répète dix fois.**

Cependant, un tel système de mesure ne permet pas, en l'état, d'accéder directement à la concentration des espèces présentes en solution. En effet, la réponse d'une électrode spécifique (une tension) ne dépend pas de la concentration de l'espèce à laquelle elle est dédiée, mais de son activité et donc de la force ionique de la solution. Or, cette dernière va évoluer à chaque ajout de la solution saline. Une calibration particulière est donc nécessaire.

## 5.2 Calibration du système

Afin de pouvoir remonter à la concentration de l'espèce choisie lors de l'expérience avec la suspension de C-S-H, la même manipulation est mise en pratique mais avec cette fois une solution représentative de la solution d'équilibre du C-S-H étudié. Par exemple, un C-S-H de rapport Ca/Si est en équilibre avec une solution dont la concentration en hydroxyde de calcium est d'environ 4 mmol/L (la quantité de silice en solution est négligeable). Une solution de chaux à 4 mmol/L (appelée solution de référence) est donc préparée.

Ainsi, à chaque étape de l'expérience, les concentrations exactes de chaque élément sont connues et la réponse de chaque électrode est enregistrée. Une relation entre le potentiel de l'électrode et la concentration de l'espèce considérée peut donc être obtenue. Cette relation prend nécessairement en compte la force ionique de la solution qui sera, à chaque point, la même que dans l'expérience avec la suspension de C-S-H. Ainsi, les potentiels obtenus en présence de particules de C-S-H pourront être convertis en concentrations. L'adsorption d'ions par les C-S-H pourra par la suite être calculée comme dans la première méthode d'analyse. Un exemple de calibration de l'électrode spécifique au calcium est présenté Figure 31.



① Mesure de la solution de référence (ISE de calcium)

② Obtention de la relation de conversion potentiel/concentration

**Figure 31. Calibration d'une ISE de calcium suivie d'une analyse in situ d'une suspension de C-S-H. Exemple illustré ici : C-S-H 1.0 avec des ajouts de CaCl<sub>2</sub>.**

Le Tableau 4 présente la composition de la solution de référence utilisée dans chaque cas. Les solutions salines utilisées (Tableau 5) seront également enrichies en chaux et silice pour que leur concentration

au sein de la suspension de C-S-H de diminuer pas au fur et à mesure des ajouts (ce qui entraînerait une dissolution partielle du C-S-H).

Ce protocole a du néanmoins être légèrement modifié pour l'étude d'un C-S-H de rapport 1.42. En effet, un tel C-S-H a une concentration en calcium à l'équilibre d'environ 20 mmol/L. Rajouter une telle concentration de chaux dans la solution de  $\text{CaCl}_2$  concentrée s'est révélé impossible : la solution devenait alors trouble, soit par carbonatation (et donc précipitation de  $\text{CaCO}_3$ , carbonate de calcium), soit car la totalité de la chaux ne peut se dissoudre dans de telles conditions (modification de la solubilité en présence d'une forte concentration en  $\text{CaCl}_2$ ). Ainsi, à la place de se placer dans les conditions d'équilibre du C-S-H, les mesures ont été réalisées dans des conditions de chaux saturée. La solution de référence consiste alors en une simple solution de chaux saturée, et un excès de chaux est introduit dans la suspension de C-S-H avant de démarrer la mesure. Aucune addition de chaux à la solution concentrée de  $\text{CaCl}_2$  n'est donc nécessaire. Les deux expériences se faisant alors dans les mêmes conditions, la méthode de calibration est toujours valide.

**Tableau 4 : composition des solutions de référence utilisées.**

	C-S-H 0.8	C-S-H 1.0	C-S-H 1.42	C-A-S-H 1.0/0.05
[CaO] (mmol/L)	1.0	4.0	saturé	4.4
[SiO <sub>2</sub> ] (mmol/L)	0.8	/	/	/

**Tableau 5 : concentration des solutions salines.**

	CaCl <sub>2</sub>	CaBr <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Concentration (mol/L)	5.45	4.43	3.39

**Tableau 6 : concentration maximale en sel atteinte après ajout de 8 mL des différentes solutions salines.**

	CaCl <sub>2</sub>	CaBr <sub>2</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Concentration finale (mol/L)	0.169	0.137	0.105

## 6. Conclusion

Les différentes méthodes employées ici vont permettre de caractériser les suspensions de C-S-H après des ajouts de sel de différent type : les isothermes d'adsorption et les propriétés électriques à l'interface surface/solution seront mesurées. La méthodologie adoptée ici permet de prendre en compte les différents paramètres de cette étude déterminés dans le Chapitre 1.



Pour plus de lisibilité, les résultats expérimentaux seront présentés comme suit dans la suite de ce mémoire : seule la moyenne des différentes mesures avec l'écart-moyen associé sont présentés. Pour plus de commodité, les rapports Ca/Si indiqués correspondent aux rapports initiaux des échantillons de C-S-H (c'est-à-dire avant ajout de sel, cette étape pouvant modifier la stœchiométrie de l'hydrate), sauf mention contraire.

## **Chapitre 3 : Analyse des suspensions de C-S-H**



Ce chapitre va tout d'abord présenter les résultats obtenus par la 1<sup>ère</sup> méthode d'analyse présentée dans le précédent chapitre. Ces résultats sont discutés par la suite.

## 1. pH des solutions d'équilibre

Dans un premier temps vont être présentés les résultats de pHmètrie obtenus dans le cadre d'ajouts de différents chlorures ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  et  $\text{NaCl}$ ), le rapport Ca/Si initial des échantillons et la concentration en sel étant les paramètres expérimentaux. Dans un second temps, les résultats relatifs à deux autres types d'anion sont ajoutés sous forme de sels de calcium ( $\text{CaBr}_2$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) à rapport Ca/Si initial constant sont analysés.

### 1.1 Ajout de sels chlorés

#### Chlorure de calcium

La Figure 32 représente l'évolution du pH des échantillons de C-S-H en fonction de la concentration en sel ajouté et ce pour tous les rapports Ca/Si. Tout d'abord, l'augmentation du pH avec le Ca/Si du C-S-H est notable et est totalement attendu, comme expliqué dans le Chapitre 1. En observant indépendamment chaque série de C-S-H (caractérisée par le Ca/Si initial des échantillons), une diminution du pH est observée au fur et à mesure que du  $\text{CaCl}_2$  est ajouté. Cette diminution peut être due à l'augmentation de la force ionique de la solution.

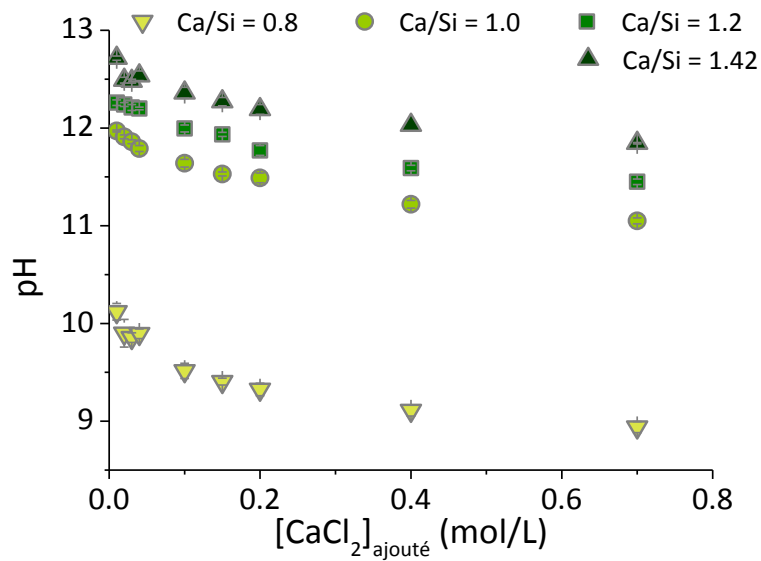


Figure 32. Evolution du pH des filtrats des suspensions de C-S-H en fonction de la concentration en CaCl<sub>2</sub> ajouté.

### Chlorures d'alcalins : KCl et NaCl

Pour les suspensions de C-S-H en présence de KCl, seuls des échantillons de rapport Ca/Si de 0.8 et 1.42 ont été synthétisés et analysés. Pour le NaCl, il s'agit de C-S-H 0.8 et 1.0. Les alcalins s'adsorbant plus à la surface de C-S-H de faible Ca/Si (Bach 2013 ; Hong et Glasser 1999), l'étude sur un C-S-H 0.8 pour les deux sels permettra de pouvoir comparer les adsorptions de sodium et de potassium et leur éventuelle influence sur l'adsorption de chlorure.

Sur la Figure 33 est représentée l'évolution du pH de la solution d'équilibre des différents échantillons de C-S-H après les ajouts de sel. Y figurent également les résultats concernant les ajouts de CaCl<sub>2</sub> afin de faciliter la comparaison. Contrairement au cas précédent, le pH n'évolue que très peu en présence de chlorure d'alcalin : une légère diminution en fonction de la concentration en sel est observée. Il n'est cependant pas possible de conclure en ce qui concerne le C-S-H 1.42 (en présence de KCl), la dispersion étant trop importante.

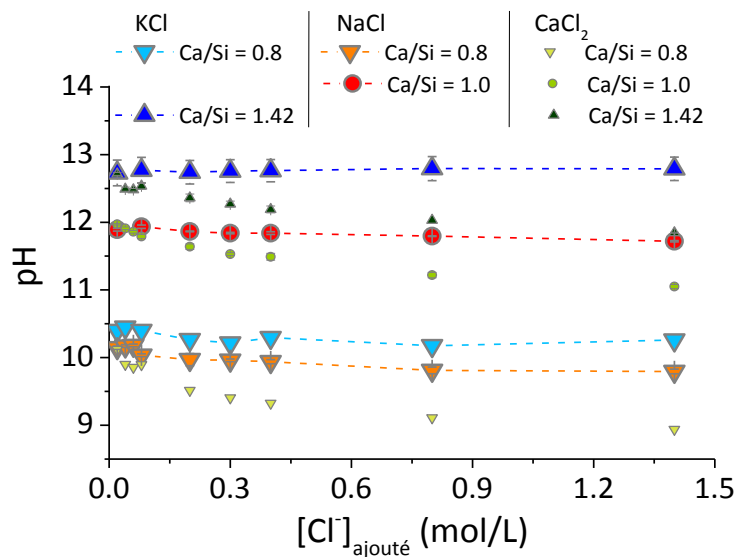


Figure 33. Evolution du pH des solutions d'équilibre de suspensions de C-S-H de différents Ca/Si en fonction de la concentration en sel chloré ajouté.

## 1.2 Influence de l'anion : ajouts de bromure et de nitrate de calcium

Afin de compléter les données précédentes et de vérifier l'éventuelle influence du type d'anion, des ajouts de  $\text{CaBr}_2$  et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ont été réalisés dans des suspensions de C-S-H de rapport Ca/Si de 1.0.

Les résultats obtenus en pHmétrie sont représentés sur la Figure 34, qui inclue également les points concernant les ajouts de  $\text{CaCl}_2$  à titre de comparaison.

Le pH des solutions d'équilibre de ces échantillons présentent la même allure que dans le cas d'ajout de  $\text{CaCl}_2$  : une baisse importante est observée. Le calcium joue donc un rôle important dans cette baisse de pH.

La baisse du pH semble plus importante dans le cas du nitrate. Cependant, le point d'origine de la courbe est également plus bas : l'évolution est la même, seule l'origine diffère. Une quelconque influence de l'anion n'est donc pas observée ici.

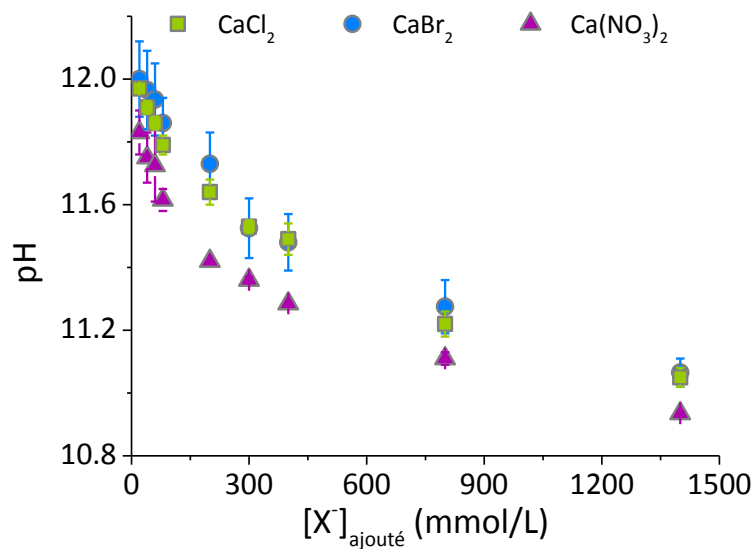


Figure 34. Evolution du pH des solutions d'équilibre de suspension de C-S-H de rapport Ca/Si = 1.0 après ajout de CaCl<sub>2</sub>, de CaBr<sub>2</sub> ou de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## 2. Mesure du potentiel zêta des suspensions

Les mesures ont été réalisées en présence de différents sels de calcium (CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub> et Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) ainsi que des chlorures d'alcalins (KCl et NaCl) afin de vérifier l'éventuelle influence de l'anion et du cation. Les résultats obtenus sont présentés tout d'abord en fonction de la concentration en sel ajouté puis dans un second temps en fonction du pH des suspensions.

Les mesures des suspensions dites pures ont été réalisées par Haas lors de son travail de thèse. Les échantillons ont été synthétisés et analysés dans les mêmes conditions (Haas 2012). Le cas des sels de calcium est illustré Figure 35 et Figure 36, celui des chlorure d'alcalins Figure 37 et Figure 38.

Dans le cas d'ajout de sel de calcium dans les flacons de C-S-H, l'évolution du potentiel zêta des particules en fonction de la concentration en sel, exprimée en concentration en anions (Figure 35), révèle tout d'abord une augmentation de ce potentiel avec le rapport Ca/Si des échantillons, signe de la surcompensation de plus en plus importante de la charge de surface du C-S-H par le calcium.

Pour chaque série d'échantillons, le potentiel zêta tend également à augmenter au fur et à mesure que la concentration en sel augmente. Cette augmentation n'est cependant pas observée pour les points correspondant à la plus forte concentration en sel. Ceci est à mettre sur le compte de l'augmentation de la force ionique (plus cette dernière sera élevée, plus la valeur absolue du potentiel zêta va diminuer

– comme expliqué dans le chapitre 1). Deux effets antagonistes ont donc lieu : l'augmentation du potentiel suite à l'ajout de sel qui est de plus en plus contrebalancé par l'effet de la force ionique sur la compression de la double couche.

Cette augmentation du potentiel traduit une adsorption de cations qui apporte ainsi une densité de charges positives plus élevée au plan de cisaillement des particules (les interactions entre le C-S-H et ces cations sont suffisamment importantes pour que ces derniers se déplacent avec les particules). Et dans le cas présent, seul le calcium peut être responsable de cette élévation de potentiel.

Enfin, il est également intéressant de remarquer que dans le cas de C-S-H de faible Ca/Si (0.8), le plus faible ajout de  $\text{CaCl}_2$  réalisé dans cette étude ( $[\text{CaCl}_2]_{\text{ajouté}} = 10 \text{ mmol/L}$ ) a un effet important sur la charge de surface apparente des particules : une inversion de signe a lieu. Elle passe en effet d'une valeur négative à une valeur positive. Ce faible ajout de  $\text{CaCl}_2$  influence donc fortement les propriétés de la double couche des particules de C-S-H.

Ceci est particulièrement visible sur la Figure 36, qui permet de comparer directement le C-S-H pur et le C-S-H en présence de  $\text{CaCl}_2$ . L'inversion de charge pour le faible Ca/Si et l'augmentation du potentiel zêta sont bien mises en évidence.

Enfin, en se limitant aux échantillons de rapport Ca/Si de 1.0, aucune différence n'est notable selon le type d'anion ajouté, la dispersion des résultats étant trop importante.

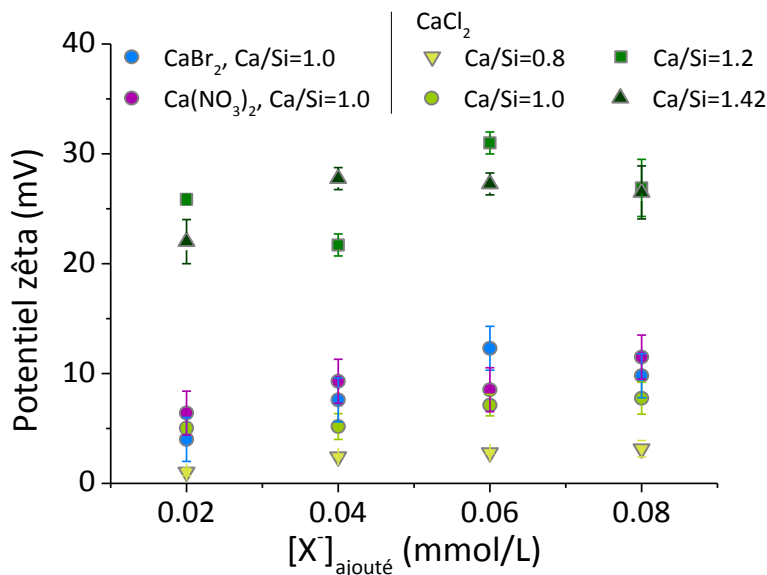
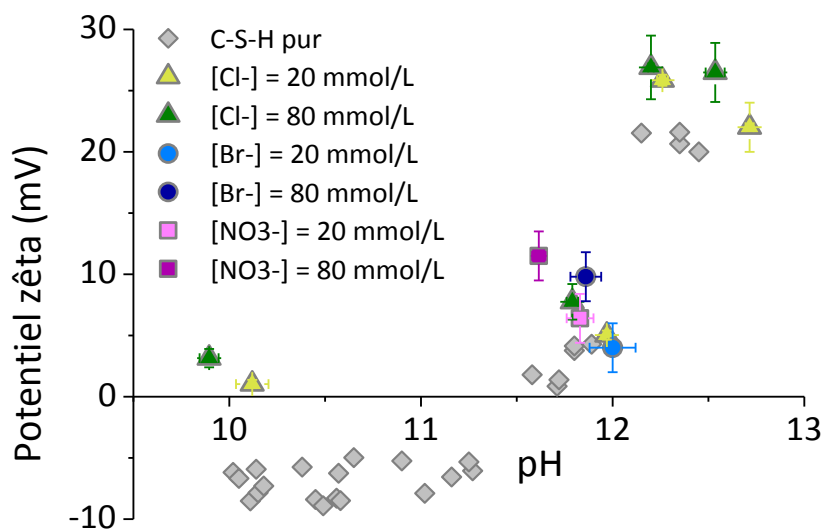


Figure 35. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en suspension avec la concentration en chlorure (issu de  $\text{CaCl}_2$ , de  $\text{CaBr}_2$  ou de  $\text{Ca(NO}_3)_2$ ) ajouté.





**Figure 36. Potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en présence ou non de sel de calcium en fonction du pH de la suspension. Le C-S-H pur a été mesuré par Haas (*Haas 2012*)**

Pour les mesures réalisées en présence de chlorures d'alcalins (Figure 37), le potentiel zêta des particules de C-S-H reste constant avec l'augmentation de la concentration en sel pour un faible rapport Ca/Si (0.8). L'effet de la force ionique de la solution est donc compensé par un autre mécanisme, comme l'adsorption d'alcalins. Le rapport Ca/Si 1.42 montre à l'inverse une diminution du potentiel zêta. Seule la force ionique joue donc un rôle ici et l'adsorption d'alcalins est nulle ou négligeable (il n'y a d'ailleurs pas de différences visible entre ces mesures et celles réalisées sur le C-S-H pur).

Les mesures réalisées pour un rapport Ca/Si de 0.8 illustrent l'incapacité des alcalins à inverser la charge de surface apparente du C-S-H (*Nachbaur 1998 ; Viallis-Terrisse 2001*). Le potentiel zêta demeure en effet négatif quel que soit la concentration en chlorure d'alcalin ajoutée.

Plus globalement, l'ajout de chlorures d'alcalins ne semble modifier les propriétés de la double couche des particules de C-S-H : la charge de surface reste inchangée et le potentiel zêta n'évolue pas de manière significative comparativement aux particules de C-S-H pures. La représentation du potentiel zêta en fonction du pH (Figure 38) permet de bien le visualiser.

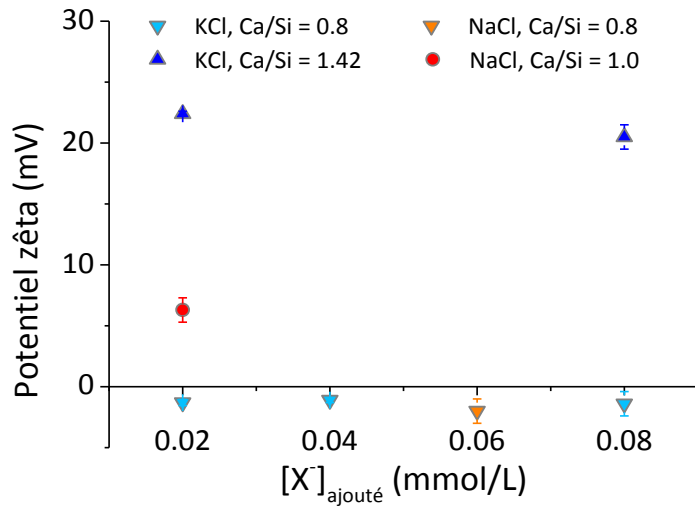


Figure 37. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en suspension avec la concentration en chlorure (issu de KCl ou de NaCl) ajouté.

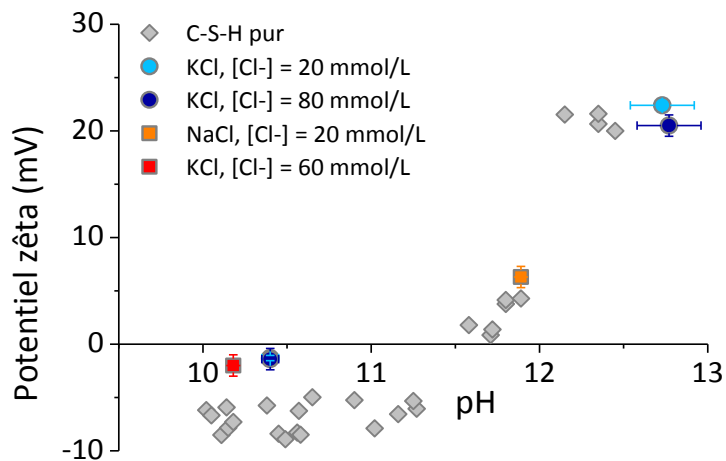


Figure 38. Potentiel zêta de particules de C-S-H de différents Ca/Si en présence ou non de chlorure d'alcalins en fonction du pH de la suspension. Le C-S-H pur a été mesuré par Haas (Haas 2012).

Quel que soit le sel utilisé, aucune influence des différentes espèces anioniques n'est donc observée ici. Les anions étudiés (chlorure, bromure et nitrate) sont donc mobiles vis-à-vis des particules de C-S-H. Les interactions C-S-H/anion semble donc très faibles voire inexistantes pour ces différents cas. Cependant, la gamme de concentration étudiée ici étant relativement faible, il n'est pas impossible que de plus fortes interactions soient observées pour des concentrations plus importantes. Les techniques d'analyses des solutions présentées dans le chapitre précédent vont donc être mises à contribution pour l'étude de suspensions plus concentrées en sel.

## 3. Analyse des phases liquides et solides après ajout de différents sels et filtration

### 3.1 Ajout de sel chlorés

#### Chlorure de calcium

Les résultats obtenus lors des différentes analyses sont compilées dans le Tableau 7.

La Figure 39 présente l'évolution de la concentration en silicates dans les différentes solutions d'équilibre en fonction de la concentration en  $\text{CaCl}_2$  ajouté. Dans le cas du C-S-H 1.42, les concentrations en silicium, très faibles, n'ont pas pu être mesurées.

Une faible diminution de la concentration en silicium est observée au fur et à mesure que la concentration en sel ajouté augmente. Pour le C-S-H 1.2, cette diminution n'est observée que pour les faibles concentrations en sel. Selon les résultats du dosage, la concentration en silice augmente par la suite. Ceci illustre cependant plus les difficultés de mesure des systèmes très concentrés (le signal de la silice est écrasé par celui des autres éléments présents à haute concentration) qu'une quelconque réalité. La diminution de la concentration est un résultat attendu du fait de l'effet d'ion commun (la solubilité du C-S-H va diminuer avec la concentration en  $\text{CaCl}_2$  ajouté). L'augmentation de la force ionique (qui induit une diminution de l'activité des différentes espèces) ne suffit pas à compenser cet effet.

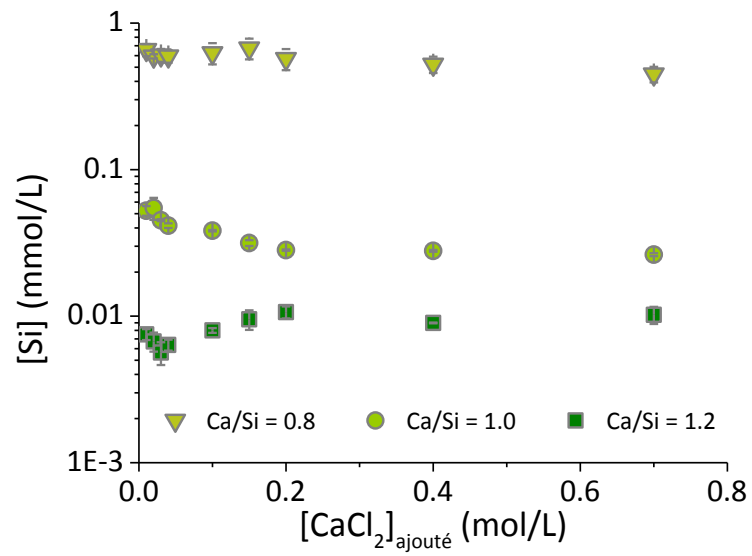


Figure 39. Evolution des concentrations en silice dans les solutions d'équilibre des différents filtrats de C-S-H en fonction de la concentration en sel ajouté.

**Tableau 7. Résultats des différents dosages effectués sur les filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de CaCl<sub>2</sub>.**

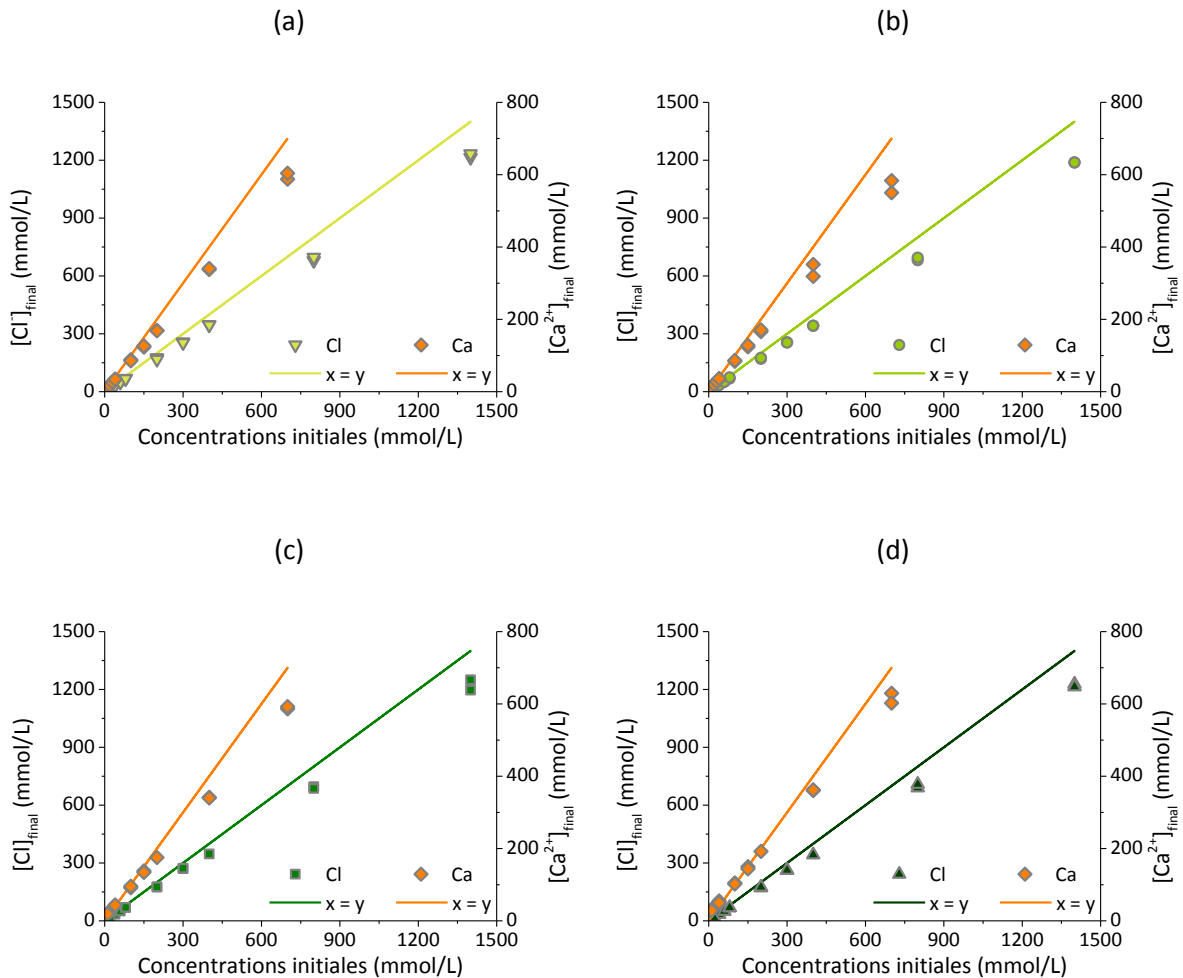
Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	[Ca] (mmol/L)		[Si] (mmol/L)		[Cl <sup>-</sup> ] (mmol/L)		pH	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0.8	0	0.90	0.11	0.715	0.045	/		10.20	0.06
	0.02	9.71	0.09	0.657	0.062	17.03	0.09	10.12	0.08
	0.04	17.94	0.44	0.593	0.019	33.85	0.05	9.90	0.14
	0.06	26.25	0.49	0.605	0.061	49.80	0.74	9.86	0.05
	0.08	34.44	0.20	0.594	0.058	67.74	0.54	9.90	0.05
	0.2	86.78	1.46	0.626	0.104	171.78	4.28	9.52	0.08
	0.3	124.95	1.66	0.674	0.109	256.05	2.02	9.41	0.04
	0.4	168.84	0.41	0.571	0.094	346.42	0.89	9.33	0.06
	0.8	339.19	1.31	0.523	0.067	688.05	8.65	9.11	0.06
1.4	595.69	8.18	0.448	0.054	1223.59	9.59	8.94	0.06	
1	0	4.10	0.07	0.061	0.002	/		12.01	0.02
	0.02	12.14	0.05	0.052	0.004	17.19	0.05	11.97	0.01
	0.04	20.11	0.32	0.055	0.009	34.16	0.29	11.91	0.02
	0.06	27.86	0.27	0.045	0.001	51.01	0.29	11.86	0.02
	0.08	35.81	0.40	0.042	0.001	71.02	3.04	11.79	0.03
	0.2	85.17	1.16	0.038	0.000	172.90	2.68	11.64	0.04
	0.3	126.17	2.10	0.032	0.001	255.17	0.34	11.53	0.02
	0.4	168.37	2.40	0.028	0.000	341.63	0.61	11.49	0.05
	0.8	335.31	16.48	0.028	0.000	688.14	6.68	11.22	0.04
1.4	566.90	16.76	0.026	0.001	1188.24	0.19	11.05	0.03	
1.2	0	9.88	0.20	0.009	0.001	/		12.29	0.02
	0.02	18.97	0.30	0.008	0.001	17.43	0.08	12.26	0.03
	0.04	25.04	0.50	0.007	0.001	34.27	0.00	12.24	0.02
	0.06	34.52	0.50	0.006	0.001	51.09	0.00	12.21	0.03
	0.08	43.04	0.74	0.006	0.001	69.39	0.26	12.20	0.01
	0.2	93.59	2.05	0.008	0.000	175.47	0.21	12.00	0.04
	0.3	136.05	2.03	0.010	0.001	271.68	1.05	11.94	0.02
	0.4	175.17	1.00	0.011	0.001	346.94	0.00	11.77	0.05
	0.8	340.82	0.91	0.009	0.000	691.43	4.51	11.59	0.03
1.4	589.42	3.02	0.010	0.001	1223.40	26.70	11.45	0.03	
1.42	0	21.93	1.33	0.005	0.001	/		12.73	0.02
	0.02	28.94	0.45	/	/	16.71	0.05	12.72	0.02
	0.04	37.69	5.00	/	/	33.69	0.00	12.49	0.03
	0.06	45.40	1.00	/	/	49.55	0.00	12.48	0.02
	0.08	52.62	2.28	/	/	68.27	0.04	12.54	0.05
	0.2	103.45	1.45	/	/	173.42	1.79	12.36	0.06
	0.3	146.81	2.84	/	/	262.32	0.56	12.27	0.04
	0.4	192.01	1.00	/	/	342.71	0.00	12.19	0.05
	0.8	361.41	0.84	/	/	699.05	9.12	12.03	0.00
1.4	615.87	13.53	/	/	1220.96	6.96	11.85	0.01	

L'évolution des concentrations en chlorure et en calcium à l'équilibre en fonction des concentrations initiales est représentée sur la Figure 40. Afin de bien observer la dispersion des mesures, tous les points mesurés sont présentés sur ces graphiques, et non une moyenne avec la barre de dispersion associée.

Pour les mesures des ions chlorures, l'ensemble des résultats montrent une bonne reproductibilité. Les mesures des concentrations en calcium présentent en revanche une dispersion plus importante pour les fortes concentrations en sels. Ceci montre là encore la difficulté à doser des éléments dans

des conditions de fortes concentrations (interférences de raies plus importantes et difficultés pour reproduire les matrices correspondantes).

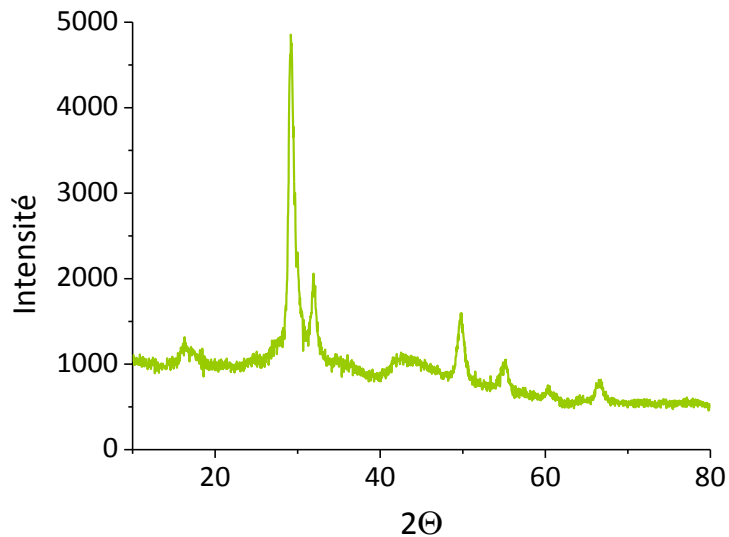
En comparant ces différents points expérimentaux avec la droite d'équation  $y = x$ , une disparition en solution de chlore et de calcium est notable, suggérant ainsi une adsorption de ces deux ions par les particules de C-S-H. Dans le cas du calcium, cette disparition n'est pas visible pour les faibles concentrations en sel ajouté du fait du mode de représentation qui ne tient pas compte de la présence initiale de calcium due à la solubilité du C-S-H.



**Figure 40. Evolution de la concentration en chlore et calcium des filtrats des suspensions de C-S-H de différents Ca/Si mélangées avec du  $\text{CaCl}_2$  en fonction de la concentration en sel ajouté. (a) Ca/Si = 0.8, (b) Ca/Si = 1.0, (c) Ca/Si = 1.2, (d) Ca/Si = 1.42.**

Enfin, des analyses DRX ont été effectuées sur les solides récupérés afin de vérifier la pureté du produit final (l'exemple d'un C-S-H 1.0 mélangé avec 0.7 mol/L de  $\text{CaCl}_2$  est présenté sur la Figure 41. Aucune précipitation de portlandite ou de  $\text{CaCl}_2$  n'est détectée. Le manque en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$  dans la solution

d'équilibre remarqué juste avant peut donc être associé soit à une adsorption de ces éléments par le C-S-H, soit à une perte de ces ions suite au rinçage à l'eau/alcool et alcool (cette étape élimine ce qui n'est pas lié au C-S-H).



**Figure 41.** Diffractogramme obtenu par analyse DRX après filtration rinçage et séchage d'une filtration d'une suspension de C-S-H 1.0 en contact avec 0.7 mol/L de CaCl<sub>2</sub>.

### Chlorures d'alcalins : KCl et NaCl

Le Tableau 7 et le Tableau 8 compilent les concentrations mesurées dans les filtrats des différents échantillons (ajouts de KCl et de NaCl, respectivement).

La Figure 42 illustre l'évolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration en sel ajouté. A l'exception du C-S-H 1.42 (dont la dispersion des résultats ne permet pas de conclure sur une quelconque évolution) une diminution de cette concentration est observée au fur et à mesure que la concentration en chlorure d'alcalin augmente. Dans le cas d'un C-S-H 0.8, cette diminution paraît plus importante en présence de KCl que de NaCl.

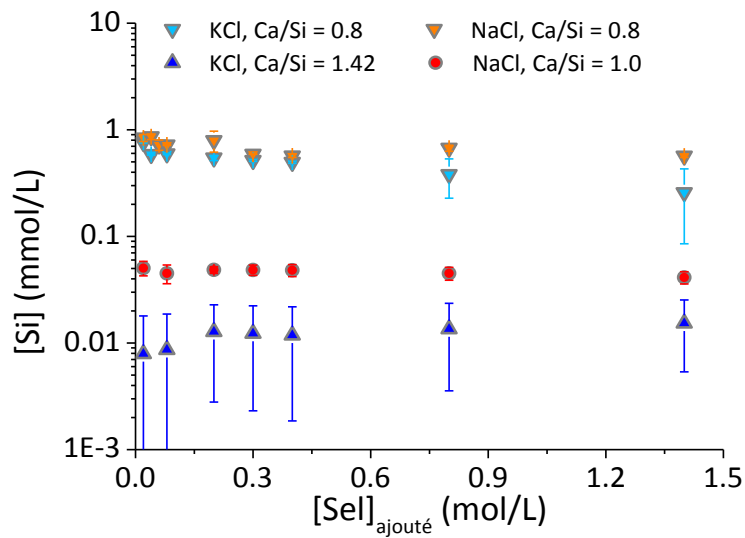
Tableau 8 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de KCl.

Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	[Ca] (mmol/L)		[Si] (mmol/L)		[Cl <sup>-</sup> ] (mmol/L)		[K <sup>+</sup> ] (mmol/L)		pH	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0.8	0	0.90	0.11	0.715	0.045	/		/		10.20	0.06
	0.02	5.17	0.10	0.762	0.010	20.23	0.03	11.96	0.10	10.40	0.05
	0.04	8.48	0.10	0.588	0.010	40.14	0.03	26.89	0.20	10.45	0.05
	0.08	12.00	0.10	0.596	0.010	82.22	0.07	57.97	0.50	10.40	0.05
	0.2	20.05	1.56	0.546	0.030	201.11	1.93	160.00	8.21	10.27	0.09
	0.3	19.89	0.54	0.516	0.011	306.58	0.45	235.15	3.61	10.22	0.00
	0.4	22.10	0.15	0.496	0.011	400.58	1.27	327.82	12.20	10.30	0.06
	0.8	27.94	1.34	0.381	0.153	801.06	11.09	672.31	21.77	10.18	0.06
1.42	1.4	30.67	0.87	0.258	0.172	1363.50	3.95	1199.70	27.38	10.26	0.06
	0	21.93	1.33	0.005	0.001	/		/		12.73	0.02
	0.02	23.08	1.45	0.008	0.010	19.21	0.05	19.87	0.02	12.73	0.19
	0.08	22.48	1.36	0.009	0.010	78.05	0.79	80.71	0.21	12.77	0.19
	0.2	22.80	0.43	0.013	0.010	197.48	1.61	202.24	8.13	12.74	0.17
	0.3	23.33	1.01	0.012	0.010	297.96	6.28	298.34	10.47	12.76	0.17
	0.4	23.96	0.57	0.012	0.010	392.96	4.54	395.23	14.24	12.76	0.16
	0.8	22.23	1.85	0.014	0.010	783.39	6.39	729.53	84.57	12.79	0.18
1.4	23.79	1.11	0.015	0.010	1354.61	22.97	1338.51	40.67	12.79	0.17	

Tableau 9 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de NaCl.

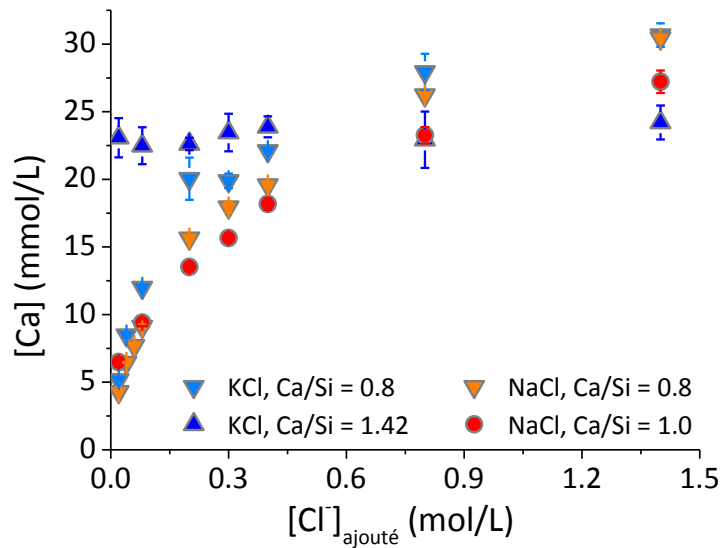
Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	[Ca] (mmol/L)		[Si] (mmol/L)		[Cl <sup>-</sup> ] (mmol/L)		[Na <sup>+</sup> ] (mmol/L)		pH	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0.8	0	0.90	0.11	0.715	0.045	/		/		10.20	0.06
	0.02	4.29	0.00	0.840	0.064	20.38	0.25	13.37	0.21	10.15	0.03
	0.04	6.45	0.05	0.861	0.050	44.14	1.00	30.43	1.00	10.17	0.02
	0.06	7.69	0.10	0.721	0.080	60.54	1.00	46.58	2.00	10.18	0.02
	0.08	9.12	0.16	0.721	0.007	79.97	0.00	62.25	1.36	10.04	0.02
	0.2	15.64	0.13	0.794	0.176	203.97	3.25	175.01	5.04	9.97	0.09
	0.3	17.94	0.40	0.591	0.000	302.71	3.00	264.77	4.67	9.96	0.02
	0.4	19.58	0.22	0.569	0.018	403.83	3.81	352.33	12.79	9.94	0.03
	0.8	26.23	0.04	0.672	0.043	820.18	19.12	760.11	39.54	9.81	0.05
1.0	1.4	30.43	0.10	0.567	0.016	1402.90	2.58	1323.29	53.65	9.80	0.04
	0	4.10	0.07	0.061	0.002	/		/		12.01	0.02
	0.02	6.49	0.30	0.050	0.008	19.79	1.00	17.30	0.28	11.89	0.02
	0.08	9.40	0.25	0.045	0.009	78.58	1.00	71.70	3.02	11.94	0.03
	0.2	13.52	0.01	0.048	0.003	197.30	2.00	179.91	2.55	11.87	0.00
	0.3	15.66	0.18	0.048	0.005	/		273.32	3.12	11.84	0.01
	0.4	18.18	0.43	0.048	0.006	397.80	2.00	367.59	6.02	11.84	0.02
	0.8	23.26	0.61	0.045	0.006	/		765.05	28.85	11.80	0.01
	1.4	27.22	0.83	0.041	0.005	1334.35	5.00	1321.19	9.62	11.72	0.01





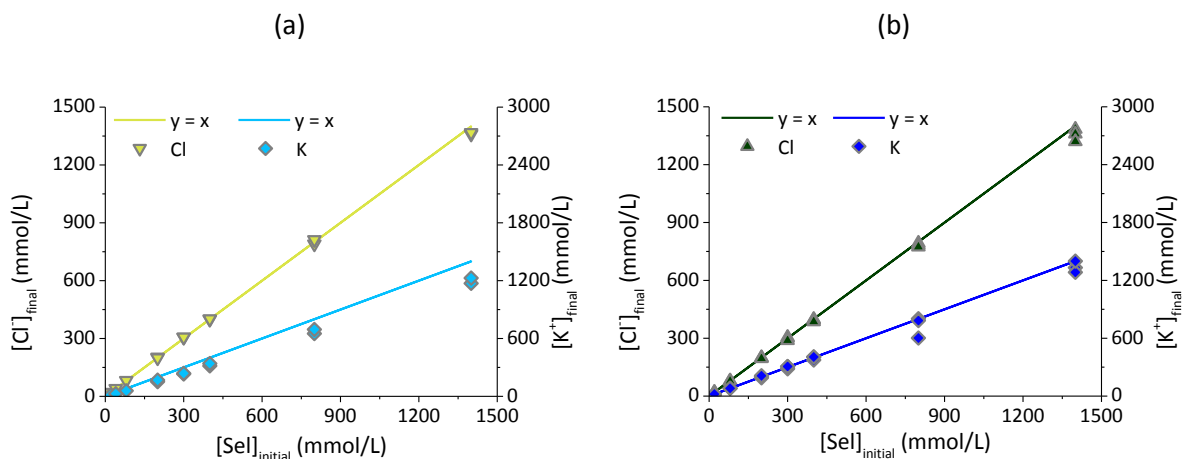
**Figure 42. Evolution de la concentration en silicium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de KCl ou de NaCl.**

Le suivi de la concentration en calcium est présenté sur la Figure 43. Deux tendances sont observées. Pour les échantillons de C-S-H de rapport Ca/Si 1.42 (ajout de KCl), la concentration en calcium reste globalement constante en fonction de la concentration en sel ajouté, alors qu'elle augmente continuellement dans les autres cas. Cette augmentation de la concentration en calcium en solution est liée à la solubilité plus importante du C-S-H en présence de chlorure d'alcalins (*Gauffinet 1998*) du fait de l'augmentation de la force ionique. Une compétition à l'interface entre le calcium et l'alcalin pour la compensation de charge peut également être envisagée.



**Figure 43. Evolution de la concentration en calcium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de KCl ou de NaCl.**

L'évolution des concentrations en chlore, potassium et sodium laissent suggérer une adsorption de ces éléments par le C-S-H (Figure 44 et Figure 45), les concentrations finales étant inférieures aux concentrations initiales. L'adsorption de potassium semble plus importante pour le C-S-H 0.8 que pour le C-S-H 1.42. Dans ce dernier cas, l'adsorption n'est d'ailleurs visible que pour les plus hautes concentrations. Pour le sodium, aucune différence n'est notable selon le Ca/Si des échantillons, du moins sous cette représentation. Pour les mesures de chlore, la dispersion des résultats semble plus importante que dans le cas du sel de calcium.



**Figure 44. Evolution des concentrations en chlore et potassium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de KCl pour différent Ca/Si (0.8 (a) et 1.42 (b)).**

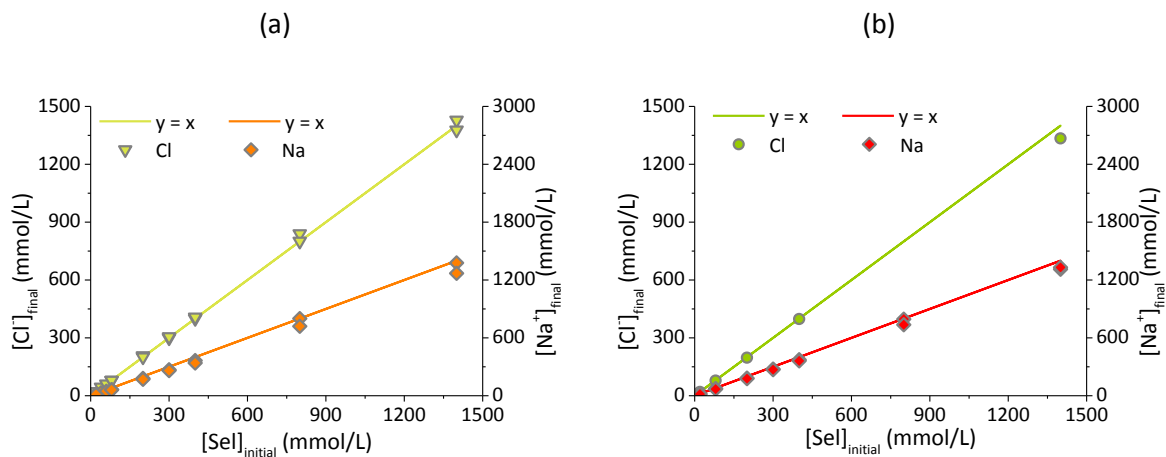


Figure 45. Evolution des concentrations en chlore et sodium dans les filtrats des suspensions de C-S-H en présence de NaCl pour différent Ca/Si (0.8 (a) et 1.0 (b))

### 3.2 Ajout de différents sels de calcium : bromure et nitrate

Les résultats des dosages sont présentés dans le Tableau 10 pour les ajouts de CaBr<sub>2</sub> et dans le Tableau 11 pour les ajouts de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

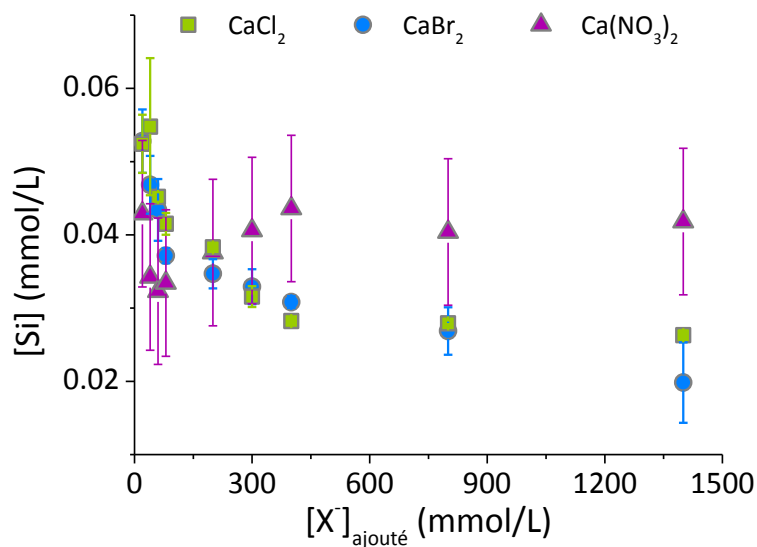
Tableau 10 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de CaBr<sub>2</sub>.

Ca/Si	[Br] ajouté (mol/L)	[Ca] (mmol/L)		[Si] (mmol/L)		[Br] (mmol/L)		pH	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
1	0	4.10	0.07	0.061	0.002	/		12.01	0.02
	0.02	9.67	1.89	0.053	0.004	16.10	3.26	12.00	0.12
	0.04	16.06	3.97	0.047	0.004	33.32	5.45	11.97	0.13
	0.06	23.47	6.73	0.043	0.004	47.12	9.02	11.94	0.12
	0.08	36.94	2.58	0.037	0.001	75.57	0.75	11.86	0.08
	0.2	82.75	5.00	0.035	0.002	154.72	41.85	11.73	0.10
	0.3	128.76	5.85	0.033	0.002	286.47	5.37	11.53	0.09
	0.4	169.09	10.01	0.031	0.001	381.86	6.39	11.48	0.09
	0.7	332.61	13.57	0.027	0.003	759.50	16.89	11.28	0.09
	1.4	564.46	13.92	0.020	0.005	1305.94	21.65	11.07	0.04

**Tableau 11 : résultats obtenus par dosage des filtrats des suspensions de C-S-H après ajout de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .**

Ca/Si	$[\text{NO}_3^-]$ ajouté (mol/L)	[Ca] (mmol/L)		[Si] (mmol/L)		$[\text{NO}_3^-]$ (mmol/L)		pH	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
1	0	4.10	0.07	0.061	0.002	/		12.01	0.02
	0.02	13.60	0.54	0.043	0.010	19.21	2.00	11.83	0.07
	0.04	23.22	0.97	0.034	0.010	41.77	2.14	11.75	0.08
	0.06	32.37	1.96	0.032	0.010	62.58	4.26	11.73	0.12
	0.08	42.24	2.66	0.033	0.010	82.70	4.55	11.62	0.04
	0.2	104.40	3.12	0.038	0.010	196.89	10.99	11.42	0.00
	0.3	151.23	2.25	0.041	0.010	294.42	26.99	11.36	0.01
	0.4	204.75	15.74	0.044	0.010	394.02	26.65	11.29	0.00
	0.7	399.10	25.87	0.040	0.010	774.28	69.62	11.11	0.02
	1.4	645.81	22.58	0.042	0.010	1313.34	101.28	10.94	0.00

Comme pour dans les cas précédant, l'évolution de la concentration en silicium en fonction de la concentration en sel ( $\text{CaBr}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) ajouté est présentée ci-dessous, sur la Figure 46. Les points correspondant aux ajouts de  $\text{CaCl}_2$  ont été rajoutés à titre de comparaison. Dans le cas d'ajout de  $\text{CaBr}_2$  une diminution de la concentration en silicium est observable, diminution comparable à celle trouvée dans le cas d'ajout de  $\text{CaCl}_2$ . Aucune évolution notable n'est observée au fur et à mesure que du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  est ajouté (mais la dispersion est très importante dans ce cas).



**Figure 46. Evolution de la concentration en silicium des filtrats de suspensions de C-S-H de rapport Ca/Si 1.0 mélangées avec du  $\text{CaCl}_2$ , du  $\text{CaBr}_2$  ou du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .**

Les différentes mesures des concentrations en calcium, bromure et nitrate (Figure 47) révèlent une très mauvaise reproductibilité. La dispersion est d'ailleurs de plus en plus importante au fur et à mesure que la concentration en sel augmente. De plus, elle ne permet pas de conclure sur une quelconque adsorption d'ions dans le cas d'ajout de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

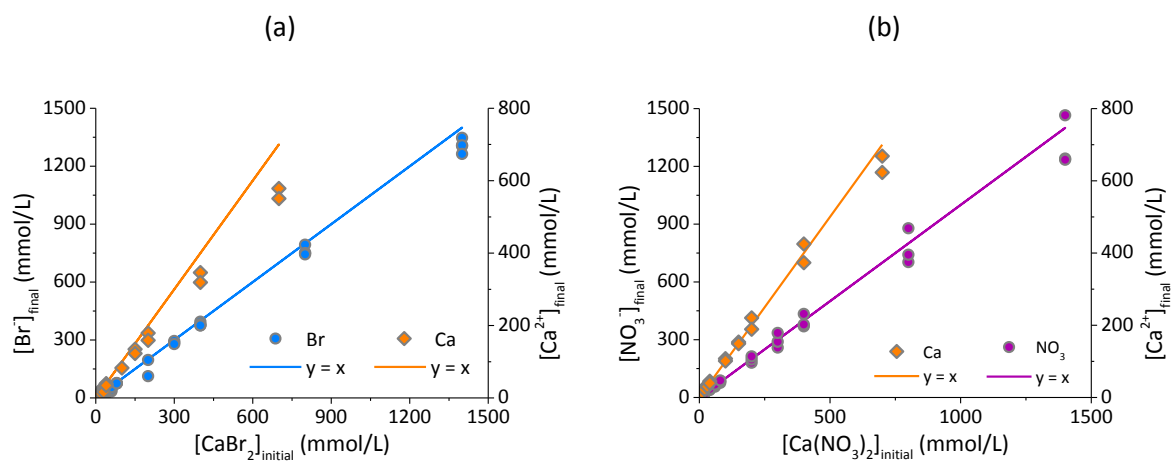
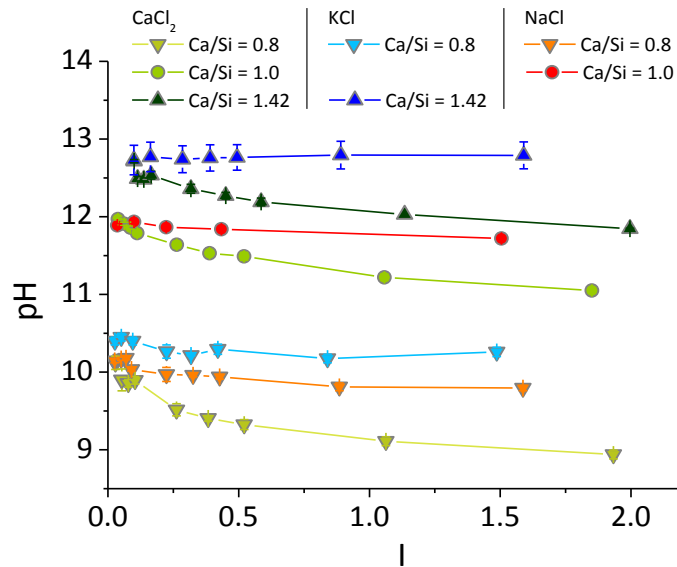


Figure 47. Evolution des concentrations en calcium, bromure et nitrate des filtrats de suspension de C-S-H de Ca/Si de 1.0 en fonction de la concentration en sel ajouté. Deux sels de calcium différents :  $\text{CaBr}_2$  (a) et  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (b).

### 3.3 Discussion des résultats et conclusion

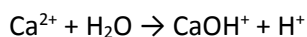
Dans le cas d'ajouts de sels de calcium, une diminution du pH est systématiquement observée au fur et à mesure que du sel est ajouté. Ce phénomène n'est que peu marqué lors d'ajout de sels d'alcalins. L'hypothèse de l'influence de la force ionique seule n'est donc pas correcte. Il apparaît clairement sur la Figure 48, qui représente l'évolution du pH des échantillons dans lesquels ont été ajoutés différents sels chlorés en fonction de la force ionique, que, pour une force ionique constante, le pH des différents échantillons est plus faible quand un sel de calcium a été ajouté. Un ou des mécanisme(s) impliquant le calcium doit(-vent) avoir lieu.

Wowra avait déjà observé cette forte diminution de pH et l'avait attribuée à une réaction d'ionisation du C-S-H grâce au calcium (Wowra et Setzer 1997). En effet, une ionisation plus importante de la surface du C-S-H ( $\equiv\text{SiOH} \rightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$ ) est favorisée en présence de calcium. La charge négative issue de l'ionisation d'un site silanol ne permet pas au site voisin de s'ioniser à son tour. La surcompensation locale de la charge négative due à une adsorption de  $\text{Ca}^{2+}$  permet au site silanol voisin de s'affranchir de cette contrainte. Ce mécanisme conduit ainsi à un relargage d' $\text{H}^+$  et donc à une diminution du pH. Ce mécanisme a très bien été décrit par simulation numérique par Labbez (Labbez 2011).



**Figure 48. Evolution du pH des suspensions de C-S-H en présence de différents sels chlorés en fonction de la force ionique de la solution.**

Cependant, la même baisse de pH est présente pour tous les rapports Ca/Si étudiés ici. Or, la quasi-totalité des silanols sont déjà ionisés pour de hauts Ca/Si (le pH de la solution d'équilibre étant alors très élevé). Les deux effets précédents (augmentation de la force ionique et ionisation des silanols par les ions calcium) ne peuvent donc expliquer à eux seuls la baisse de pH. En se basant sur le fait que le calcium est impliqué, une réaction prenant place dans la solution peut être envisagée :



L'effet conjugué de ces trois mécanismes est probablement à l'origine de l'évolution du pH observée précédemment.

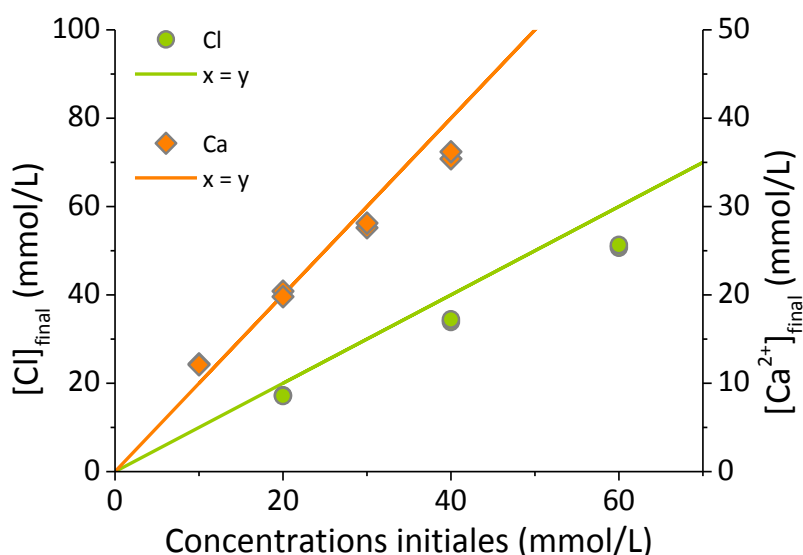
Pour les sels de calcium, les différents dosages ont révélé un manque de calcium en solution. Ce manque peut être expliqué par l'adsorption de calcium par le C-S-H, ce qui est en accord avec les mesures de potentiel zêta.

Néanmoins, une très forte dispersion des résultats issus des différents dosages est à souligner. Cette mauvaise reproductibilité est tout particulièrement marquée dans des conditions de fortes concentrations. Les bilans de charge des différents échantillons (calculés par le logiciel PhreeqC en mettant en input les données mesurées (pH, concentrations ioniques)) sont présentés ci-dessous dans le Tableau 12. Un gros problème d'électroneutralité des filtrats est ainsi mis en évidence. Par

conséquent, il n'a pas été possible de construire les isothermes d'adsorption de chacun des ions considérés.

Un point important à souligner est que la zétamétrie n'a détecté aucune influence de la présence des différents anions étudiés ici (chlorure, bromure et nitrate) sur les particules de C-S-H. Cependant, en effectuant un zoom sur la même gamme de concentration en sel que celle utilisée en acoustophorèse, une adsorption d'anion est tout de même observée (et les bilans des charges des filtrats peu concentrés sont corrects). L'exemple d'un C-S-H de Ca/Si 1.0 en présence de  $\text{CaCl}_2$  est présenté sur la Figure 49.

Les deux méthodes utilisées ici donnent donc des résultats contradictoires. Il est à rappeler ici que l'acoustophorèse a été réalisée directement sur les suspensions de C-S-H alors que les autres techniques d'analyse ont nécessité de filtrer ces suspensions. L'impact de l'étape de filtration des échantillons sur le résultat obtenu a donc été investigué.



**Figure 49. Evolution de la concentration en chlore et calcium des filtrats des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 1.0) mélangées avec du  $\text{CaCl}_2$  en fonction de la concentration en sel ajouté.**

Tableau 12 : Bilans des charges des filtrats des différents échantillons.

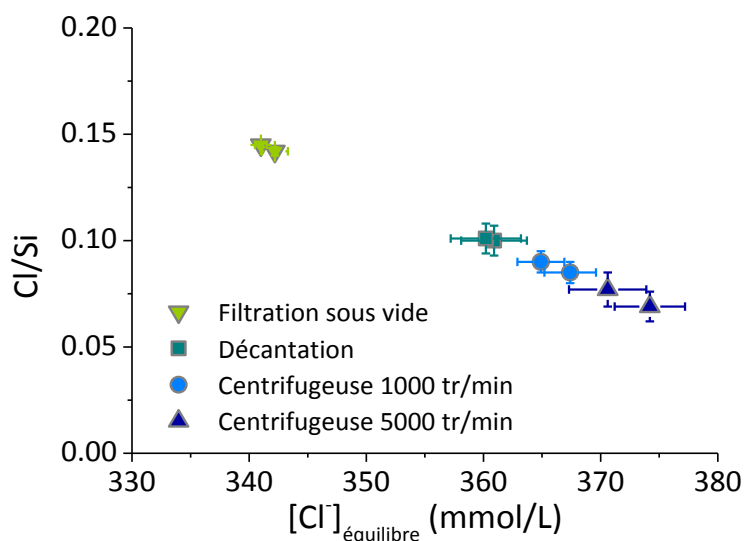
CaCl <sub>2</sub>			NaCl			CaBr <sub>2</sub>			
Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	Charge (meq)	Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	Charge (meq)	Ca/Si	[Br <sup>-</sup> ] ajouté	Charge (meq)	
0.8	0.02	1.8	0.8	0.02	1.4	1	0.02	-7.9	
	0.04	1.6		0.04	-1.0		0.04	-12.3	
	0.06	2.3		0.06	1.2		0.06	-11.2	
	0.08	0.7		0.08	0.4		0.08	-11.8	
	0.2	1.5		0.2	2.1		0.2	1.8	
	0.3	-6.6		0.3	-2.2		0.3	-36.6	
	0.4	-9.2		0.4	-12.8		0.4	-52.3	
	0.8	-10.3		0.8	-8.1		0.7	-108.4	
1.4	-34.7	1.4	-21.0	1.4	-209.3				
1	0.02	-3.5	1.0	0.02	2.1				
	0.04	-3.9		0.08	1.6				
	0.06	-4.7		0.2	0.1				
	0.08	-7.8		0.4	-3.6				
	0.2	-10.1		1.4	35.8				
	0.3	-9.6							
	0.4	-11.9							
	0.8	-23.7							
1.4	-64.0								
1.2	0.02	-1.3	KCl						
	0.04	-6.1	Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	Charge (meq)				
	0.06	-3.7	0.8	0.02	1.2				
	0.08	-5.6		0.04	2.9				
	0.2	-5.7		0.08	-1.0				
	0.3	-17.2		0.2	-1.7				
	0.4	-9.9		0.3	-33.0				
	0.8	-23.1		0.4	-30.1				
1.4	-62.7	0.8		-77.7					
1.4	-62.7	1.4		-113.9					
1.42	0.02	-26.5		0.02	-20.0	1	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
	0.04	-0.2	1.42	0.08	-26.5		Ca/Si	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] ajouté	Charge (meq)
	0.06	-1.4		0.2	-19.8		0.02	0.1	
	0.08	-13.9		0.3	-27.0		0.04	-2.6	
	0.2	-7.6		0.4	-23.9		0.06	-5.3	
	0.3	-6.9		0.8	-91.0		0.08	-4.4	
	0.4	4.9		1.4	-42.4		0.2	6.8	
	0.8	-12.2					0.3	2.9	
1.4	-27.3				0.4	10.7			
				0.7	20.0				
				1.4	-26.8				

Afin de vérifier l'éventuelle influence de la filtration sur le système étudié, la phase solide a été séparée de la phase liquide par le biais de différentes techniques :

- filtration sous vide,
- Décantation des suspensions pendant 24 heures, prélèvement puis analyse du surnageant,
- centrifugation des suspensions à 1000 tr/min et 5000 tr/min pendant trois minutes puis analyse du surnageant.

Ces différentes méthodes de séparation ont été mises en pratique sur des suspensions de C-S-H de rapport Ca/Si de 1.0 après ajout de 200 mmol/L de CaCl<sub>2</sub>. Deux échantillons de chaque type ont été préparés et ont été analysés trois fois chacun. Les résultats sont présentés sur la Figure 50.





**Figure 50. Influence de la technique de séparation des phases liquide et solide des suspensions de C-S-H sur la mesure de l'adsorption de chlore. Ici : C-S-H de Ca/Si = 1.0 mélangés avec 200 mmol/L de CaCl<sub>2</sub>.**

Une très nette influence de la technique de séparation utilisée sur la valeur du rapport Cl/Si obtenu est observable : l'adsorption de chlore semble plus importante après une filtration sous vide plutôt qu'après une simple décantation ou une centrifugation des suspensions à 1000 ou 5000 tr/min. Dans ces derniers cas, l'analyse du surnageant révèle une diminution de l'adsorption avec la dureté de la méthode utilisée. Ce phénomène peut s'expliquer simplement : après un passage en centrifugeuse les particules lourdes (ici celle de C-S-H) se retrouvent compressées entre elles au fond du tube, compression qui peut causer l'éjection de certains ions contenus dans la double couche. Plus la force appliquée sera importante, plus le nombre d'ions éjectés est susceptible d'augmenter.

Le résultat obtenu dans le cas de la filtration sous vide est plus surprenant. Cette méthode est plus sévère que les différentes centrifugations<sup>1</sup> et une adsorption moindre était donc attendue, ce qui n'est pas le cas.

Cependant, le principal objectif étant de construire un model thermodynamique pouvant prévoir l'adsorption d'anions par le C-S-H, des données quantitatives non dépendantes des techniques d'analyse utilisées sont nécessaires. L'étape critique étant a priori la séparation des phases liquide et solide des suspensions étudiées, une méthode permettant d'analyser ces systèmes sans séparation

<sup>1</sup> Après calcul, les pressions appliquées lors des centrifugations effectuées ici (1000 et 5000 tr/min) sont  $P_{1000} = 500 \text{ N/m}^2$  et  $P_{5000} = 2500 \text{ N/m}^2$ . Dans l'hypothèse selon laquelle la pression lors de la filtration sous vide n'excède pas 1 bar, soit  $10^5 \text{ N/m}^2$ , cette méthode de séparation est bien la plus sévère.

des phases est donc essentielle pour la bonne marche de ce projet. Cette méthode, développée dans le cadre de cette thèse, a déjà été présentée dans le Chapitre 2

## 4. Conclusion

Les mesures en zétamétrie n'ont pas permis de détecter une quelconque influence de différentes espèces anioniques (chlorure, bromure et nitrate) sur les particules de C-S-H. Les interactions entre ces espèces et le C-S-H sont donc soit inexistantes soit trop faible pour être mesurées par cette technique, d'autant plus qu'elle ne permet pas de travailler avec des systèmes concentrés en ions.

Néanmoins, une très forte disparité des résultats a été observée en utilisant une méthode d'analyse « classique » qui nécessite une séparation des phases liquides et solides. Une autre technique d'analyse *in situ* a été développée. Cette deuxième méthode évite d'avoir recours à une séparation de phases et est totalement automatique et contrôlée par ordinateur, ceci afin d'éviter toute influence extérieure. Les résultats obtenus par cette méthode vont être présentés dans le chapitre suivant.



## **Chapitre 4 : Adsorption d'ions par le C-(A-)S-H**



La nécessité de la mise au point d'une méthode d'analyse *in situ* ayant été démontrée, le présent chapitre va traiter des résultats obtenus par cette méthode. Cependant, cette méthode ne permettant pas de mesurer en même temps l'activité en calcium et en chlore (ou brome), les mesures effectuées avec les ISE anioniques sont présentées dans une première partie. L'adsorption de cations ayant également été observée dans le Chapitre 3, ce phénomène est présenté dans une deuxième partie. Pour ces différentes expériences, la température a été fixée à 25°C. Enfin, l'influence d'autres paramètres tels que la température et la présence d'aluminium sera traitée.

Les résultats bruts sont présentés en fonction de la quantité de sel ajouté (donc en mL) afin de pouvoir comparer facilement les solutions de références et les solutions d'équilibre.

## 1. Les anions et le C-S-H

### 1.1 Sels de calcium : CaCl<sub>2</sub> et CaBr<sub>2</sub>

L'analyse *in situ* de suspensions de C-S-H mélangées avec du CaCl<sub>2</sub> ou du CaBr<sub>2</sub> a été réalisée avec, en plus des électrodes de conductivité et de pH, une ISE de chlore ou de brome. Le rapport Ca/Si du C-S-H utilisé étant de 1.0 dans les deux cas, la solution de référence permettant la calibration de l'ISE est une solution à 4 mmol/L de chaux.

Pour le CaCl<sub>2</sub>, les résultats bruts de ces mesures (c'est-à-dire la réponse de l'ISE en fonction de la quantité de sel ajouté pour la solution de référence et pour la suspension) sont présentés sur la Figure 51. La Figure 52 concerne les ajouts de CaBr<sub>2</sub>. Ces figures montrent clairement que le signal de l'électrode est identique dans les deux étapes de l'analyse.

L'activité en chlorure ou bromure est la même dans les systèmes analysés. La présence de particules de C-S-H n'a donc aucune influence sur l'anion considéré : aucune adsorption n'est détectée.

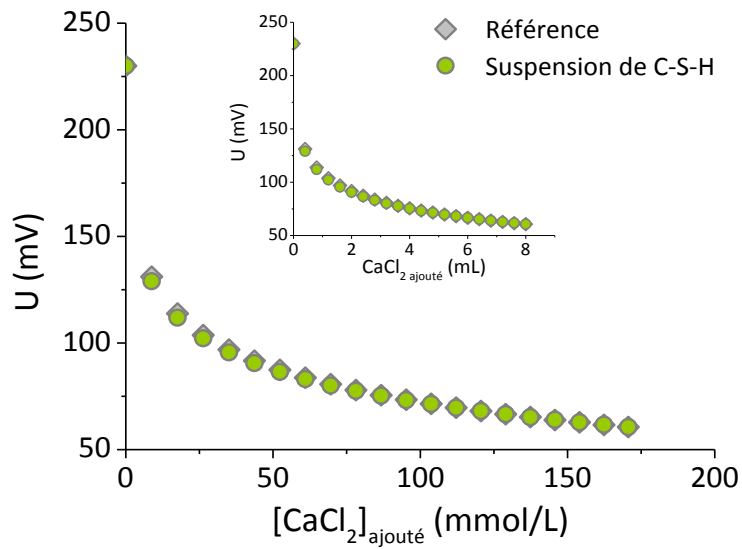


Figure 51. Réponse de l'ISE de chlore en fonction de la concentration ou du volume de  $\text{CaCl}_2$  ajouté lors de la mesure de la solution de référence ou de la suspension de C-S-H ( $\text{Ca/Si} = 1.0$ ).

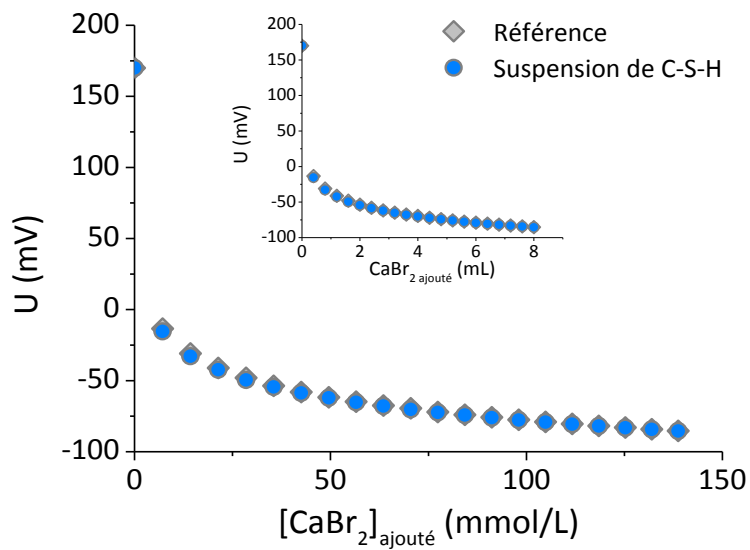


Figure 52. Réponse de l'ISE de brome en fonction de la concentration ou du volume de  $\text{CaBr}_2$  ajouté lors de la mesure de la solution de référence ou de la suspension de C-S-H ( $\text{Ca/Si} = 1.0$ ).

## 1.2 Discussion et conclusion

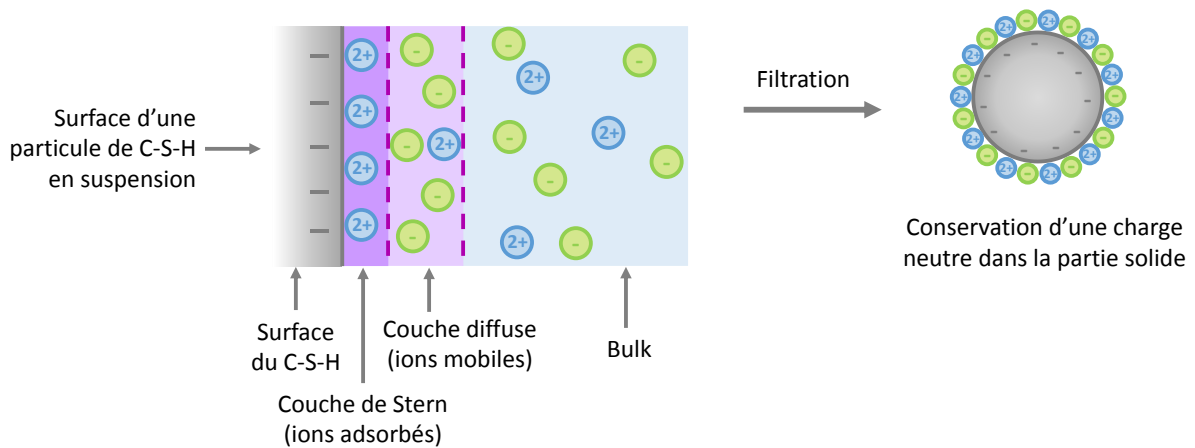
Deux méthodes expérimentales ont été utilisées directement sur les suspensions de C-S-H : la technique d'analyse *in situ* développée pour cette thèse et les mesures de potentiel zêta de particules en suspension (présentées dans le chapitre précédent). Toutes deux ne détectent aucune adsorption des différentes espèces anioniques étudiées ici (chlorure, bromure ou nitrate) par les particules de C-S-H. Le cas des nitrates n'a certes pas été traité par le dispositif de mesure *in situ*, mais l'acoustophorèse ne détectant aucune différence de comportement entre les trois types de sel, il est plus que probable qu'une analyse *in situ* avec une électrode spécifique au nitrate aurait donné le même résultat que les deux autres ISE.

Les ions chlorure, bromure et nitrate ont alors un simple rôle de compensateurs de charge au sein de la couche diffuse des particules de C-S-H, au même titre que les ions hydroxydes dans le cas de C-S-H purs (c'est-à-dire sans addition de sel).

Une « adsorption » avait néanmoins été détectée dans des études antérieures et même dans celle-ci dans le chapitre précédent. Le point commun de ces mesures est qu'elles ont été réalisées après filtration des suspensions. Il est alors possible d'imaginer un mécanisme expliquant l'impact de cette procédure. Considérons des particules de C-S-H en suspension avec à la fois des cations adsorbés dans la couche de Stern et un ensemble de cations et d'anions dans la couche diffuse. Après une étape de filtration, une partie des anions de la couche va se retrouver « collée » à la surface des particules afin de conserver une charge globale neutre (l'adsorption de calcium menant à une surcompensation de la charge de surface négative du C-S-H). Une vision schématique de ce mécanisme est proposée Figure 53. Un manque en anions va donc être mesuré dans le filtrat, manque associé alors à une adsorption. Ce phénomène explique également la forte dispersion des résultats observés après filtration (dans ce travail ou dans la littérature) : nous cherchions à quantifier un phénomène qui n'avait pas lieu.

Ceci ne remet pas nécessairement en cause les différents travaux effectués jusqu'ici sur la solubilité du C-S-H. En effet, l'adsorption de calcium est un phénomène bien réel et ne constitue pas un artefact dû à une quelconque technique expérimentale.





**Figure 53. Schéma illustrant l'effet d'une filtration sur les ions de la double couche de particules en suspension.**

Enfin, l'étude bibliographique réalisée dans ce travail montrait que, contrairement à ces anions, l'adsorption de sulfate est de nature spécifique, via la formation de l'espèce «  $\text{CaSO}_4$  » à la surface du C-S-H. Pour expliquer cette différence de comportement, plusieurs critères influençant l'adsorption spécifique sont à vérifier, comme l'énergie d'hydratation (les ions fortement hydratés présentent une faible adsorption spécifique) ou la taille de l'ion (en général, plus sa taille est importante, plus l'ion sera sujet à une adsorption spécifique). Quelques données ont pu être trouvées dans la littérature et sont regroupées dans le Tableau 13.

**Tableau 13. Rayon ioniques et nombre de solvatation de différents anions.**

	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
<b>Rayon ionique (pm)</b>	181	196	189	230
<b>Nombre de solvatation</b>	6	6	6 à 9	8

Ainsi, les espèces anioniques étudiées ici ne se distinguent pas par leur hydratation mais par leur rayon ionique. L'ion sulfate est en effet plus gros que les trois autres, ce qui pourrait donc être à l'origine de l'aspect spécifique de son adsorption à la surface du C-S-H. De plus, cet anion est capable de former des paires d'ions  $\text{CaSO}_4$  en solution. Cette aptitude n'a pas été mise en évidence pour les autres anions.

Une adsorption de calcium supplémentaire suite à un ajout de sel de calcium ayant été détectée dans le chapitre précédent, ce phénomène va maintenant être investigué plus en détail grâce à la méthode d'analyse *in situ* en fonction de différents paramètres.

## 2. Adsorption de calcium à la surface du C-S-H

Les mesures d'adsorption de calcium par le C-S-H ont été effectuées en prenant en compte différents paramètres. Les expériences s'intéressant à des ajouts de  $\text{CaCl}_2$  ont été réalisées sur différentes suspensions de C-S-H en faisant varier le rapport Ca/Si (0.8, 1.2 et 1.42). Dans un deuxième temps, le Ca/Si a été fixé à 1.0 et d'autres sels ont été utilisés : le  $\text{CaBr}_2$  et le  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Enfin, l'influence de la température et de la présence d'aluminium au sein de la structure du C-S-H va être investiguée. Les informations données par les différentes électrodes (ISE de calcium, pH et conductivité) sont présentées ici.

### 2.1 Influence du rapport Ca/Si du C-S-H

Pour cette partie, des suspensions de C-S-H de rapport Ca/Si 0.8, 1.0 et 1.42 ont été utilisées, et la burette automatique a été remplie avec la solution saline de  $\text{CaCl}_2$ .

La Figure 54 présente les résultats obtenus à l'aide de l'ISE de calcium dans les différents cas. Contrairement à l'expérience précédente (ISE de  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$ ), une différence est observée entre les signaux renvoyés par la référence et la suspension de C-S-H quel que soit le rapport Ca/Si. Cette différence est néanmoins assez ténue.

Une adsorption de calcium par le C-S-H est donc bien détectée par cette méthode d'analyse. Celle-ci est calculée comme expliqué dans le Chapitre 2. La Figure 55 représente les isothermes d'adsorption de calcium par le C-S-H sous la forme de l'évolution du rapport Ca/Si des différents échantillons de C-S-H en fonction de la concentration en calcium à l'équilibre. Ces résultats montrent clairement une très faible adsorption de calcium, et ce quel que soit le rapport Ca/Si initial du C-S-H.

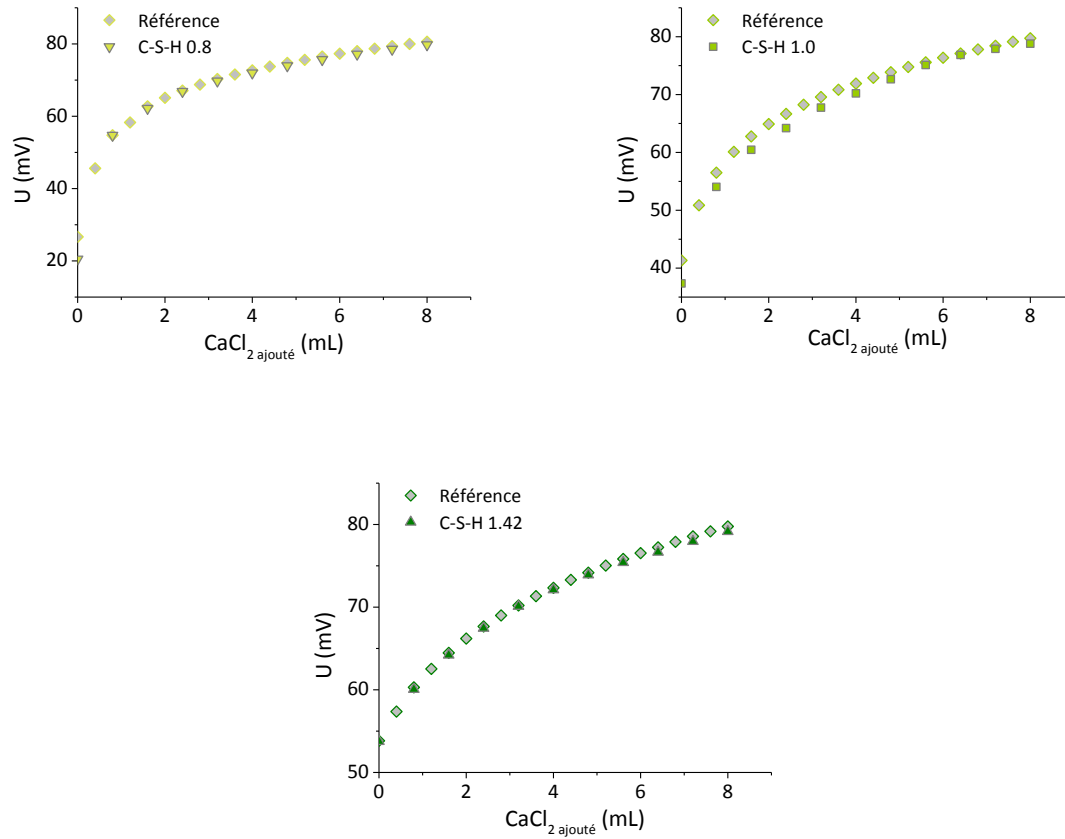


Figure 54. Réponse de l'ISE de calcium en fonction du volume de  $\text{CaCl}_2$  ajouté lors de la mesure des références ou des suspensions de C-S-H ( $\text{Ca/Si} = 0.8, 1.0$  ou  $1.42$ ).

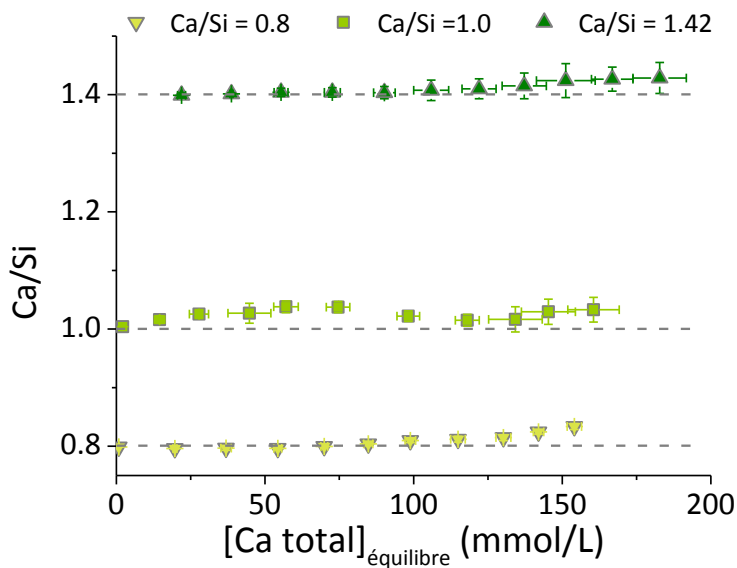
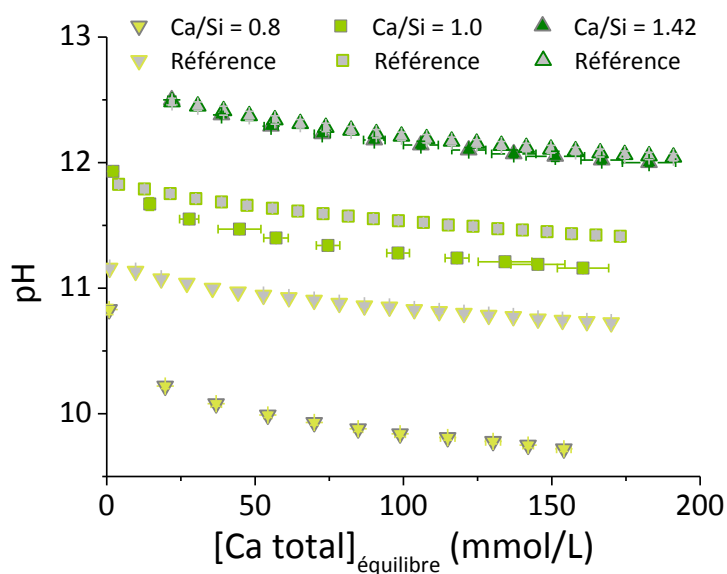


Figure 55. Evolution du rapport  $\text{Ca/Si}$  des différents échantillons de C-S-H après des ajouts successifs de  $\text{CaCl}_2$  dans les suspensions.

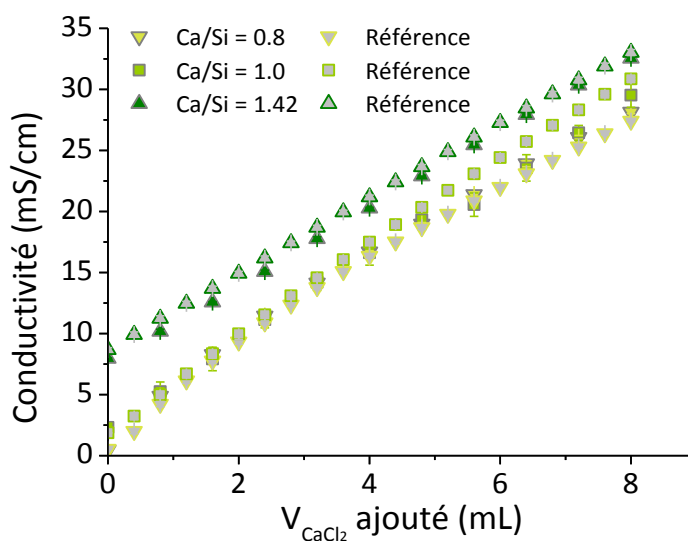
L'évolution du pH avec la quantité de sel ajouté est reportée sur la Figure 56. La représentation graphique inclue également les données obtenues sur les solutions de référence. Tout comme ce qui avait été observé par les mesures des filtrats obtenus après filtration, le suivi du pH des suspensions de C-S-H révèle une diminution de cette grandeur au fur et à mesure que du  $\text{CaCl}_2$  est ajouté.

Pour le C-S-H 1.42, l'évolution du pH de la suspension suit celle de la solution de référence du fait de la présence de portlandite qui tamponne alors le pH. La diminution du pH est alors due à l'augmentation de la force ionique des systèmes étudiés ainsi qu'à la formation de  $\text{CaOH}^+$  (comme proposé dans le Chapitre 3). Pour les deux autres cas, la décroissance du pH est similaire à celle observée dans le Chapitre 3 après filtration des suspensions. La valeur absolue diffère cependant selon le protocole opératoire utilisé. L'électrode utilisée ici ainsi que la température d'analyse ne sont cependant pas les mêmes.



**Figure 56. Evolution du pH des suspensions de C-S-H en fonction des différents ajouts de  $\text{CaCl}_2$  et comparaison avec les références correspondantes.**

Le suivi de la conductivité des suspensions est également comparé au signal de référence (Figure 57). Pour rappel, un temps de la mesure est alloué à la décantation de la suspension afin d'éviter que la mesure ne soit influencée par la présence des particules de C-S-H. Cependant, il s'est avéré que les suspensions de C-S-H 1.42 sont relativement stables : la décantation dans ce cas n'a pas été possible (dans la période de temps alloué à la mesure tout du moins).



**Figure 57. Evolution de la conductivité des suspensions de C-S-H en fonction des différents ajouts de  $CaCl_2$  et comparaison avec les références correspondantes.**

Une très faible différence entre la conductivité de la solution de référence et celle de la suspension est notable, quel que soit le rapport Ca/Si étudié. Pour les rapports Ca/Si 1.0 et 1.42 la conductivité est ainsi légèrement inférieure à celle de la référence. La tendance est cependant légèrement inversée pour le rapport Ca/Si de 0.8 : l'échantillon présentant la plus forte conductivité n'est pas la référence mais la suspension. L'écart est cependant très faible et peut être inclus dans l'erreur de mesure expérimentale.

## 2.2 Influence du type d'anion sur l'adsorption de calcium

Ici, le rapport Ca/Si initial de C-S-H a été fixé à 1.0 et la burette automatique remplie avec une solution de  $CaCl_2$ , de  $CaBr_2$  ou de  $Ca(NO_3)_2$ . Une expérience avec du sulfate de calcium a également été menée. Pour cette dernière, du gypse a été ajouté manuellement à la suspension. En effet, le gypse est très faiblement soluble (11.6 mmol/L dans l'eau à 20°C) ce qui empêche l'utilisation de la burette avec une solution concentrée.

Lors de la mesure de la référence avec du  $CaBr_2$ , un trouble de la solution a été observé après quelques ajouts de solution saline, signe de la précipitation d'un solide. La solution obtenue à la fin du cycle d'ajouts a donc été filtrée pour récupérer le solide (présent en très faible quantité). Une analyse par diffraction des rayons X a pu être réalisée malgré le peu de solide obtenu. Le solide s'est ainsi révélé



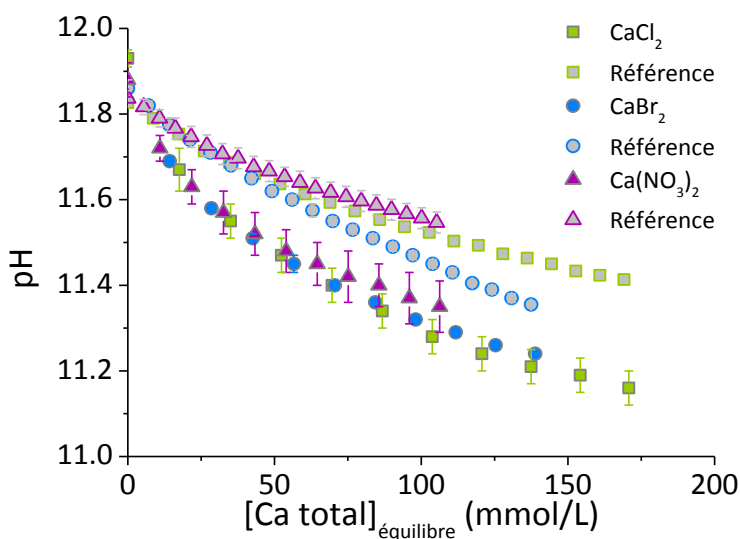


Figure 59. Evolution du pH de suspensions de C-S-H 1.0 et des solutions de référence en fonction de la concentration en calcium ajouté. Ajouts de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

Cependant, cette précipitation de portlandite dans la solution de référence a une conséquence directe sur l'analyse de suspension de C-S-H : il n'est pas possible de calibrer l'ISE de calcium sur l'ensemble de la gamme considérée, une partie des ions calcium étant consommée par la réaction. Les résultats bruts obtenus grâce à l'ISE de calcium sont présentés sur la Figure 60. Il est ainsi possible de voir que, dans le cas d'ajout de  $\text{CaBr}_2$ , la courbe correspondant à la mesure en présence de C-S-H se situe au-dessus de celle de la référence. Néanmoins, quelques points ont pu être conservés et une calibration correcte est possible en considérant seulement les premiers points. Rien de particulier n'est à noter dans le cas du nitrate de calcium, si ce n'est, là encore, une faible différence de signal entre les deux systèmes.

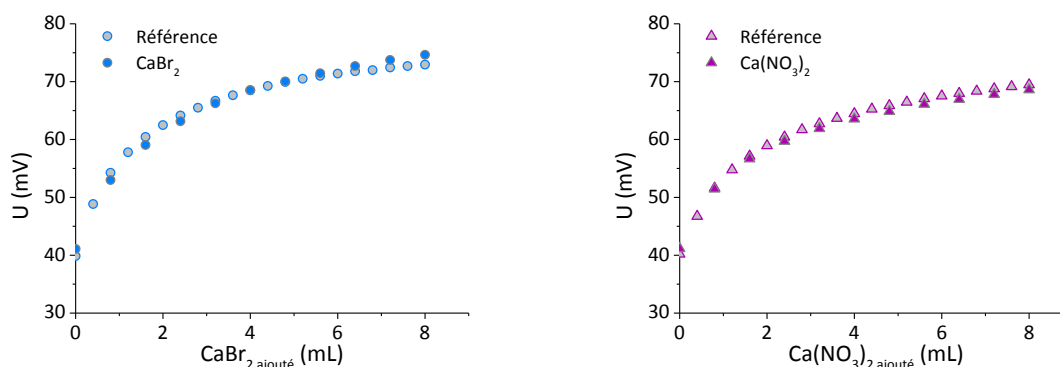
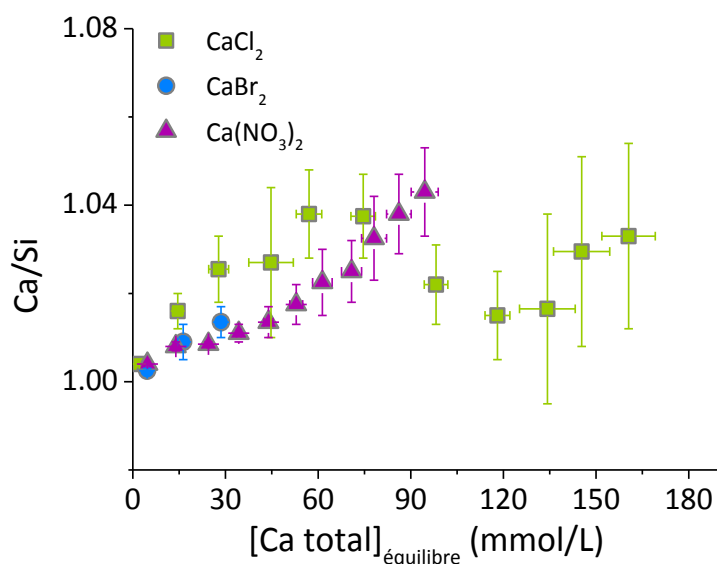


Figure 60. Réponse de l'ISE de calcium en fonction du volume de solution saline ajouté ( $\text{CaBr}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) lors de la mesure des références ou des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 1.0).

Les résultats d'adsorption de calcium par le C-S-H pour les différents sels sont présentés sur la Figure 61. La faible adsorption de calcium conduisant à une augmentation du rapport Ca/Si suite à une addition de  $\text{CaCl}_2$  est également observée dans le cas d'ajouts de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  et de  $\text{CaBr}_2$ . Il paraît néanmoins difficile de différencier ces trois adsorptions en considérant la dispersion des résultats et la gamme de concentration. Aucune influence de l'anion n'est donc notable ici.



**Figure 61. Evolution du rapport Ca/Si de suspensions de C-S-H 1.0 et des solutions de référence en fonction de la concentration en calcium du milieu. Ajouts de  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .**

En ce qui concerne la conductivité, peu de différence existe entre la référence et la suspension dans le cas d'ajouts de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Figure 62). En présence de  $\text{CaBr}_2$ , la suspension de C-S-H présente en toute logique une conductivité plus importante que celle de la référence, une partie des ions étant consommée par la précipitation de la portlandite.



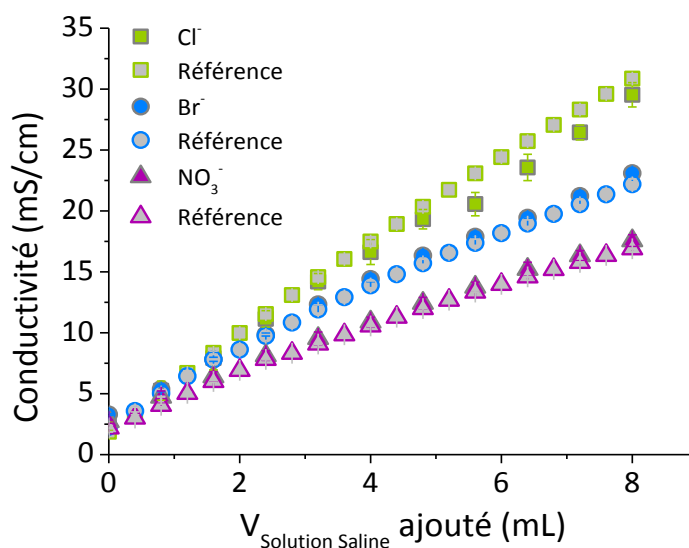


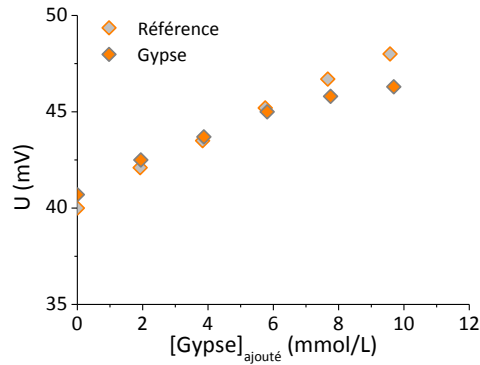
Figure 62. Evolution de la conductivité de suspensions de C-S-H 1.0 et des solutions de référence en fonction de la quantité de solution saline ajoutée ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

### Sulfate de calcium

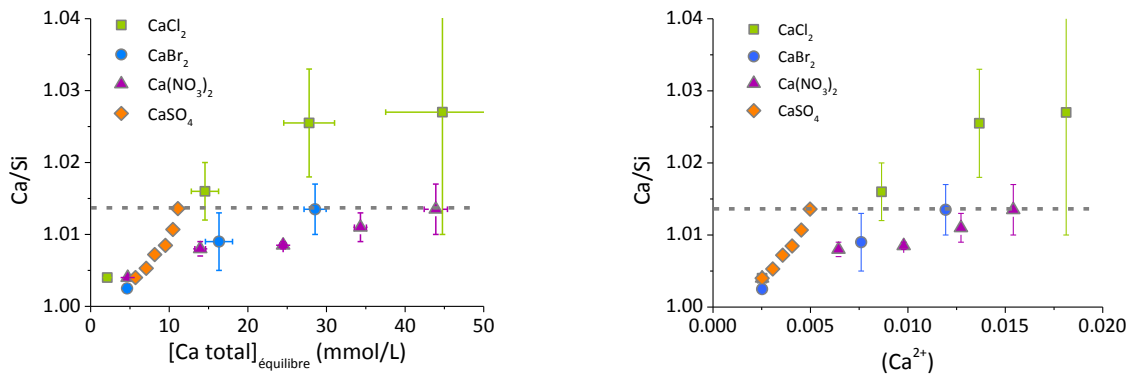
Les ions sulfates s'adsorbant de façon spécifique sur la surface du C-S-H, il peut y avoir dans ce cas une influence sur l'adsorption du calcium. Des mesures ont donc été réalisées en ajoutant du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) à une suspension de C-S-H 1.0. Les ajouts ont été faits manuellement et sous forme solide étant donné la très faible solubilité du gypse. Les résultats d'adsorption de calcium obtenus sont présentés sur la Figure 63 et la Figure 64 et sont comparés aux précédents. L'évolution du pH est donnée sur la Figure 66. Enfin, la suspension a été récupérée à la fin de l'analyse afin de l'analyser par acoustophorèse. Les résultats sont là encore comparés à ceux obtenus pour les autres sels de calcium sur la Figure 68.

Concernant les évolutions du rapport Ca/Si et du pH, il semble difficile de distinguer le sulfate de calcium des autres sels. Néanmoins, il semblerait que le calcium s'adsorbe plus quand il est en présence de sulfates. En effet, la même valeur du rapport Ca/Si est obtenue pour une concentration en calcium à l'équilibre plus faible dans le cas d'ajout de  $\text{CaSO}_4$ . La dispersion importante observée lors d'ajout de  $\text{CaCl}_2$  ne permet cependant pas d'en être totalement certain. De la même façon, la diminution du pH des suspensions semble plus abrupte en présence de sulfate. Mais là encore, la gamme de concentration considérée ici ainsi que les incertitudes de mesure ne permettent pas de l'affirmer indubitablement.

L'évolution du rapport Ca/Si et du pH ont alors été représenté en fonction de l'activité en calcium sur la Figure 65 et la Figure 67, respectivement. Cette représentation permet de prendre en compte la force ionique. L'observation précédente est alors davantage mise en évidence.



**Figure 63. Réponse de l'ISE de calcium dans la référence et dans la suspension de C-S-H (Ca/Si = 1.0) en fonction de la concentration en gypse ajouté.**



**Figure 64. Evolution du rapport Ca/Si lors d'ajout de gypse dans une suspension de C-S-H 1.0 et comparaison avec les autres types de sel.**

**Figure 65. Evolution du rapport Ca/Si en fonction de l'activité en calcium.**

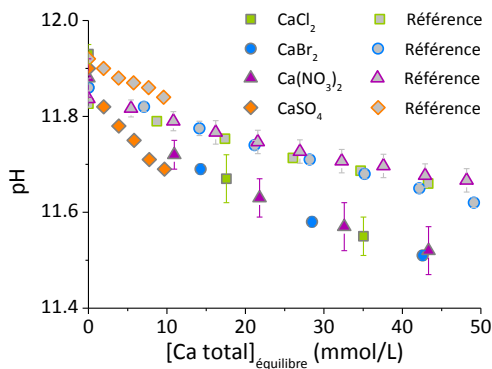


Figure 66. Evolution du pH des suspensions de C-S-H (Ca/Si = 1.0) après ajouts de différents sels de calcium.

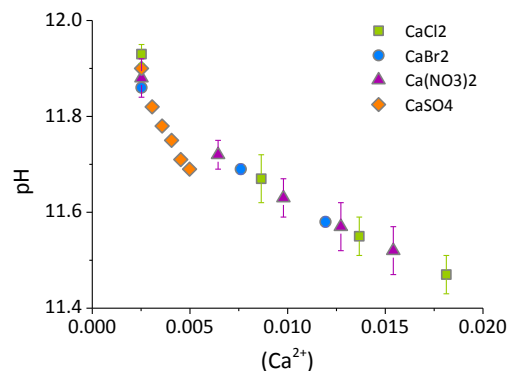


Figure 67. Evolution du pH en fonction de l'activité en calcium.

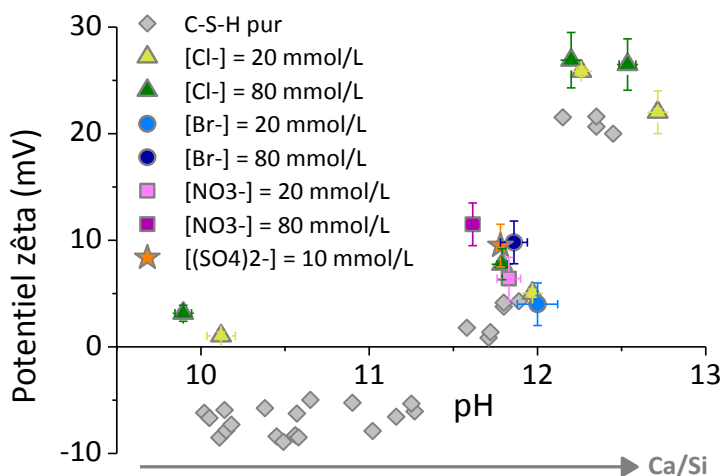
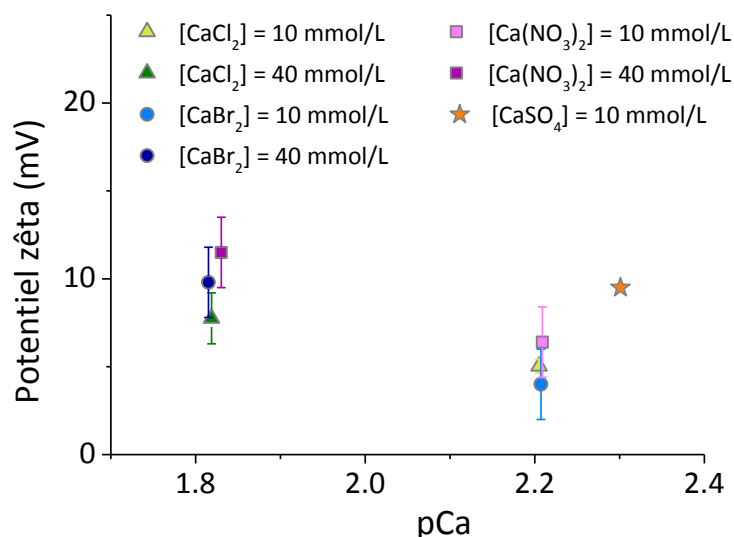


Figure 68. Potentiel zêta de particules de C-S-H en présence de différents sels de calcium.

La mesure en acoustophorèse de la suspension de C-S-H après les différents ajouts de  $\text{CaSO}_4$  révèle un potentiel zêta plus élevé que lors des ajouts d'autres sels (pour une concentration en calcium ajouté équivalente, soit 10 mmol/L). La même valeur de potentiel zêta est obtenue pour une concentration en calcium quatre fois plus importante (40 mmol/L).

La représentation de ces valeurs de potentiel zêta non plus en fonction du pH mais en fonction du pCa (potentiel de calcium) est illustré sur la Figure 69 (le Ca/Si a été fixé à 1.0). Il apparaît ainsi que, pour des ajouts de bromures, chlorures ou nitrate, le potentiel zêta des particules diminue avec le pCa (il augmente donc avec l'activité en calcium, signe de adsorption de calcium). Ensuite, en considérant uniquement les points concernant les ajouts de 10 mmol/L de sel, il est possible de remarquer que le

point correspondant à un ajout de sulfate présente un potentiel zêta plus élevé alors que le pCa est également plus élevé. Il apparaît donc là aussi une différence de comportement des particules de C-S-H en présence de sulfates.



**Figure 69. Evolution du potentiel zêta de particules de C-S-H de rapport Ca/Si de 1 en présence de différents sels de calcium en fonction du pCa.**

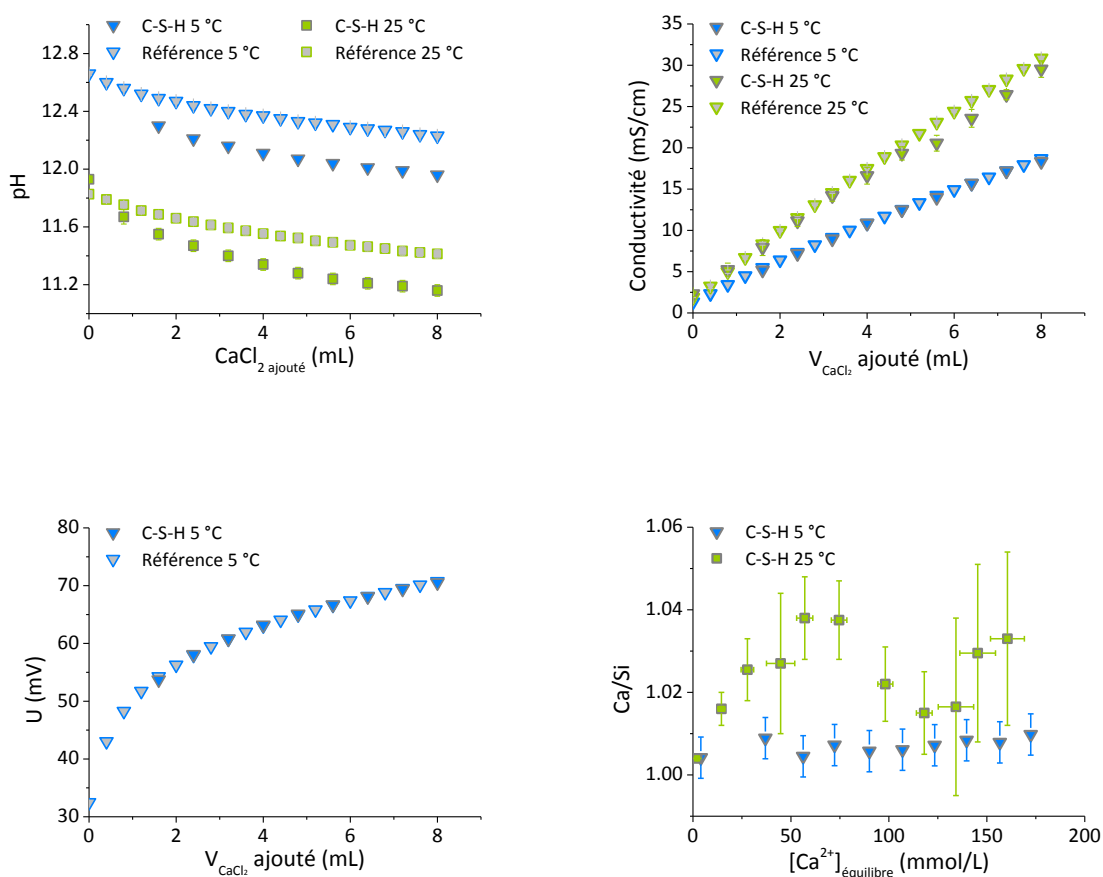
Ainsi, il y aurait une adsorption de calcium plus importante en présence de sulfate. Cette valeur de potentiel zêta relativement élevée ( $\approx 10$  mV) semble a priori être contradictoire avec celles trouvées dans la littérature et présentées dans le Chapitre 1 ( $\approx -2.5$  mV pour une même concentration en sulfates)). Celles-ci correspondraient cependant à des ajouts de NaSO<sub>4</sub>. Il semble donc possible que, dans le cas présent, la surcompensation de la charge de surface par le calcium soit supérieure à la charge apportée par l'adsorption de sulfates.

### 2.3 Influence de la température

Des expériences à 5 °C et 40 °C ont été réalisées en utilisant seulement du CaCl<sub>2</sub> et du C-S-H 1.0. Les résultats sont comparés à ceux obtenus à 25 °C et sont présentés Figure 70 et Figure 71, respectivement.

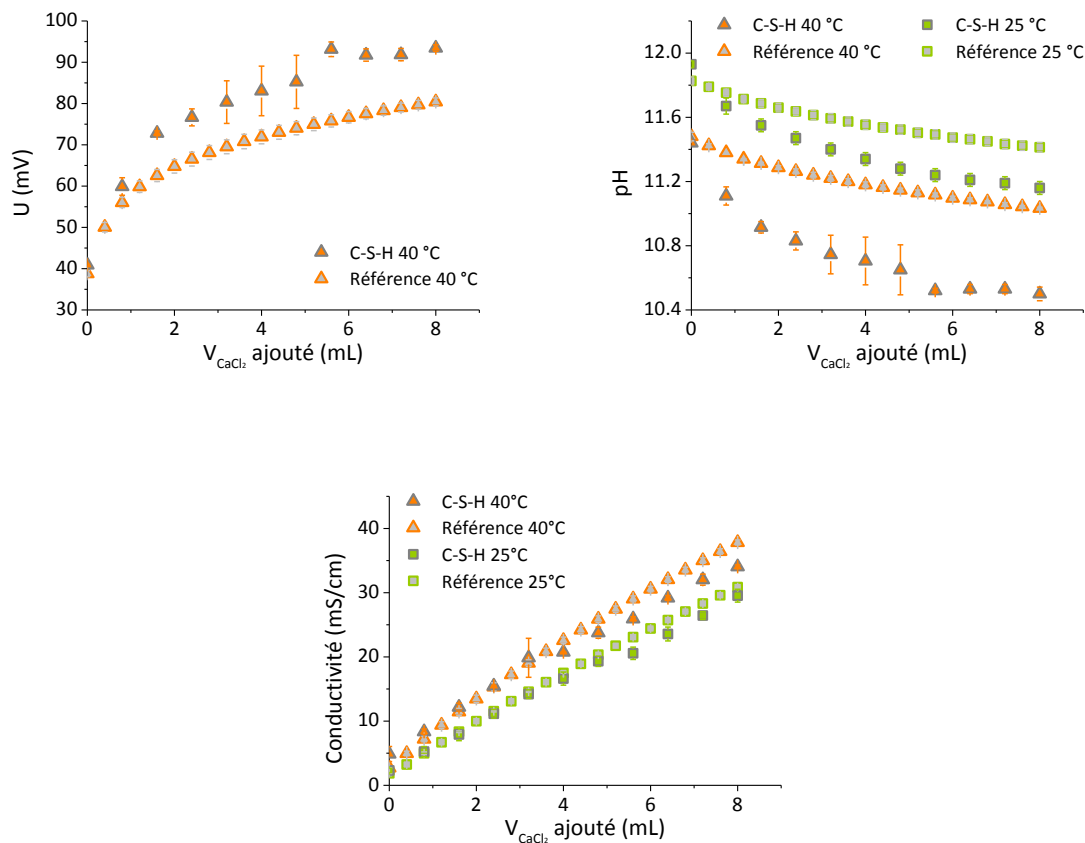
L'évolution du pH dans la solution de référence et dans la suspension est similaire à 5 °C et à 25 °C. Seul le point d'origine change (le pH diminuant naturellement avec la température du fait de l'évolution de la constante d'équilibre de la dissociation de l'eau). Aucune adsorption de calcium n'est observée à 5 °C, que ce soit grâce à l'ISE de calcium (pas de différence de signal entre la solution de référence et la suspension de C-S-H : le rapport Ca/Si est constant) ou au suivi de la conductivité (la solution de référence et la suspension de C-S-H possèdent la même conductivité). Une diminution de cette dernière avec la diminution de la température est mesurée et s'explique par des conductivités molaires ioniques plus faibles à basse température.

A 25 °C, la diminution du pH de la suspension de C-S-H a d'avantage été associé à la déprotonation des silanols causée par l'adsorption de calcium. Il ne peut donc en être de même à 5 °C, température à laquelle aucune adsorption de calcium n'est observée. Dans ce cas, la diminution du pH est liée à la formation plus importante de  $\text{CaOH}^+$  dans la solution au fur et à mesure que la température diminue. Ceci a été confirmé par une modélisation thermodynamique d'une solution de calcium à différentes températures, où il apparaît que  $\text{CaOH}^+$  est plus stable à basse température.



**Figure 70. Résultats obtenus lors de l'analyse in situ à 5 °C d'une suspension de C-S-H 1.0 mélangée avec du CaCl<sub>2</sub>. Comparaison avec l'expérience réalisée à 25 °C.**

L'analyse des résultats obtenus à 40°C est plus délicate. Effectivement, le potentiel de l'ISE de calcium est plus élevé dans le cas de la mesure de la suspension que dans celui de la mesure de la solution de référence, rendant ainsi impossible la conversion en termes de concentration. L'évaporation d'une partie de l'eau de la suspension au cours de la mesure due à la température pourrait expliquer ce phénomène (une diminution de volume augmente la concentration des différentes espèces présentes).



**Figure 71. Résultats obtenus lors de l'analyse in situ à 40 °C d'une suspension de C-S-H 1.0 mélangée avec du  $CaCl_2$ . Comparaison avec l'expérience réalisée à 25 °C.**

Cependant, cette hypothèse semble être contredite par le suivi de la conductivité. En effet, l'augmentation de la concentration des espèces présentes devrait conduire à une augmentation de la conductivité. Or, une diminution de celle-ci est observable (comparativement à la solution de référence qui a été analysée durant une courte période et donc une perte éventuelle d'eau plus faible voire nulle). Cependant, il a été remarqué au cours de l'expérience que la suspension se décantait de moins en moins, l'influence des particules de C-S-H sur la mesure étant donc de plus en plus visible. En plus d'être le signe d'une probable évaporation d'eau, cela peut également expliquer les observations faites sur l'évolution de la conductivité. Pour les premiers ajouts de  $CaCl_2$ , et donc pour une bonne décantation de la suspension, la conductivité est au moins égale à celle de la référence (voir même légèrement supérieure, mais la dispersion ne permet pas de le dire avec certitude). Puis, et au fur et à mesure des ajouts (et donc pour un temps de mesure de plus en plus long et une décantation de plus en plus faible), la conductivité de la suspension s'écarte de plus en plus de celle de la référence en diminuant. Or, il a été montré dans le Chapitre 2 que, lors de la décantation d'une suspension de C-S-H, la conductivité augmentait jusqu'à atteindre un palier quand les deux pôles de l'électrode ne sont plus

en contact ainsi avec les particules. Il est donc probable que la conductivité « réelle » (c'est-à-dire sans l'influence des particules) soit plus élevée que celle présentée ici.

Si l'hypothèse de l'évaporation d'une partie de l'eau de la suspension est valable pour expliquer les résultats obtenus, il n'en reste pas moins que les dits résultats ne sont pas exploitables pour mesurer l'adsorption de calcium.

Pour remédier à ce problème, il a été décidé de revenir à l'ancienne méthode de mesure. Ceci implique donc évidemment de séparer les phases liquide et solide. Néanmoins, cela ne devrait pas être gênant dans ce cas : contrairement au chlorure, nitrate et bromure, le calcium s'adsorbe réellement à la surface du C-S-H. Cette adsorption ne constitue donc pas un artefact lié à la méthode expérimentale. Afin de limiter le temps de filtration et donc un changement de température du système pendant cette étape, seule une partie du surnageant a été filtrée après un temps de décantation de 24 heures. Les résultats sont présentés Figure 72. Ces mesures, effectuées par ICP, montrent que l'adsorption de calcium à 40 °C est également très faible, voire nulle.

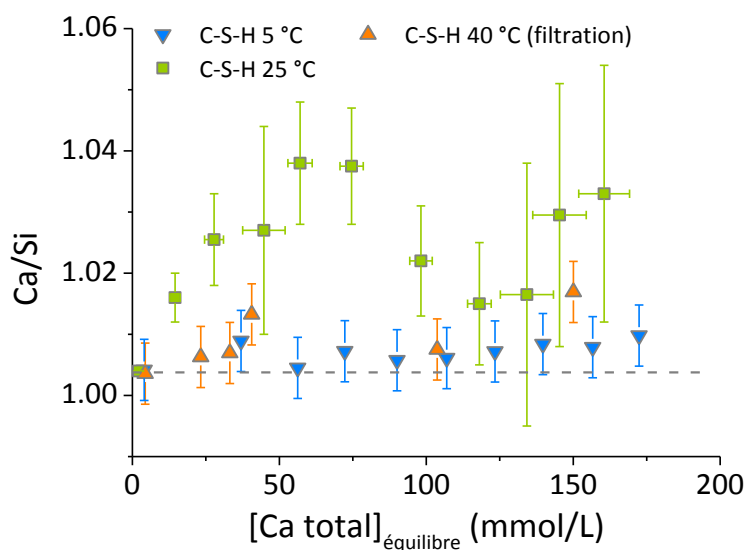


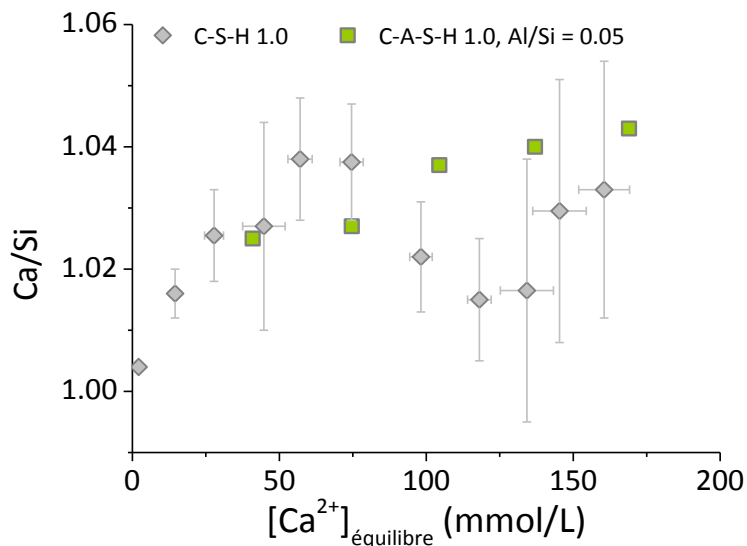
Figure 72. Adsorption de calcium par du C-S-H après ajout de  $\text{CaCl}_2$  à 40 °C (méthode expérimentale utilisant la séparation des phases liquide et solide) ainsi qu'à 25 et 5 °C (méthode expérimentale *in situ*).

## 2.4 Influence de l'insertion d'aluminium

L'influence éventuelle de l'insertion de l'aluminium dans la structure du C-S-H sur l'adsorption de calcium va être vérifiée dans cette partie. Le C-A-S-H utilisé ici a un rapport Ca/Si de 1.0 et un rapport



Al/Si de 0.05. L'analyse a été effectuée par la méthode *in situ* avec des ajouts de  $\text{CaCl}_2$ . Les résultats sont présentés et comparés avec un C-S-H 1.0 sur la Figure 73.



**Figure 73. Adsorption de calcium par du C-A-S-H (Ca/Si = 1.0, Al/Si = 0.05) après des ajouts successifs de  $\text{CaCl}_2$ . Comparaison avec du C-S-H.**

Il paraît clair après observation de cette figure que l'adsorption de calcium est la même dans les deux cas : l'aluminium au sein du C-S-H n'a pas d'influence sur ce phénomène. La quantité d'aluminium insérée dans le C-S-H est certes faible, mais est néanmoins représentative de ce qui est observé en condition réelle.

## 2.5 Discussion et conclusion

L'adsorption de calcium par le C-S-H a été mesurée en fonction de différents paramètres : le rapport Ca/Si du C-S-H, le type d'anion associé au calcium, la température du milieu ainsi que la présence ou non de l'aluminium au sein de la structure du C-S-H.

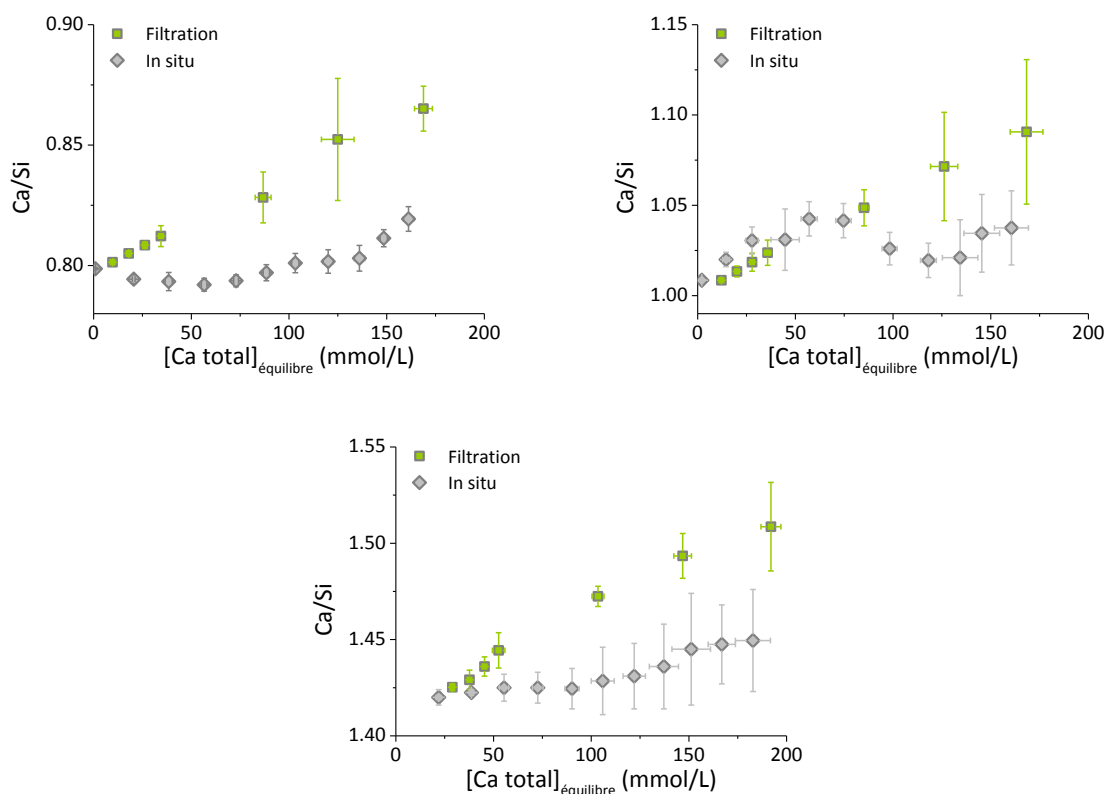
Il s'est avéré qu'à basse et haute température (5 et 40 °C), aucune adsorption n'a été détectée. Alors que la surface du C-S-H est de plus en plus ionisée avec l'augmentation de la température (comme expliqué dans le Chapitre 1), une adsorption plus importante à 40 °C qu'à 25 °C était attendue. Les résultats obtenus ici vont donc à l'encontre d'études précédentes (*Barbarulo 2002 ; Courault 2000*). A

basse température, le C-S-H possède, a priori, une surface moins ionisée, ce qui résulterait donc en une adsorption de calcium nulle.

A l'ambiante, l'adsorption de calcium demeure faible quel que soit le rapport Ca/Si du C-S-H et le sel utilisé.

Le suivi de la conductivité est également révélateur de l'influence minimale de l'ajout de sel de calcium sur le C-S-H : dans tous les cas, aucune différence (ou très faible) entre les références et les suspensions n'est observée.

Les résultats d'adsorption de calcium obtenus à partir de la méthode d'analyse *in situ* ont comparés à ceux obtenus après filtration (d'après les expériences présentés dans le Chapitre 3) sur la Figure 74, et ce pour des suspensions de C-S-H de différents rapports Ca/Si initiaux en présence de  $\text{CaCl}_2$ .



**Figure 74. Comparaison de l'adsorption de calcium par du C-S-H ( $\text{Ca/Si} = 0.8, 1.0$  ou  $1.42$ ) mesurée après filtration ou *in situ* après différents ajouts de  $\text{CaCl}_2$ .**

Globalement, l'adsorption mesurée après filtration apparaît plus élevée que celle mesurée *in situ*. Le mécanisme décrivant l'impact de la filtration sur le système (et présenté précédemment sur la Figure 53) explique également cette observation. En effet, des ions calcium supplémentaires peuvent être

« adsorbés » par les particules de C-S-H lors de la filtration pour conserver une charge neutre dans la partie solide. Une « adsorption » plus grande sera donc détectée.

Néanmoins, ceci permet de valider l'utilisation de cette méthode pour mesurer l'adsorption de calcium à 40 °C : la valeur mesurée, déjà très faible, n'est pas sous-estimée.

Dans le cas des sulfates, il y aurait cependant une adsorption de calcium plus importante. La valeur de potentiel zêta mesurée est relativement élevée et semble a priori être contradictoire avec les autres valeurs trouvées dans la littérature et présentées dans le Chapitre 1. Il est en effet possible d'observer une diminution du potentiel zêta avec la concentration en sulfate, avec même une inversion de charge aux alentours de 2.5 mmol/L de sulfates en solution pour un C-S-H de rapport Ca/Si de 1.0 (*Medala*). Ces mesures correspondaient cependant à des ajouts de NaSO<sub>4</sub> et non de CaSO<sub>4</sub> comme ici. Seul Skapa a travaillé avec du sulfate de calcium, mais aucune mesure de potentiel n'a été effectuée et les données concernant la concentration en calcium à l'équilibre ne sont pas disponibles (*Skapa 2009*). Il semble néanmoins possible que, dans le cas présent, la surcompensation de la charge de surface par le calcium soit supérieure à la charge apportée par l'adsorption de sulfates. Pour vérifier ceci, l'adsorption de calcium mesurée dans cette étude a été comparée à l'adsorption de sulfates mesurée dans l'étude de Skapa (Figure 75). Il apparaît que, pour la plus haute concentration en sulfate ajoutée dans le cadre de ce travail (point qui correspond à la mesure en acoustophorèse), l'adsorption de calcium est supérieure à l'adsorption de sulfate. Ceci revient donc à avoir un potentiel zêta positif.

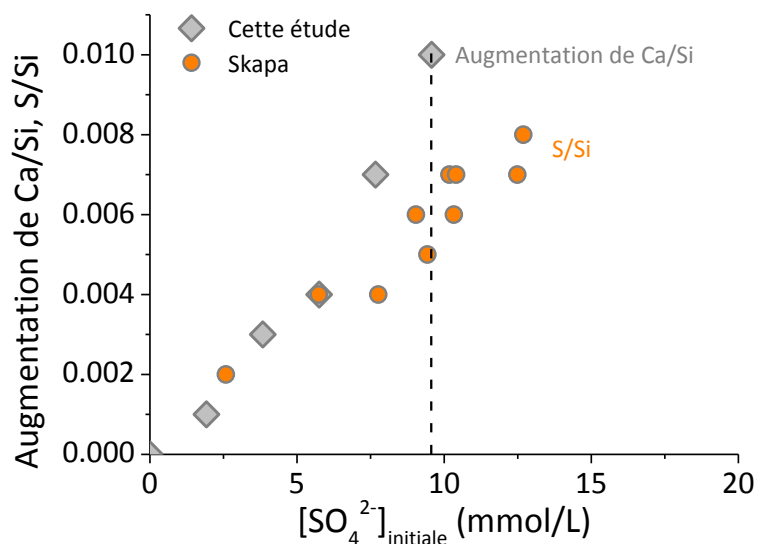


Figure 75. Comparaison de l'adsorption de calcium (cette étude) avec l'adsorption de sulfates après ajout de CaSO<sub>4</sub> (*Skapa 2009*). Dans tous les deux cas, le C-S-H étudié à un rapport Ca/Si de 1.0.

Enfin, aucune influence de la présence d'aluminium dans la structure du C-S-H sur l'adsorption de calcium n'a été observée. Ceci illustre l'effet négligeable de l'insertion d'aluminium sur l'état de surface du C-S-H.

### 3. Adsorption d'alcalins par le C-S-H

De la même façon que l'adsorption de calcium par le C-S-H à 40°C a dû être mesurée en utilisant la méthode expérimentale impliquant la filtration de la suspension, la mesure de l'adsorption d'alcalin a été réalisée à partir des expériences présentées dans le Chapitre 3 (le laboratoire ne dispose pas d'ISE de potassium ou de sodium).

Pour rappel, le KCl avait été ajouté à des suspensions de C-S-H de rapports Ca/Si de 0.8 et 1.42, et 0.8 et 1.0 pour le NaCl. Les résultats d'adsorption de potassium et sodium pour ces suspensions de C-S-H sont présentés Figure 76. La première observation réside dans la dispersion des mesures, qui sont très importantes pour les plus hautes concentrations en alcalins, au point qu'il est impossible de distinguer les différents échantillons. Pour cette raison, seule la gamme 0 mmol/L < [alcalin]<sub>équilibre</sub> < 400 mmol/L a été retenue.

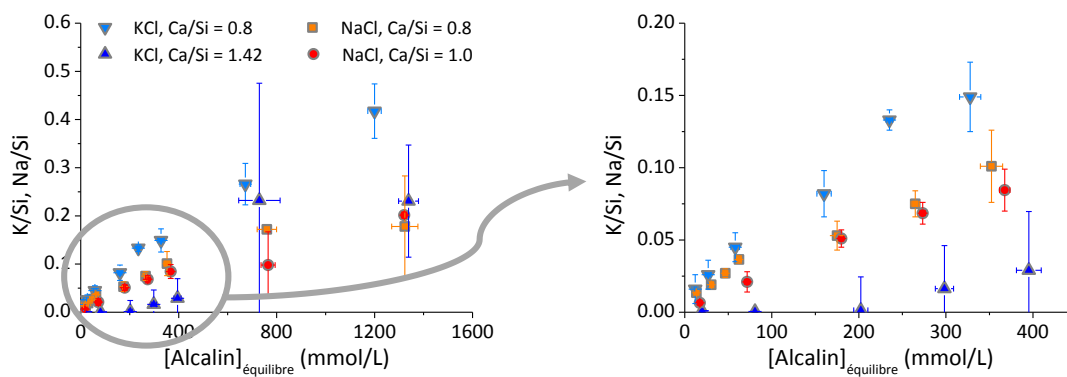


Figure 76. Adsorption d'alcalins par du C-S-H de différents rapport Ca/Si à la suite d'ajout de KCl ou de NaCl.

Pour tous les échantillons, l'adsorption d'alcalins augmente avec la concentration d'alcalin en solution mais diminue avec le rapport Ca/Si du C-S-H.

Pour une concentration en alcalin et Ca/Si donné, le potassium s'adsorbe en plus grande quantité que le sodium.

Pour un faible Ca/Si, la concentration en calcium est faible en solution et la charge de surface est alors globalement négative, ce qui conduit alors à une adsorption de cation (ici  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ). Pour un rapport Ca/Si plus élevé, la concentration en calcium est accrue dans la solution et leur adsorption (privilegié par rapport aux alcalins du fait de sa valence) va conduire à l'inversion de la charge de surface apparente du C-S-H. L'adsorption d'alcalin est donc fortement réduite dans ces conditions.

Le fait que le potassium s'adsorbe en plus grande quantité que le sodium a déjà été observé (*Bach 2013*). L'explication retenue est que le potassium est capable, contrairement au sodium, de pénétrer dans l'espace interfeuillet du C-S-H afin de compenser les charges négatives qui s'y trouvent (le potassium se désolvate plus facilement).

## 4. Conclusion

Le présent chapitre a présenté les conséquences de l'ajout de différents types de sel dans une suspension de C-S-H sur la surface de ce dernier et sur les compensations de charge qui en résulte. Il s'est avéré que ces conséquences sont pour le moins assez faibles : des anions tels que les chlorures, les bromures et les nitrates ne s'adsorbent pas à la surface du C-S-H mais jouent seulement un rôle de compensateur de charge de surface au sein de la couche diffuse, au même titre que les ions hydroxydes dans le cas d'un C-S-H pur. Ce résultat était inattendu à la vue de différentes études antérieures. La méthode expérimentale usuellement utilisée est ici mise en cause : l'étape de filtration inhérente à cette méthode est à l'origine de la modification du système étudié.

Par ailleurs après addition de sel de calcium, l'adsorption de calcium s'est révélée être faible à température ambiante et inexistante à plus haute ou plus basse température. Aucune influence de l'aluminium n'est observée sur l'adsorption de calcium et donc sur la composition de la couche diffuse. L'ajout de sel d'alcalin conduit à l'adsorption de ces derniers. La rétention sera d'autant plus importante que le Ca/Si du C-S-H est faible. Ces ions étant cependant incapables d'inverser le potentiel de surface pour de faible Ca/Si, la conséquence de leur présence sur la composition de la couche diffuse sera nulle en ce qui concerne les anions. Puis, pour de plus hauts Ca/Si, leur adsorption est trop faible pour avoir une quelconque répercussion.

Le but premier de cette thèse était de construire un model prédictif concernant l'adsorption d'anion par le C-S-H. Le résultat principal obtenu ici (pas d'adsorption d'anion mais une simple compensation de charge au sein de la couche diffuse) rend de ce fait caduque cet objectif. Cependant, une simulation thermodynamique utilisant un modèle préexistant serait intéressant à effectuer pour confirmer (ou infirmer) ces résultats expérimentaux. Ceci fera l'objet du prochain chapitre.



## **Chapitre 5 : Modélisation thermodynamique**





Différents modèles thermodynamiques ont été créés au cours des études menées sur le C-S-H (*Berner 1988 ; Gartner et Jennings 1987 ; Glasser 1987 ; Greenberg 1960 ; Kersten 1997 ; Kulik 2011 ; Thomas et Jennings 1998*). Ils permettent généralement de décrire la composition de la phase solide et de sa solution d'équilibre à partir des produits de solubilité du (des) solide(s) formés. La description de l'évolution structurale du C-S-H et de sa surface est cependant une nécessité de ce travail, et ne sont pas forcément pris en compte dans les différents modèles disponibles.

Le modèle utilisé ici est basé sur les travaux de Nonat et Lecoq (*Lecoq 1993 ; Nonat et Lecoq 1996*) et a été amélioré au cours de différentes études menées sur du C-(A-)S-H (*Courault 2000 ; Haas 2012 ; Nonat 2001*). Il permet aujourd'hui de décrire correctement :

- la composition ionique de la solution d'équilibre
- l'augmentation du rapport Ca/Si et la diminution de la longueur des chaînes lorsque la concentration en hydroxyde de calcium du milieu augmente
- le point isoélectrique
- les propriétés de surface
- l'influence de l'insertion de l'aluminium

La première partie de ce chapitre va présenter brièvement ce modèle (pour plus de détails, consulter la thèse de Haas (*Haas 2012*)). Il va ensuite être appliqué aux différents systèmes étudiés ici dans une deuxième partie.

## 1. Présentation du modèle

L'intégralité du modèle est proposée en annexe.

### 1.1 Description des équilibres de solubilité

Les trois phases de C-S-H ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) étant trois phases bien distinctes, trois équilibres de solubilité sont décrits dans le modèle. Le produit de solubilité du C-S-H( $\alpha$ ) est défini à partir d'un pentamère de silicates ( $\text{Ca}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_6$ ), celui du C-S-H( $\beta$ ) à partir d'un dimère de silicates ( $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{H}_4$ ) et celui du C-S-H( $\gamma$ ) à partir de deux dimères de silicates dont deux des protons des silanols sont substitués par des

CaOH<sup>+</sup> ((Ca<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(CaOH)<sub>2</sub>) (Figure 77). Ce modèle permet donc également de conserver la structure « drierketten » des chaînes silicatées.

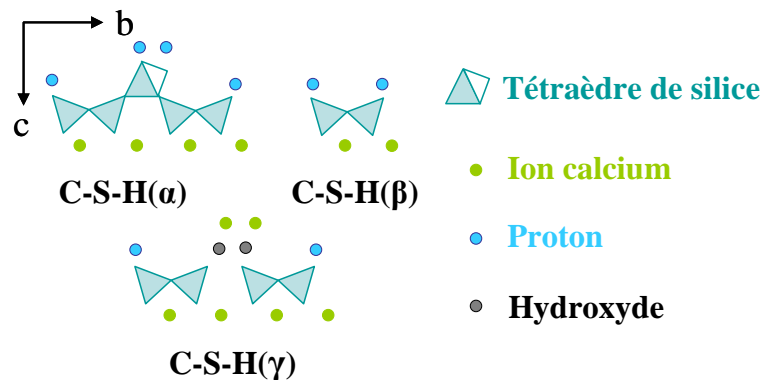
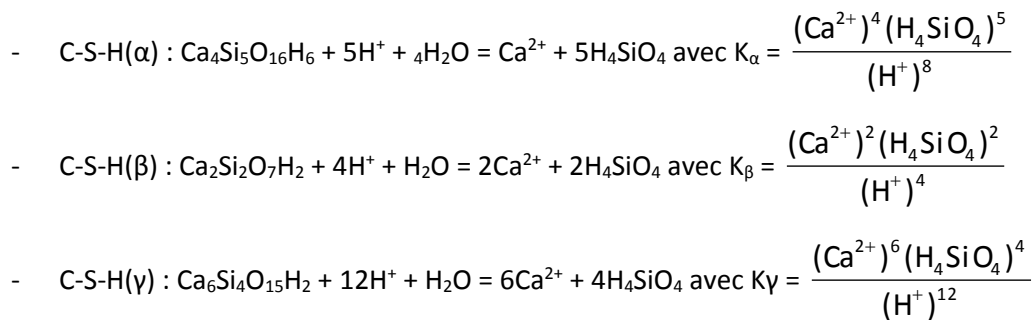


Figure 77. Bloc élémentaires décrivant les trois phases de C-S-H (représentation schématique) (Haas 2012).

Un équilibre de solubilité est donc défini pour chacune de ces phases :



La valeur de ces produits de solubilités ont été déterminées à partir de données expérimentales.

## 1.2 Description de la surface

La surface du C-S-H est assimilée à la surface totale des feuillets et interfeuillets, permettant ainsi au modèle de décrire simplement une seule chaîne silicatée. Les réactions en surface externe et en interfeuillet sont néanmoins traitées différemment pour assurer l'électroneutralité, mais toutes sont définies à partir des sites silanols.

Le nombre de site silanol n'étant pas le même selon la phase de C-S-H considérée, cette distinction entre les différentes surface se présente comme suit :

- C-S-H( $\alpha$ ) : 1 site externe / 3 sites internes
- C-S-H( $\beta$ ) : 0.5 site externe / 1.5 sites internes
- C-S-H( $\beta$ ) : 1 site externe / 3 sites internes

### 1.3 Réactions de surface

La charge de surface est déterminée par diverses réactions :

- ionisation d'un site silanol :



- complexation du calcium (traduisant l'inversion de charge) :



(observé pour un C-S-H de rapport Ca/Si supérieur à 1.0 (*Klur 1998*))

La charge de la surface est déterminée par les surfaces externes et donc par les équations (1) et (2) (et éventuellement la (3)).

En revanche, la différenciation des surfaces externes et internes impose une modification pour assurer l'électroneutralité de l'interfeuillet. Les réactions (1) et (2) sont alors rassemblées dans une seule et même réaction :



Enfin, la variation de la longueur de la chaîne de silicates en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium est traduite par le pontage de deux blocs élémentaires par un monomère d'acide silicique. Cette réaction est la même pour les trois phases de C-S-H.



## 2. Application du modèle au système d'étude

### 2.1 Calcul des coefficients d'activité

Pour des solutions concentrées, les coefficients d'activités sont différents de 1 en raison de la force ionique élevée. Généralement, ces coefficients sont calculés à partir de l'expression de Debye-Hückel, mais celle-ci ne s'applique que pour des solutions faiblement concentrées (concentration totale des constituants inférieure ou égale à 0.05 mol/kg). Ceci n'est pas compatible avec les concentrations mises en jeu ici. L'expression de Pitzer (qui fournit des résultats satisfaisant jusqu'à 6 mol/kg) a donc été utilisée ici. L'approximation de Pitzer est une extension de Debye-Hückel (qui ne considère les ions que comme des charges ponctuelles indéformables) et prend en compte des interactions à courte distance entre les différents ions présents dans le système (*Pitzer 1973 ; Pitzer et Mayorga 1974*). Ces interactions, permettant une différenciation des ions, sont décrites par l'intermédiaire de différents coefficients d'interactions.

Les coefficients d'activité des espèces ioniques sont calculés à partir d'équations complexes faisant intervenir la molalité des cations ou des anions et leurs charges, mais aussi les coefficients d'interactions entre les ions pour toutes les combinaisons possibles du système (*Plummer 1988*).

Les coefficients d'interaction sont les suivants :

- $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$  et  $C^{(0)}$  : interaction d'un cation avec un anion
- $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  : création de paires d'ions
- $\theta_{cc'}$  et  $\theta_{aa'}$  : interactions anion1-anion2 et cation1-cation2 (dans la notation, c et c' sont deux différents cations et a et a' sont deux différents anions)
- $\lambda_{nc}$  et  $\lambda_{nc}$  : interactions espèce neutre-cation et espèce neutre-anion
- $\psi_{aa'c}$  et  $\psi_{cc'a}$  : interactions anion-anion-cation et cation-cation-anion
- $\zeta_{nca}$  : interaction espèce neutre-cation-anion
- $\mu_{nn'c}$  et  $\mu_{nn'a}$  : interactions neutre1-neutre2-cation et neutre1-neutre2-anion
- $\eta_{ncc'}$  et  $\eta_{naa'}$  : interactions neutre-cation1-cation2 et neutre-anion1-anion2

Généralement, les coefficients d'interactions sont déterminés empiriquement à partir de résultats expérimentaux. Il en résulte donc une certaine incertitude. Certains coefficients n'ont pour leur part même pas été déterminés. Tous les coefficients connus figurent dans une base de données présentée en annexe.

Une vérification de cette base de données est donc nécessaire afin de vérifier si tous les coefficients nécessaires sont présents et si la valeur associée est correcte. Ils seront modifiés ou ajoutés le cas échéant. Les coefficients d'activité d'un électrolyte dépendent principalement des coefficients  $\beta$  et  $C$ . Dans le cas particulier d'une solution aqueuse contenant deux sels, les coefficients  $\theta$  et  $\psi$  seront également de grande importance (*Plummer 1988*). Ces quatre coefficients sont ceux qu'il faut vérifier en priorité.

La modélisation s'applique ici aux expériences menées avec la méthode d'analyse *in situ* (et donc des ajouts de sels de calcium). Plusieurs étapes sont nécessaires :

- Modélisation de la solution de référence et comparaison avec les résultats expérimentaux. C'est cette étape qui permet de valider (ou non) la base de données. Si une différence entre les deux résultats existe, une modification de la base de données sera nécessaire (c'est-à-dire changer les coefficients d'interactions ioniques).
- Complexification du système : introduction de particules de C-S-H en utilisant le modèle présenté brièvement ci-avant.

## 2.2 Simulation des solutions de référence

Le pH étant le signal mesuré qui présente l'évolution la plus importante, il a été choisi comme le principal étalon permettant de juger de l'exactitude des simulations des solutions de référence.

Après lecture de la base de données, il s'est avéré que la réaction  $\text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$  n'était pas présente. Une première modification de la base de données consiste donc à ajouter cette équation et la constante d'équilibre associée. Celle-ci a été ajustée de manière à coller le plus possible à l'expérience :



Les différentes simulations (avec et sans modification de la base de données pour permettre la comparaison) sont présentés sur la Figure 78 ( $\text{CaCl}_2$ ), la Figure 79 ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) et la Figure 80 ( $\text{CaBr}_2$ ).

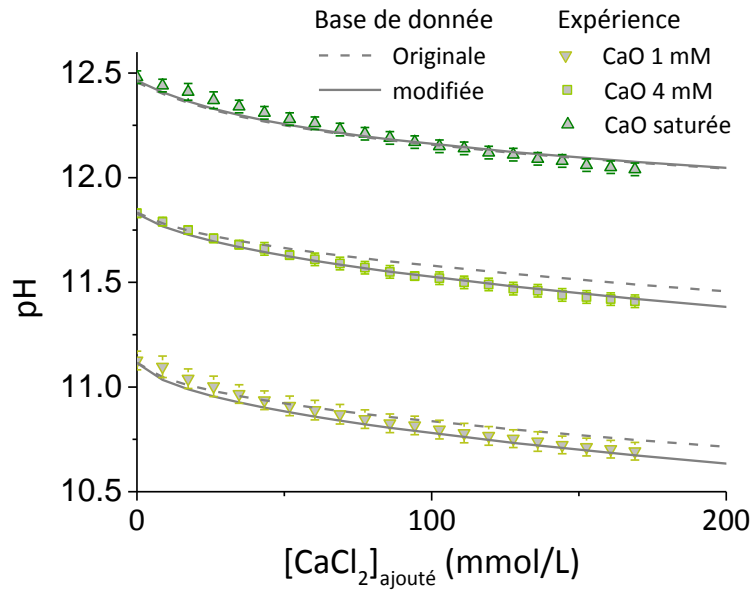


Figure 78. Simulation (avec ou sans modification de la base de données) et résultats expérimentaux des solutions de référence de chaux à différentes concentration et pour des ajouts successif de  $\text{CaCl}_2$ .

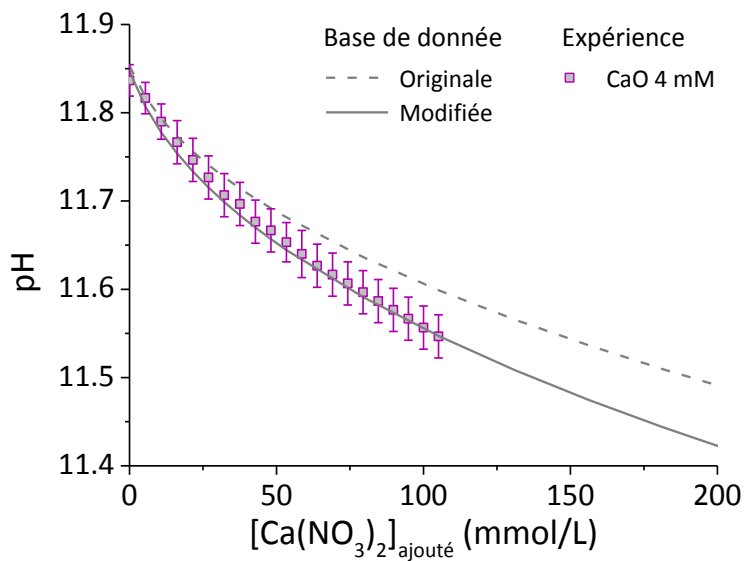
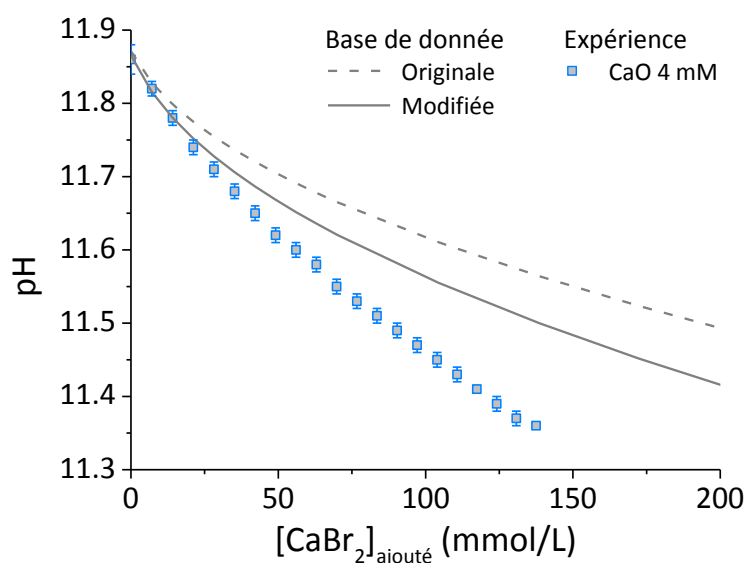


Figure 79. Simulation (avec ou sans modification de la base de données) et résultats expérimentaux de la solution de référence (chaux à 4 mM) pour des ajouts successifs de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .



**Figure 80. Simulation (avec ou sans modification de la base de données) et résultats expérimentaux de la solution de référence (chaux à 4 mM) pour des ajouts successifs de CaBr<sub>2</sub>.**

Dans les cas du CaCl<sub>2</sub> et du Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, les courbes simulées utilisant la base de données originale s'éloignent de plus en plus des résultats expérimentaux au fur et à mesure que la concentration en sel augmente, le pH est alors légèrement trop élevé. L'ajout de la réaction de la formation de CaOH<sup>+</sup> permet une bonne description des résultats expérimentaux.

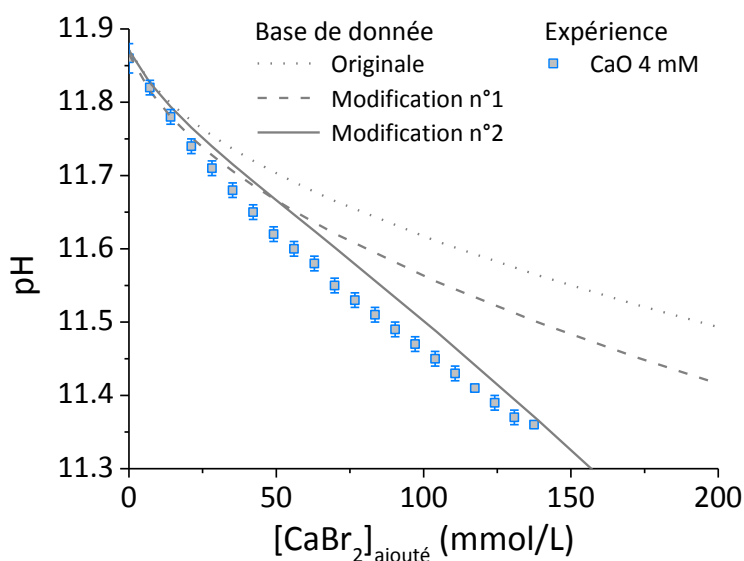
Cependant, cette modification de la base de données ne suffit pas pour le CaBr<sub>2</sub>. Les coefficients d'interactions ioniques prenant en compte les bromures devront donc être changés afin d'avoir un rapprochement des courbes expérimentales et simulées. En particulier, les différents coefficients de Pitzer concernant aux ions Ca<sup>2+</sup>, Br<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> et CaOH<sup>+</sup> ont été vérifiés. Certains ont été modifiés, d'autres ajoutés (Tableau 14). L'évolution du pH est ainsi correctement modélisée (Figure 81).

Ainsi modifiée et corrigée, la base de données va pouvoir être utilisée en utilisant le modèle de C-S-H présenté en début de chapitre.



**Tableau 14 : Modifications apportées à la base de données pour une modélisation correcte du système (chaux + CaBr<sub>2</sub>)**

Coefficient	Interaction	
	Modifiée	Ajoutée
$\beta^{(0)}$	Ca <sup>2+</sup> /Br <sup>-</sup>	CaOH <sup>+</sup> /Br <sup>-</sup>
$\beta^{(1)}$	Ca <sup>2+</sup> /Br <sup>-</sup>	CaOH <sup>+</sup> /Br <sup>-</sup>
$\beta^{(2)}$	Ca <sup>2+</sup> /OH <sup>-</sup>	/
$c^{(0)}$	Ca <sup>2+</sup> /Br <sup>-</sup>	CaOH <sup>+</sup> /Br <sup>-</sup>
$\theta$	OH <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup> /CaOH <sup>+</sup>
$\psi$	/	OH <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup> /Ca <sup>2+</sup> et OH <sup>-</sup> /Br <sup>-</sup> /CaOH <sup>+</sup>
<b>Ca<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>O = CaOH<sup>+</sup> + H<sup>+</sup> avec log(K) = -13.0</b>		



**Figure 81. Simulation et résultats expérimentaux de la solution de référence (chaux à 4 mM) pour des ajouts successifs de CaBr<sub>2</sub> après modification de la base de données (n°1 : ajout de l'équation ; n°2 : ajout de l'équation et modification des coefficients de Pitzer).**

Toujours dans le cas d'ajout de CaBr<sub>2</sub>, la Figure 82 présente l'évolution des activités en Ca<sup>2+</sup>, OH<sup>-</sup> et CaOH<sup>+</sup> ainsi que l'indice de saturation en portlandite de la solution en utilisant la base de données modifiée (Tableau 14). Ainsi, aucune précipitation de portlandite n'est calculée. Ceci conforte l'hypothèse selon laquelle le système n'était pas dans un état stable pendant la mesure. La portlandite a pu précipiter alors que la concentration en hydroxyde de calcium était localement trop élevée (c'est-à-dire au moment où l'ajout a été fait, avant dilution).

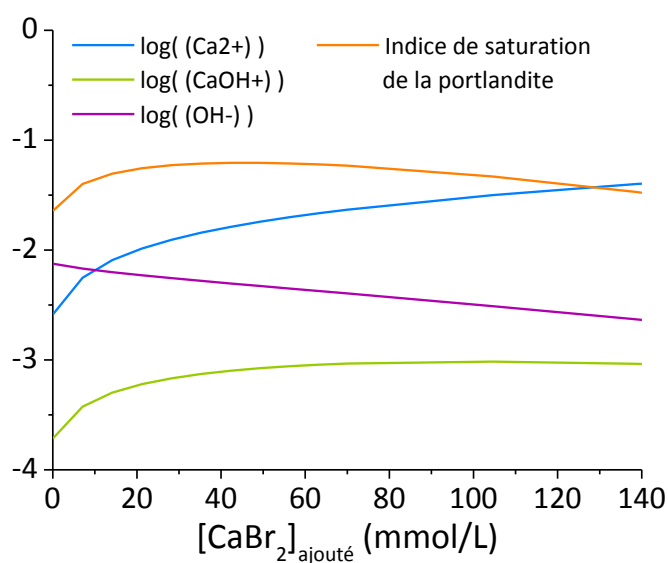


Figure 82. Indice de saturation de la portlandite et activité de différentes espèces ioniques. Calcul réalisé après la 2<sup>ème</sup> modification de la base de données (ajout de l'équation et modification des coefficients de Pitzer).

## 2.3 Simulation des suspensions de C-S-H en présence de sels de calcium

Le pH de la solution d'équilibre, l'évolution du rapport Ca/Si ainsi que le potentiel de surface ont été calculés et mesurés à l'expérience.

### Suspension de C-S-H en présence de $\text{CaCl}_2$

L'évolution du pH et du rapport Ca/Si ont été calculés et comparés aux résultats expérimentaux. Pour plus de visibilité, les résultats sont présentés en séparant chacun des différents Ca/Si étudiés (Figure 83 et Figure 84).

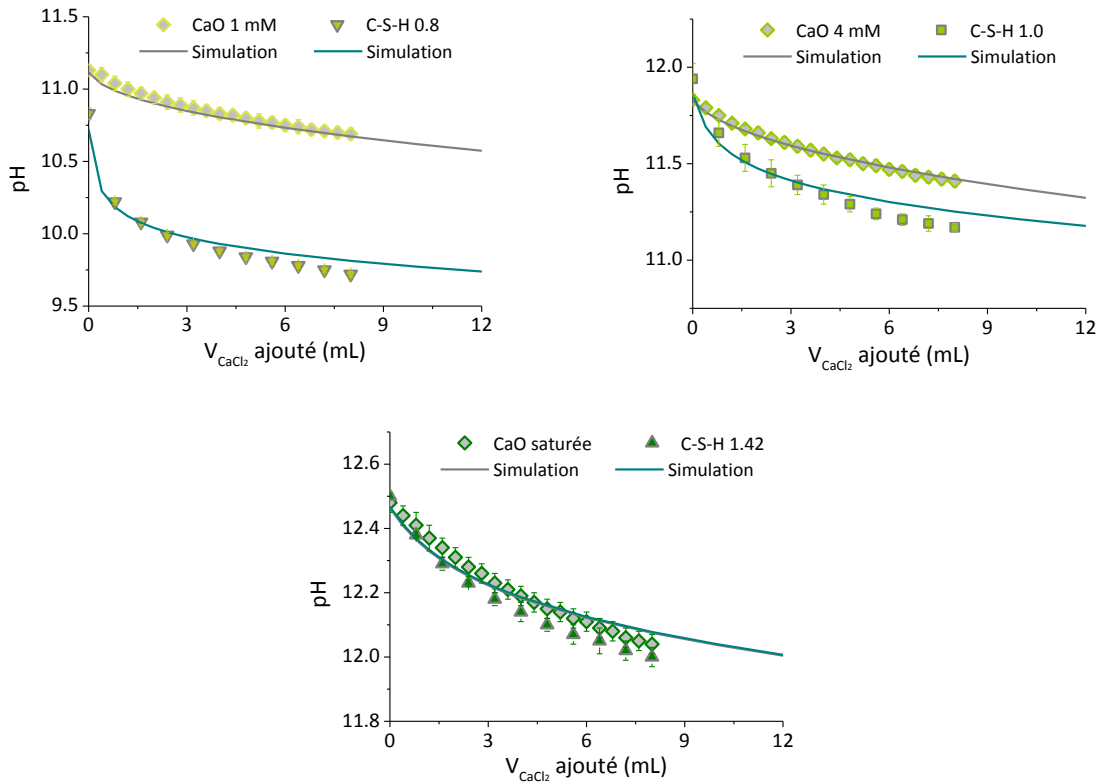


Figure 83. Evolution du pH : résultats expérimentaux et modélisation de suspensions de C-S-H de différents Ca/Si mélangées avec du  $\text{CaCl}_2$ .

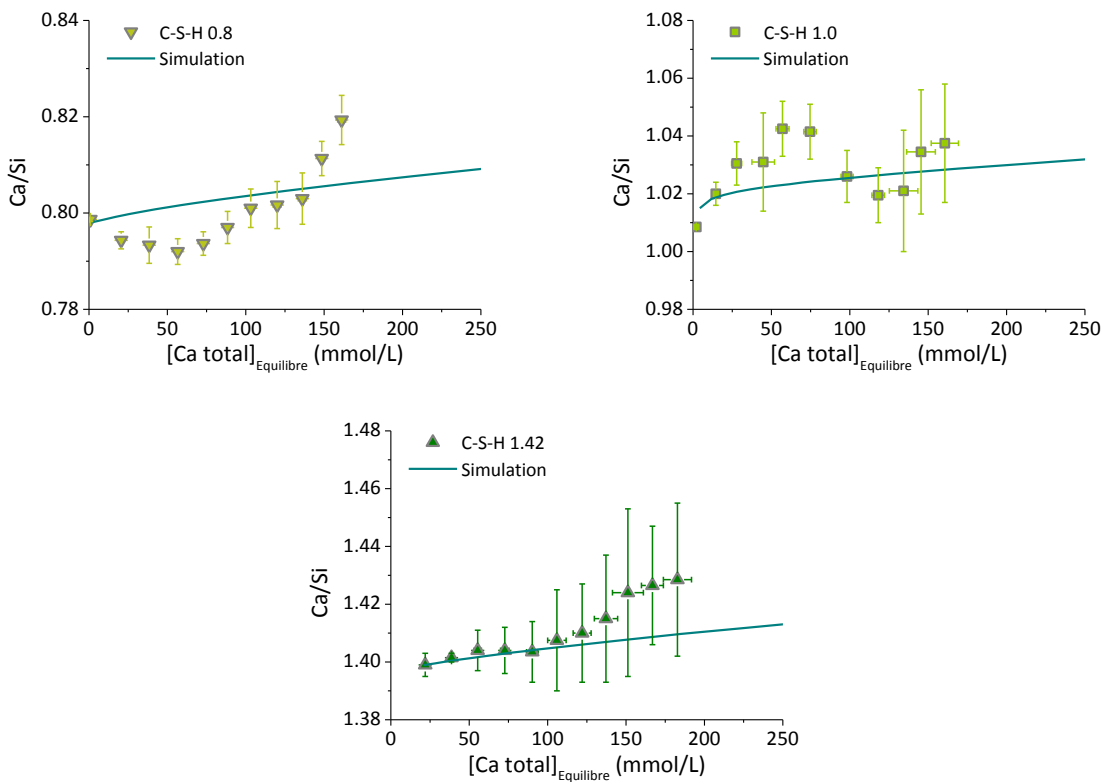


Figure 84. Adsorption de calcium : résultats expérimentaux et modélisation de suspensions de C-S-H de différents Ca/Si mélangées avec du  $\text{CaCl}_2$ .

Pour les rapports Ca/Si 0.8 et 1.0, les simulations du pH sont pleinement satisfaisantes. L'allure des courbes correspond tout à fait aux points expérimentaux et seul un léger décalage est observé pour les plus hautes concentrations. Pour le C-S-H 1.42, les résultats sont également conformes aux expériences : pas de différence visible entre solution de référence et suspension de C-S-H du fait de la présence de portlandite. Le modèle est donc capable de rendre compte correctement du pH d'une suspension de C-S-H avec de fort ajouts de  $\text{CaCl}_2$ .

Concernant l'adsorption de calcium à la surface des particules de C-S-H, le même commentaire peut être fait sur le résultat de la simulation pour tous les différents rapports Ca/Si : pour de hautes concentrations en sel ajouté, l'adsorption calculée est encore plus faible que celle mesurée.

Cette différence d'adsorption peut être reliée aux observations faites sur l'évolution du pH. En effet, pour de hautes concentrations le pH calculé est plus élevé que le pH mesuré, signe d'une consommation de protons  $\text{H}^+$ , qui sont alors remplacés par des ions  $\text{Ca}^{2+}$  en solution. Il en résulte un rapport Ca/Si du solide plus faible.

### Les autres sels de calcium, $\text{CaBr}_2$ et $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$

La comparaison modélisation/expérience de l'évolution du pH et de l'adsorption de calcium dans une suspension de C-S-H avec du  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  est présenté sur la Figure 85, la Figure 86 concernant les résultats obtenus avec une suspension de C-S-H mélangée avec du  $\text{CaBr}_2$ .

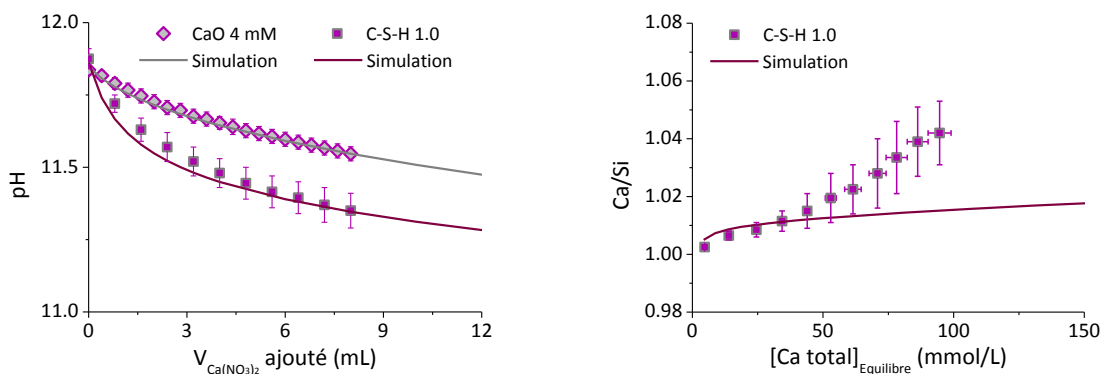


Figure 85. Résultats expérimentaux et simulation d'une suspension de C-S-H 1.0 en présence de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

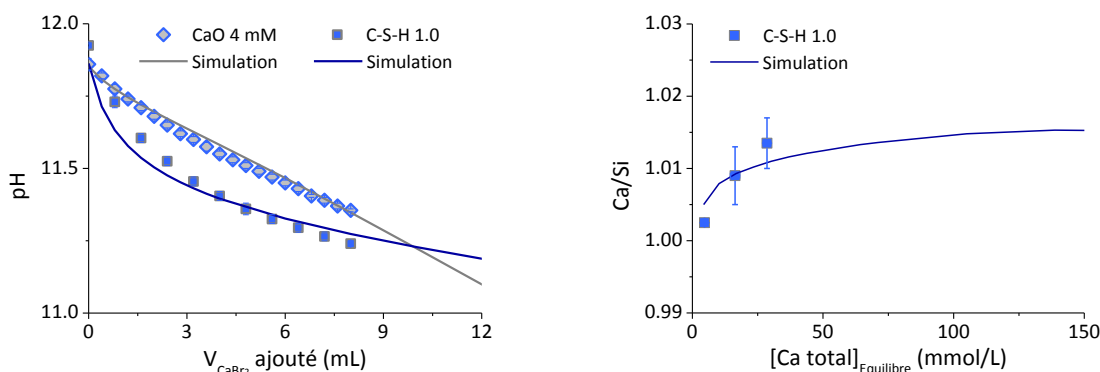


Figure 86. Résultats expérimentaux et simulation d'une suspension de C-S-H 1.0 en présence de CaBr<sub>2</sub>.

Dans les deux cas le pH de la suspension est correctement modélisé. L'augmentation du rapport Ca/Si calculé est, là aussi, plus faible que celle mesurée après ajouts de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Il est plus difficile de conclure en ce qui concerne le CaBr<sub>2</sub>, seuls quelques points ayant pu être mesurés.

### Potentiel de surface et potentiel zêta

Le modèle permet également de calculer le potentiel de surface du C-S-H. Ce potentiel ne peut être mesuré expérimentalement, mais il est possible de comparer son évolution avec le potentiel zêta. Ces deux grandeurs sont bien entendu différentes : le potentiel zêta d'une particule sera plus faible en valeur absolue que le potentiel de surface de cette même particule (comme décrit dans le Chapitre 2). La Figure 87 présente l'évolution du potentiel de surface (calculé) et celui du potentiel zêta (mesuré) en fonction de la concentration en sel ajouté.

Les points expérimentaux ne présentent pas de différence entre eux, compte tenu de la dispersion. Une augmentation du potentiel zêta est observée au fur et à mesure que du sel est ajouté. De la même façon, le potentiel de surface calculé croît avec la concentration en sel et aucune influence du type d'anion n'est observée. Le potentiel de surface est, comme attendu, plus élevé que le potentiel zêta. Le point important ici est que ces deux grandeurs aient la même allure, confirmant donc là encore les résultats expérimentaux.

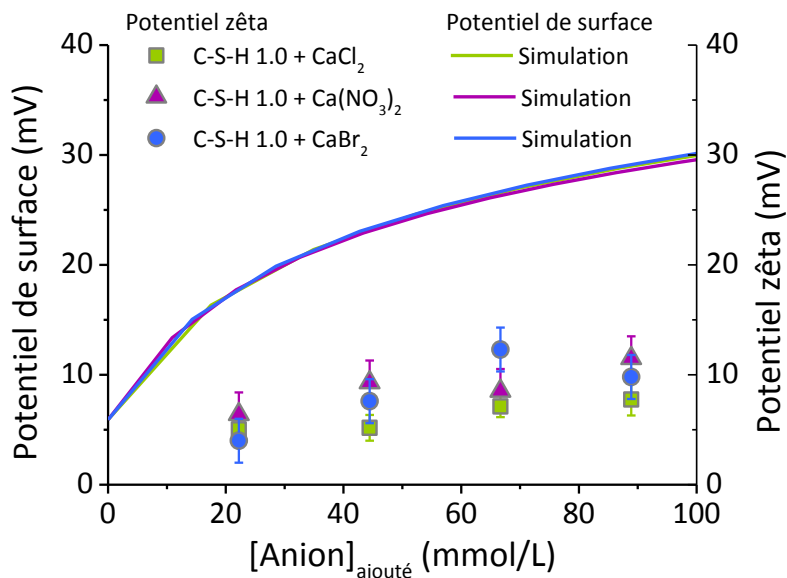


Figure 87. Evolution du potentiel de surface de particules de C-S-H 1.0 calculé par le modèle en fonction de la concentration en sel ajouté ( $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) et comparaison avec le potentiel zêta mesuré (C-S-H pur mesuré par Haas (Haas 2012)).

### 3. Conclusion

La base de données correspondant à l'approximation de Pitzer a dû être modifiée pour pouvoir modéliser correctement les solutions de référence. En particulier, la réaction correspondant à la formation de  $\text{CaOH}^+$  en solution a été ajoutée. Dans le cas d'ajout de  $\text{CaBr}_2$ , il a également fallu ajouter et/ou modifier différents coefficients d'interactions ioniques.

Le modèle thermodynamique de C-S-H utilisé est capable de reproduire les résultats expérimentaux, confirmant donc la très faible adsorption de calcium mesurée, même si ce dernier est présent en forte concentration.

Ceci confirme également que les anions tels que les chlorures, bromures et nitrates n'ont aucun impact sur le C-S-H : aucune réaction prenant en compte la présence de ces anions n'a dû être ajoutée pour décrire les résultats expérimentaux.



## **Conclusion générale**





Cette thèse, partie d'un projet « Sinergia » centré sur l'étude du C-S-H, avait pour objectif d'étudier l'adsorption d'anions par cet hydrate puis de réaliser une simulation thermodynamique de ce phénomène. La littérature montre en effet un lien entre la présence de certains anions dans les matériaux cimentaires et leur durabilité. Le C-S-H apparaît également comme un paramètre clé de cette adsorption d'anion.

L'étude bibliographique réalisée alors a permis de constater qu'une base de données fiable concernant l'adsorption de sulfate par le C-S-H existait : les différentes études menées sur le sujet apportent les mêmes résultats, tant au niveau qualitatif que quantitatif. Les ions sulfates s'adsorbent ainsi de façon spécifique aux C-S-H. De plus, cette adsorption augmente avec le rapport Ca/Si du C-S-H ainsi qu'avec la température.

Au contraire, en ce qui concerne les chlorures, la bibliographie rend compte d'une très grande disparité des résultats, et ce à tous les niveaux. Aucune information n'ont été trouvées sur l'impact d'autres anions, comme les nitrates ou les bromures.

De la même façon, les premières expériences réalisées pour cette étude après une analyse dite « classique » des échantillons (c'est-à-dire après filtration des suspensions et analyse des filtrats) se sont révélées désastreuses : très mauvaise reproductibilité, électroneutralité des solutions analysées non respectée, etc.

Une méthode d'analyse *in situ* de systèmes colloïdaux a donc été mise au point afin de pallier ce problème de reproductibilité. Cette méthode repose, entre autres, sur l'emploi d'électrodes spécifiques directement plongées dans les suspensions de C-S-H.

L'ajout de sel de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$  ou  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) a pour effet d'ioniser d'avantage la surface du C-S-H (adsorption de  $\text{Ca}^{2+}$  et relargage de protons en solution). La surcompensation de la charge de surface des particules est alors plus importante que dans le cas d'un C-S-H pur (l'inversion de charge est même présente pour un C-S-H de bas Ca/Si). Les mesures de potentiel zêta, de pH et d'adsorption de calcium confirment toutes les trois ce mécanisme. Cette adsorption de calcium supplémentaire demeure néanmoins assez faible : le rapport Ca/Si des échantillons n'évolue que très peu. L'insertion d'aluminium dans la structure du C-S-H n'a pas d'influence sur l'adsorption de calcium et donc sur la charge de surface des particules. Enfin, une température plus élevée ou plus faible conduit par ailleurs à une adsorption encore moins importante, voire nulle.

Dans le cas d'ajout de chlorures d'alcalins, la présence de  $\text{K}^+$  ou  $\text{Na}^+$  n'a pas d'influence sur la charge de surface des particules de C-S-H (ces cations, monovalents, ne peuvent pas inverser la charge de surface contrairement au calcium). Un C-S-H de bas Ca/Si conservera donc une surface négative.

Une charge de surface apparente positive n'a cependant aucune influence sur les anions présents dans le système. En effet, et contre toute attente, les chlorures, les nitrates ou les bromures ne s'adsorbent pas à la surface du C-S-H. Ils jouent un simple rôle de compensateur de charge au sein de la couche diffuse des particules, au même titre que les ions hydroxydes dans le cas de C-S-H pur (sans addition de sel).

Cette absence d'adsorption anionique explique néanmoins les fortes disparités observées dans la littérature mais également dans le présent travail : comment quantifier un phénomène n'ayant pas lieu ? L'importance cruciale du choix de la méthode d'analyse est donc une nouvelle fois mise en avant, une mauvaise approche menant à des conclusions erronées.

Par ailleurs, l'utilisation d'un modèle réalisé lors d'une étude antérieure permet de décrire correctement les points expérimentaux (baisse du pH, faible adsorption de calcium et surface de charge) confirmant donc ces derniers ainsi que la validité du modèle.

Cette neutralité du C-S-H vis-à-vis d'anion tels que les chlorures peut néanmoins expliquer la faible résistance des bétons armés face à ces derniers. En effet, la migration des chlorures ne sera pas freinée par la présence (pourtant importante) du C-S-H. Une meilleure compréhension des phénomènes d'adsorption des chlorures (ou autres anions) par les autres phases cimentaires est donc nécessaire pour pouvoir proposer des solutions pouvant améliorer les problèmes liés à la durabilité des bétons. De plus, la méthode d'analyse *in situ* n'ayant été mise au point que pendant la dernière partie de ce travail de thèse, il n'a pas été possible de faire autant d'expérience que voulu. Par exemple, il serait intéressant de faire des analyses en présence de sels alcalins et davantage de mesures en présence de sulfates.

## **Annexes**



# 1. Résultats des mesures de potentiel zêta

## Les sels de calcium

Tableau 15 : Résultats des mesures de potentiel zêta après ajout de CaCl<sub>2</sub>, CaBr<sub>2</sub> ou Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Ca/Si	[X-] ajouté (mol/L)	Potentiel Zêta (mV)					
		CaCl <sub>2</sub>		CaBr <sub>2</sub>		Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0.8	0.02	1.04	0.34				
	0.04	2.43	0.04		/		/
	0.06	2.80	0.10				
	0.08	3.15	0.75				
1.0	0.02	5.03	0.37	4.00	2.00	6.40	2.00
	0.04	5.18	1.18	7.60	2.00	9.30	2.00
	0.06	7.13	0.98	12.30	2.00	8.53	2.00
	0.08	7.75	1.45	9.80	2.00	11.50	2.00
1.2	0.02	25.85	0.45				
	0.04	21.70	1.00		/		/
	0.06	30.99	1.00				
	0.08	26.90	2.60				
1.42	0.02	22.01	2.01				
	0.04	27.75	1.00		/		/
	0.06	27.26	1.00				
	0.08	26.49	2.42				

Tableau 16 : Résultats des mesures de potentiel zêta après ajout de gypse

Ca/Si	[sel] ajouté (mol/L)	Potentiel Zêta (mV)	
		Gypse	
		Moyenne	Ecart moyen
1	0.01	9.5	2

## Les sels alcalins

Tableau 17 : Résultats des mesures de potentiel zêta après ajout de KCl ou de NaCl

Ca/Si	[Cl <sup>-</sup> ] ajouté (mol/L)	Potentiel Zêta (mV)			
		KCl		NaCl	
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0.8	0.02	-1.30	0.25		/
	0.04	-1.10	0.20		/
	0.06		/	-2.00	1.00
	0.08	-1.40	1.00		/
1.0	0.02		/	6.30	1.00
1.42	0.02	22.40	0.20		/
	0.08	20.50	2.00		/

## 2. Résultats des analyses in situ

### Ajout de $\text{CaCl}_2$ aux suspensions de C-S-H à 25°C

Tableau 18 : analyse in situ d'un C-S-H 0.8 et de la référence associée (ajout de  $\text{CaCl}_2$ ).

Volume ajouté (mL)	Référence						Suspension de C-S-H									
	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ajouté}}$ (mmol/L)		pH		Conductivité (mS/Cm)		$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ajouté}}$ (mmol/L)		pH		Conductivité (mS/Cm)		$[\text{Ca total}]_{\text{équilibre}}$ (mmol/L)		Ca/Si	
	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0	0.00	11.16	0.01	0.01	0.54	0.01	0.00	10.83	0.04	0.03	0.46	0.84	0.11	0.799	0.000	--
0.4	8.71	11.14	0.01	0.20	2.00	0.20	8.79	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0.8	17.39	11.08	0.01	4.23	4.23	0.22	17.56	10.22	0.02	0.13	4.88	19.69	0.67	0.796	0.001	0.001
1.2	26.04	11.04	0.00	6.14	6.14	0.22	26.29	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1.6	34.66	11.00	0.00	7.77	7.77	0.21	35.00	10.08	0.02	0.08	8.29	36.89	1.75	0.797	0.004	0.004
2	43.26	10.97	0.00	9.33	9.33	0.20	43.68	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2.4	51.83	10.95	0.01	10.89	10.89	0.14	52.33	9.99	0.02	0.04	11.44	54.29	1.33	0.796	0.003	0.003
2.8	60.38	10.93	0.01	12.35	12.35	0.13	60.95	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3.2	68.89	10.91	0.01	13.78	13.78	0.16	69.55	9.93	0.02	0.09	14.15	69.94	1.16	0.800	0.002	0.002
3.6	77.38	10.88	0.01	15.10	15.10	0.16	78.12	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4	85.84	10.86	0.01	16.34	16.34	0.15	86.66	9.88	0.02	0.08	16.70	84.74	1.53	0.804	0.003	0.003
4.4	94.28	10.85	0.01	17.52	17.52	0.16	95.18	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4.8	102.69	10.83	0.01	18.69	18.69	0.17	103.66	9.84	0.02	0.12	18.98	98.89	1.77	0.810	0.004	0.004
5.2	111.07	10.82	0.02	19.79	19.79	0.15	112.13	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5.6	119.43	10.80	0.01	20.89	20.89	0.11	120.56	9.81	0.02	0.19	21.39	114.92	2.44	0.812	0.005	0.005
6	127.76	10.79	0.02	21.99	21.99	0.02	128.97	--	--	--	--	--	--	--	--	--
6.4	136.06	10.78	0.02	23.11	23.11	0.07	137.35	9.78	0.02	0.25	23.92	130.20	2.51	0.815	0.005	0.005
6.8	144.34	10.76	0.02	24.20	24.20	0.12	145.70	--	--	--	--	--	--	--	--	--
7.2	152.59	10.75	0.02	25.30	25.30	0.13	154.03	9.75	0.02	0.15	26.08	142.03	1.75	0.824	0.004	0.004
7.6	160.82	10.74	0.02	26.38	26.38	0.10	162.33	--	--	--	--	--	--	--	--	--
8	169.02	10.73	0.02	27.41	27.41	0.07	170.61	9.72	0.02	0.14	28.15	154.07	2.43	0.834	0.005	0.005

Tableau 19 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de CaCl<sub>2</sub>).

Volume ajouté (mL)	Référence				Suspension de C-S-H									
	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)	pH	Conductivité (mS/Cm)		[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)	pH	Conductivité (mS/Cm)	[Ca total] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	Ca/Si					
	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0	0.00	11.83	0.02	1.87	0.00	11.93	0.02	2.32	2.12	0.07	1.004	0.000		
0.4	8.71	11.79	0.02	3.24	8.80	--	--	--	--	--	--	--		
0.8	17.40	11.75	0.02	4.99	17.57	11.67	0.05	5.25	14.54	1.73	1.016	0.004		
1.2	26.05	11.71	0.02	6.71	26.32	--	--	--	--	--	--	--		
1.6	34.68	11.69	0.02	8.36	35.03	11.55	0.04	7.92	27.79	3.23	1.026	0.007		
2	43.29	11.66	0.03	9.98	43.72	--	--	--	--	--	--	--		
2.4	51.86	11.64	0.02	11.54	52.38	11.47	0.04	11.14	44.75	7.22	1.027	0.017		
2.8	60.41	11.61	0.03	13.10	61.02	--	--	--	--	--	--	--		
3.2	68.93	11.59	0.03	14.57	69.62	11.40	0.04	14.20	57.06	4.14	1.038	0.010		
3.6	77.42	11.57	0.03	16.06	78.20	--	--	--	--	--	--	--		
4	85.89	11.55	0.03	17.49	86.75	11.34	0.04	16.62	74.59	3.96	1.038	0.009		
4.4	94.33	11.54	0.02	18.92	95.27	--	--	--	--	--	--	--		
4.8	102.74	11.52	0.03	20.34	103.77	11.28	0.04	19.32	98.20	3.82	1.022	0.009		
5.2	111.13	11.50	0.03	21.73	112.24	--	--	--	--	--	--	--		
5.6	119.49	11.49	0.03	23.09	120.68	11.24	0.04	20.56	118.07	4.02	1.015	0.010		
6	127.83	11.47	0.03	24.42	129.10	--	--	--	--	--	--	--		
6.4	136.14	11.46	0.03	25.73	137.49	11.21	0.04	23.57	134.25	9.03	1.017	0.021		
6.8	144.42	11.45	0.03	27.06	145.85	--	--	--	--	--	--	--		
7.2	152.68	11.43	0.03	28.32	154.19	11.19	0.04	26.44	145.34	9.10	1.030	0.021		
7.6	160.91	11.42	0.03	29.60	162.50	--	--	--	--	--	--	--		
8	169.12	11.41	0.03	30.86	170.78	11.16	0.04	29.53	160.53	8.64	1.033	0.021		



Tableau 20 : analyse in situ d'un C-S-H 1.42 et de la référence associée (ajout de CaCl<sub>2</sub>).

Volume ajouté (mL)	Référence						Suspension de C-S-H									
	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)		pH		Conductivité (mS/Cm)		[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)		pH		Conductivité (mS/Cm)		[Ca total] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)		Ca/Si	
	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0	0.00	12.48	0.03	8.68	0.17	0.00	12.50	0.00	7.96	0.05	21.93	1.33	1.399	0.004		
0.4	8.71	12.45	0.03	9.92	0.22	8.80	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0.8	17.38	12.41	0.04	11.24	0.21	17.58	12.38	0.01	10.17	0.19	38.71	0.51	1.402	0.001		
1.2	26.04	12.37	0.04	12.47	0.17	26.33	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1.6	34.66	12.34	0.03	13.69	0.20	35.05	12.29	0.02	12.57	0.04	55.40	2.35	1.404	0.007		
2	43.25	12.31	0.03	14.92	0.17	43.74	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2.4	51.82	12.28	0.03	16.18	0.17	52.40	12.23	0.01	15.07	0.12	72.65	2.70	1.404	0.008		
2.8	60.36	12.26	0.03	17.43	0.15	61.04	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3.2	68.88	12.23	0.03	18.70	0.16	69.65	12.18	0.02	17.77	0.15	90.18	3.64	1.404	0.011		
3.6	77.37	12.21	0.03	19.96	0.14	78.23	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4	85.83	12.19	0.03	21.19	0.15	86.78	12.14	0.03	20.27	0.07	105.90	5.89	1.408	0.018		
4.4	94.26	12.17	0.03	22.42	0.16	95.31	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4.8	102.67	12.15	0.03	23.66	0.18	103.81	12.10	0.02	22.90	0.07	122.02	5.74	1.410	0.017		
5.2	111.05	12.14	0.03	24.88	0.18	112.28	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5.6	119.41	12.12	0.03	26.08	0.19	120.73	12.07	0.03	25.45	0.05	137.20	7.44	1.415	0.022		
6	127.73	12.11	0.03	27.28	0.20	129.15	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
6.4	136.04	12.09	0.03	28.46	0.21	137.54	12.05	0.04	27.93	0.05	151.20	9.87	1.424	0.029		
6.8	144.31	12.08	0.03	29.62	0.21	145.91	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
7.2	152.57	12.06	0.03	30.77	0.23	154.25	12.02	0.03	30.34	0.10	166.82	6.99	1.427	0.021		
7.6	160.79	12.05	0.03	31.91	0.24	162.56	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
8	168.99	12.04	0.03	33.02	0.24	170.85	12.00	0.03	32.54	0.09	182.78	8.97	1.429	0.026		

## Ajout de $\text{CaCl}_2$ aux suspensions de C-S-H à 5°C

Tableau 21 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée à 5°C (ajout de  $\text{CaCl}_2$ ).

Volume ajouté (mL)	Référence				Suspension de C-S-H					
	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ajouté}}$ (mmol/L)	pH		Conductivité (mS/Cm)	pH	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ajouté}}$ (mmol/L)	Conductivité (mS/Cm)	[Ca total] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	Ca/Si	
		Moyenne	Ecart moyen							
0	0.00	12.66	0.01	1.31	0.02	0.00	--	4.00	1.004	
0.4	8.71	12.60	0.01	2.33	0.05	8.80	--	--	--	
0.8	17.40	12.56	0.01	3.43	0.07	17.57	--	--	--	
1.2	26.05	12.52	0.01	4.50	0.10	26.32	--	--	--	
1.6	34.68	12.49	0.01	5.49	0.09	35.03	5.18	36.98	1.009	
2	43.29	12.47	0.01	6.41	0.11	43.72	--	--	--	
2.4	51.86	12.44	0.01	7.33	0.09	52.38	7.18	56.24	1.005	
2.8	60.41	12.42	0.01	8.25	0.07	61.02	--	--	--	
3.2	68.93	12.40	0.01	9.14	0.08	69.62	8.95	72.30	1.007	
3.6	77.42	12.38	0.01	10.02	0.07	78.20	--	--	--	
4	85.89	12.37	0.01	10.87	0.08	86.75	10.86	90.07	1.006	
4.4	94.33	12.35	0.01	11.71	0.06	95.27	--	--	--	
4.8	102.74	12.33	0.01	12.53	0.07	103.77	12.48	106.95	1.006	
5.2	111.13	12.32	0.01	13.35	0.06	112.24	--	--	--	
5.6	119.49	12.31	0.00	14.24	0.17	120.68	13.98	123.40	1.007	
6	127.83	12.29	0.01	14.93	0.05	129.10	--	--	--	
6.4	136.14	12.28	0.01	15.70	0.05	137.49	15.70	139.70	1.008	
6.8	144.42	12.27	0.00	16.46	0.06	145.85	--	--	--	
7.2	152.68	12.26	0.01	17.21	0.06	154.19	17.18	156.62	1.008	
7.6	160.91	12.24	0.01	17.95	0.06	162.50	--	--	--	
8	169.12	12.23	0.01	18.69	0.06	170.78	18.33	172.41	1.010	

Ajout de CaBr<sub>2</sub> aux suspensions de C-S-H à 25°CTableau 22 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de CaBr<sub>2</sub>).

Volume ajouté (mL)	Référence						Suspension de C-S-H									
	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)		pH		Conductivité (mS/Cm)		[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)		pH		Conductivité (mS/Cm)		[Ca total] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)		Ca/Si	
	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0	0.00	11.86	0.02	2.28	0.12	0.00	11.86	0.00	3.29	0.06	4.64	0.22	1.002	0.001	--	--
0.4	7.08	11.82	0.01	3.58	0.31	7.16	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0.8	14.14	11.78	0.02	5.03	0.31	14.29	11.69	0.01	5.37	0.21	16.33	1.73	1.009	0.004	--	--
1.2	21.18	11.74	0.01	6.43	0.37	21.40	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1.6	28.20	11.71	0.01	7.81	0.41	28.48	11.58	0.01	7.82	0.17	28.55	1.41	1.014	0.003	--	--
2	35.19	11.68	0.01	8.62	0.34	35.55	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2.4	42.16	11.65	0.01	9.74	0.37	42.59	11.51	0.01	9.86	0.13	--	--	--	--	--	--
2.8	49.11	11.62	0.01	10.84	0.38	49.61	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3.2	56.04	11.60	0.01	11.92	0.37	56.60	11.45	0.02	12.33	0.06	--	--	--	--	--	--
3.6	62.94	11.58	0.02	12.93	0.37	63.57	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4	69.83	11.55	0.01	13.89	0.36	70.53	11.40	0.01	14.41	0.22	--	--	--	--	--	--
4.4	76.69	11.53	0.01	14.81	0.35	77.46	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4.8	83.53	11.51	0.01	15.71	0.32	84.36	11.36	0.01	16.33	0.06	--	--	--	--	--	--
5.2	90.35	11.49	0.01	16.56	0.30	91.25	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5.6	97.15	11.47	0.01	17.38	0.29	98.11	11.32	0.01	17.88	0.07	--	--	--	--	--	--
6	103.92	11.45	0.01	18.18	0.29	104.96	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
6.4	110.68	11.43	0.01	18.97	0.30	111.78	11.29	0.01	19.44	0.07	--	--	--	--	--	--
6.8	117.41	11.41	0.01	19.75	0.32	118.57	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
7.2	124.12	11.39	0.01	20.55	0.36	125.35	11.26	0.01	21.22	0.07	--	--	--	--	--	--
7.6	130.82	11.37	0.01	21.37	0.40	132.11	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
8	137.49	11.36	0.01	22.20	0.43	138.84	11.24	0.00	23.09	0.06	--	--	--	--	--	--

Ajout de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  aux suspensions de C-S-H à 25°C

Tableau 23 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ).

Volume ajouté (mL)	Référence				Suspension de C-S-H									
	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ajouté}}$ (mmol/L)	pH	Conductivité (mS/Cm)		$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{ajouté}}$ (mmol/L)	pH	Conductivité (mS/Cm)	$[\text{Ca total}]_{\text{équilibre}}$ (mmol/L)	Ca/Si					
	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen
0	0.00	11.84	2.20	0.02	0.00	11.88	2.72	0.14	4.72	0.08	1.003	0.000		
0.4	5.42	11.82	3.00	0.02	5.48	--	--	--	--	--	--	--	--	--
0.8	10.83	11.79	4.05	0.02	10.94	11.72	4.72	0.51	13.95	0.68	1.01	0.00		
1.2	16.21	11.77	5.03	0.02	16.38	--	--	--	--	--	--	--	--	--
1.6	21.58	11.75	6.00	0.02	21.80	11.63	6.39	0.41	24.51	0.40	1.009	0.002		
2	26.94	11.73	6.92	0.02	27.21	--	--	--	--	--	--	--	--	--
2.4	32.27	11.71	7.82	0.02	32.60	11.57	8.13	0.39	34.35	0.77	1.01	0.00		
2.8	37.59	11.70	8.32	0.02	37.97	--	--	--	--	--	--	--	--	--
3.2	42.89	11.68	9.08	0.02	43.33	11.52	9.54	0.52	43.96	1.49	1.015	0.006		
3.6	48.18	11.67	9.83	0.02	48.66	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4	53.45	11.65	10.56	0.02	53.98	11.48	10.89	0.39	52.97	2.10	1.02	0.01		
4.4	58.70	11.64	11.28	0.03	59.29	--	--	--	--	--	--	--	--	--
4.8	63.94	11.63	11.99	0.02	64.58	11.45	12.43	0.47	61.45	3.15	1.023	0.008		
5.2	69.16	11.62	12.67	0.02	69.85	--	--	--	--	--	--	--	--	--
5.6	74.36	11.61	13.34	0.02	75.10	11.42	13.75	0.41	70.88	3.25	1.03	0.01		
6	79.55	11.60	13.98	0.02	80.34	--	--	--	--	--	--	--	--	--
6.4	84.72	11.59	14.59	0.02	85.56	11.40	15.22	0.57	78.19	4.06	1.034	0.013		
6.8	89.87	11.58	15.19	0.02	90.76	--	--	--	--	--	--	--	--	--
7.2	95.01	11.57	15.78	0.02	95.95	11.37	16.33	0.41	86.23	3.99	1.04	0.01		
7.6	100.13	11.56	16.35	0.02	101.12	--	--	--	--	--	--	--	--	--
8	105.24	11.55	16.90	0.02	106.28	11.35	17.56	0.48	94.62	4.40	1.042	0.011		

Ajout de gypse aux suspensions de C-S-H à 25°C

Tableau 24 : analyse in situ d'un C-S-H 1.0 et de la référence associée (ajout de gypse).

Masse ajouté (g)	Référence		Suspension de C-S-H			
	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)	pH	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)	pH	[Ca total] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	Ca/Si
0	0.00	11.92	0.00	11.90	5.71	1.004
0.0828	1.92	11.90	1.92	11.82	7.07	1.005
0.1651	3.84	11.88	3.84	11.78	8.15	1.007
0.2476	5.75	11.87	5.75	11.75	9.51	1.008
0.3303	7.67	11.86	7.67	11.71	10.46	1.011
0.4128	9.57	11.84	9.57	11.69	11.10	1.014

Ajout de CaCl<sub>2</sub> aux suspensions de C-A-S-H à 25°CTableau 25 : analyse in situ d'un C-A-S-H (Ca/Si 1.0 et Al/Si 0.05) et de la référence associée (ajout de CaCl<sub>2</sub>).

Volume ajouté (mL)	Référence					Suspension de C-A-S-H				
	[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)	pH		Conductivité (mS/Cm)		[Ca <sup>2+</sup> ] <sub>ajouté</sub> (mmol/L)	pH	Conductivité (mS/Cm)	[Ca total] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	Ca/Si
		Moyenne	Ecart moyen	Moyenne	Ecart moyen					
1.6	39.39	11.75	0.02	8.43	0.29	35.04	11.46	8.86	40.93	1.03
3.2	73.63	11.66	0.02	14.11	0.23	69.63	11.33	14.29	74.65	1.03
4.8	107.45	11.59	0.02	19.20	0.21	103.78	11.24	19.17	104.46	1.04
6.4	140.85	11.53	0.03	23.87	0.20	137.50	11.18	24.17	136.99	1.040
8	173.83	11.48	0.02	28.21	0.18	170.80	11.14	88.50	168.98	1.043

**3. Résultats des analyses à 40°C (après filtration)**Tableau 26 : Résultats des dosages des filtrats des suspensions de C-S-H 1.0 après ajout de CaCl<sub>2</sub>.

CaCl <sub>2</sub> ajouté (mmol/L)	pH	[Ca] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	[Si] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	[Cl] <sub>équilibre</sub> (mmol/L)	Ca/Si
0.00	11.03	4.38	0.080	0.00	1.004
19.80	10.97	23.24	0.042	38.06	1.006
30.01	10.91	33.16	0.042	59.85	1.007
39.92	10.87	40.61	0.040	80.16	1.013
99.98	10.71	103.70	0.041	192.58	1.008
149.90	10.63	150.09	0.045	307.11	1.017
199.93	10.57	205.01	0.046	389.37	1.007
399.87	10.40	408.63	0.055	773.64	1.004

## 4. Base de données thermodynamiques

### SOLUTION\_MASTER\_SPECIES

H	H+	-1.	H	1.008
H(1)	H+	-1.	0.0	
E	e-	0.0	0.0	0.0
O	H2O	0.0	O	16.00
O(-2)	H2O	0.0	0.0	
Ca	Ca+2	0.0	Ca	40.08
Mg	Mg+2	0.0	Mg	24.305
Na	Na+	0.0	Na	22.9898
K	K+	0.0	K	39.0983
Fe	Fe+2	0.0	Fe	55.847
Mn	Mn+2	0.0	Mn	54.938
Ba	Ba+2	0.0	Ba	137.33
Sr	Sr+2	0.0	Sr	87.62
Cl	Cl-	0.0	Cl	35.453
C	CO3-2	2.0	HCO3	12.0111
C(4)	CO3-2	2.0	HCO3	12.0111
Alkalinity	CO3-2	1.0	Ca0.5(CO3)0.5	50.05
S	SO4-2	0.0	SO4	32.064
S(6)	SO4-2	0.0	SO4	
B	B(OH)3	0.0	B	10.81
Li	Li+	0.0	Li	6.941
Br	Br-	0.0	Br	79.904
Si	H4SiO4	0.0	SiO2	28.0843
Cs	Cs+	0.0	Cs	132.91
N	NO3-	0.0	N	14.0067
N(5)	NO3-	0.0	NO3	
I	I-	0.	I	126.9
Thiocyanate	Thiocyanate-	0.0	SCN	58.09
Acetate	HAcetate	0.0	Acetate	59.

### # redox-uncoupled gases

Hdg	Hdg	0	Hdg	2.016 # H2 gas
Oxg	Oxg	0	Oxg	32 # Oxygen gas

Mtg	Mtg	0.0	Mtg	16.032 # CH4 gas
Sg	H2Sg	1.0	H2Sg	34.08
Ntg	Ntg	0	Ntg	28.0134 # N2 gas

## SOLUTION\_SPECIES

Ca+2 + H2O = CaOH+ + H+  
 log\_k -13.2

HAcetate = HAcetate

log\_k 0  
 -dw 2.e-9

Thiocyanate- = Thiocyanate-

log\_k 0.0  
 -dw 2.e-9

H+ = H+

-dw 9.31e-9

e- = e-

H2O = H2O

Li+ = Li+

-dw 1.03e-9  
 -Vm -.0237 -.0690 11.5800 -2.7761 .4862 6

Na+ = Na+

-dw 1.33e-9  
 -Vm 1.403 -2.285 4.419 -2.726 -5.125e-5 4.0 0.162 47.67 -3.09e-3 0.725

# for calculating densities (rho) when I > 3...

# -Vm 1.403 -2.285 4.419 -2.726 -5.125e-5 2.0 0.162 47.67 -3.09e-3 0.4

K+ = K+

-dw 1.96e-9  
 -Vm 3.322 -1.473 6.534 -2.712 9.06e-2 3.5 0 29.70 0 1

Mg+2 = Mg+2

-dw 0.705e-9  
 -Vm -1.410 -8.6 11.13 -2.39 1.332 5.5 1.29 -32.9 -5.86e-3 1

Ca+2 = Ca+2

-dw 0.793e-9  
 -Vm -0.3456 -7.252 6.149 -2.479 1.239 5 1.60 -57.1 -6.12e-3 1

Sr+2 = Sr+2

---

-dw 0.794e-9  
-Vm -1.57e-2 -10.15 10.18 -2.36 0.860 5.26 0.859 -27.0 -4.1e-3 1.97

Ba+2 = Ba+2  
-dw 0.848e-9  
-Vm 2.063 -10.06 1.9534 -2.36 0.4218 5 1.58 -12.03 -8.35e-3 1

Mn+2 = Mn+2  
-dw 0.688e-9  
-Vm -.1016 -8.0295 8.9060 -2.4471 1.4006 6

Fe+2 = Fe+2  
-dw 0.719e-9  
-Vm -0.3255 -9.687 1.536 -2.379 0.3033 5.5 -4.21e-2 37.96 0 1

Cl- = Cl-  
-dw 2.03e-9  
-Vm 4.465 4.801 4.325 -2.847 1.748 0 -0.331 20.16 0 1

CO3-2 = CO3-2  
-dw 0.955e-9  
-Vm 5.052 0 0 -5.447 4.927 0 0.103 94.9 -1.30e-2 1

SO4-2 = SO4-2  
-dw 1.07e-9  
-Vm 5.0 9.06 -8.36 -3.14 3.773 0 6.61 -27.9 -6.32e-2 0.428

NO3- = NO3-  
log\_k 0.000  
-dw 1.9e-9  
-millero 25.51 0.1888 -0.001984 -0.654; # d is value for 25 oC, e and f not reported by Millero, 2000

B(OH)3 = B(OH)3  
-dw 1.1e-9  
-Vm 7.0643 8.8547 3.5844 -3.1451 -.2000

Br- = Br-  
-dw 2.01e-9  
-Vm 5.2690 6.5940 4.7450 -3.1430 1.3858

Cs+ = Cs+  
log\_k 0.



---

-dw 2e-9  
I- = I-  
log\_k 0.  
-dw 2e-9

# redox-uncoupled gases

Hdg = Hdg # H2  
-dw 5.13e-9  
-Vm 6.52 0.78 0.12

Oxg = Oxg # O2  
-dw 2.35e-9  
-Vm 5.7889 6.3536 3.2528 -3.0417 -0.3943

Mtg = Mtg # CH4  
-dw 1.85e-9  
-Vm 7.7 # CH4 solubility, 25-100C, 1-700atm

Ntg = Ntg # N2  
-dw 1.96e-9  
-Vm 7 # Pray et al., 1952, IEC 44. 1146

H2Sg = H2Sg # H2S  
-dw 2.1e-9  
-Vm 7.81 2.96 -0.46 # supcrt

# aqueous species

H2O = OH- + H+  
-analytic 293.29227 0.1360833 -10576.913 -123.73158 0 -6.996455e-5  
-dw 5.27e-9  
-Vm -9.66 28.5 80.0 -22.9 1.89 0 1.09 0 0 1

CO3-2 + H+ = HCO3-  
log\_k 10.3393  
delta\_h -3.561 kcal  
-analytic 107.8975 0.03252849 -5151.79 -38.92561 563713.9  
-dw 1.18e-9  
-Vm 8.625 0 -11.90 0 1.695 0 0 124 0 1

CO3-2 + 2 H+ = CO2 + H2O  
log\_k 16.6767  
delta\_h -5.738 kcal

-analytic 464.1965 0.09344813 -26986.16 -165.75951 2248628.9  
 -dw 1.92e-9  
 -Vm 20.85 -46.93 -79.0 27.9 -0.193

$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ = \text{HSO}_4^-$   
 log\_k 1.979  
 delta\_h 4.91 kcal  
 -analytic -5.3585 0.0183412 557.2461  
 -dw 1.33e-9  
 -Vm 8.2 9.2590 2.1108 -3.1618 1.1748 0 -0.3 15 0 1

$\text{H}_2\text{Sg} = \text{HSg}^- + \text{H}^+$   
 log\_k -6.994  
 delta\_h 5.30 kcal  
 -analytical 11.17 -0.02386 -3279.0  
 -dw 2.1e-9  
 -Vm 5.0119 4.9799 3.4765 -2.9849 1.4410

$\text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{B}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$   
 log\_k -9.239  
 delta\_h 0 kcal

$3\text{B}(\text{OH})_3 = \text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$   
 log\_k -7.528  
 delta\_h 0 kcal

$4\text{B}(\text{OH})_3 = \text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}^+$   
 log\_k -16.134  
 delta\_h 0 kcal

$\text{Ca}^{2+} + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaB}(\text{OH})_4^+ + \text{H}^+$   
 log\_k -7.589  
 delta\_h 0 kcal

$\text{Mg}^{2+} + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgB}(\text{OH})_4^+ + \text{H}^+$   
 log\_k -7.840  
 delta\_h 0 kcal

#  $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3$   
 # log\_k 3.151  
 # delta\_h 3.547 kcal  
 # -analytic -1228.806 -0.299440 35512.75 485.818  
 # -dw 4.46e-10 # complexes: calc'd with the Pikal formula  
 # -Vm -.2430 -8.3748 9.0417 -2.4328 -.0300

$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$

log\_k -11.809  
delta\_h 15.419 kcal

Mg+2 + CO3-2 = MgCO3

log\_k 2.928  
delta\_h 2.535 kcal  
-analytic -32.225 0.0 1093.486 12.72433  
-dw 4.21e-10  
-Vm -.5837 -9.2067 9.3687 -2.3984 -.0300

H4SiO4 = H4SiO4

log\_k 0.000  
-dw 1.10e-9  
-millero 56.0 # b, c, d, e and f not reported by Millero, 2000

H4SiO4 = H3SiO4- + H+

log\_k -9.83  
delta\_h 6.12 kcal  
-analytic -302.3724 -0.050698 15669.69 108.18466 -1119669.0

H4SiO4 = H2SiO4-2 + 2 H+

log\_k -23.0  
delta\_h 17.6 kcal  
-analytic -294.0184 -0.072650 11204.49 108.18466 -1119669.0

HAcetate = Acetate- + H+

log\_k -4.7572

## PHASES

### Anhydrite

CaSO4 = Ca+2 + SO4-2

log\_k -4.362  
-anal 87.836 0 -3136.79 -32.953 # 50 - 160oC, 1 - 1e3 atm, anhydrite dissolution, Blount and Dickson,  
1973, Am. Mineral. 58, 323.  
-Vm 46.1 # 136.14 / 2.95

### Aragonite

CaCO3 = CO3-2 + Ca+2

log\_k -8.336  
delta\_h -2.589 kcal  
-analytic -171.8607 -.077993 2903.293 71.595

-Vm 34.04

Arcanite

$K_2SO_4 = + 1.0000 SO_4^{--} + 2.0000 K^+$

log\_k -1.776; -delta\_h 5 kcal # Freyer and Voigt, 2004, GCA 68, 307

# -analytic 2.823 0.0 -1371.2

-Vm 65.5

Bischofite

$MgCl_2 \cdot 6H_2O = + 1.0000 Mg^{++} + 2.0000 Cl^- + 6.0000 H_2O$

log\_k 4.455

-analytic 3.524 0.0 277.6

Vm 127.1

Bloedite

$Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4H_2O = + 1.0000 Mg^{++} + 2.0000 Na^+ + 2.0000 SO_4^{--} + 4.0000 H_2O$

log\_k -2.347

-delta\_H0 # Not possible to calculate enthalpy of reaction Bloedite

Vm 147

Brucite

$Mg(OH)_2 = + 1.0000 Mg^{++} + 2.0000 OH^-$

log\_k -10.88

-delta\_H 4.85 kcal/mol

# -analytic -1.0280e+002 -1.9759e-002 9.0180e+003 3.8282e+001 1.4075e+002

# -Range: 0-300

Vm 24.6

Burkeite

$Na_6CO_3(SO_4)_2 = + 1.0000 CO_3^{2-} + 2.0000 SO_4^{--} + 6.0000 Na^+$

log\_k -0.772

Vm 152

Calcite

$CaCO_3 = CO_3^{2-} + Ca^{+2}$

log\_k -8.406

delta\_h -2.297 kcal

-analytic -171.8329 -0.077993 2839.319 71.595

-Vm 36.9

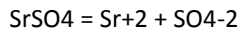
Carnallite

$KMgCl_3 \cdot 6H_2O = K^+ + Mg^{++} + 3Cl^- + 6H_2O$

log\_k 4.330

Vm 173.7

Celestite

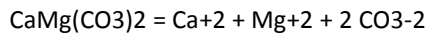


log\_k -6.630

-analytic -7.14 6.11E-03 75 0 0 -1.79E-05 # Howell et al., 1992, JCED 37, 464.

-Vm 46.4

## Dolomite

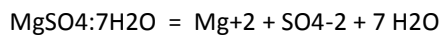


log\_k -17.083

delta\_h -9.436 kcal

-Vm 64.5

## Epsomite

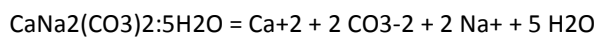


log\_k -1.881

-analytical 1.718 0.0 -1073.

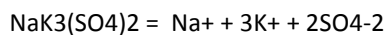
Vm 147

## Gaylussite



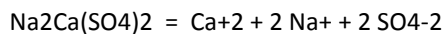
log\_k -9.421

## Glaserite



log\_k -3.803

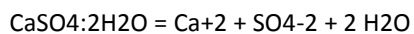
## Glauberite



log\_k -5.245

Vm 99

## Gypsum



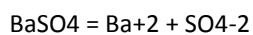
log\_k -4.581

delta\_h -0.109 kcal

-analytic 90.318 0.0 -4213. -32.641

-Vm 73.9

## Barite



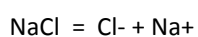
log\_k -9.97

delta\_h 6.35 kcal

-analytic 136.035 0.0 -7680.41 -48.595

-Vm 51.9

## Halite



log\_k 1.570

-analytic -713.4616 -1.1201241 37302.21 262.4583 -2106915.

-Vm 27.1

#### Hexahydrate

$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 6 \text{H}_2\text{O}$

log\_k -1.635

-analytic -62.666 0.0 1828. 22.187

Vm 132

#### Kainite

$\text{KMgClSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cl}^- + \text{K}^+ + \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 3 \text{H}_2\text{O}$

log\_k -0.193

#### Kalicinite

$\text{KHCO}_3 = \text{K}^+ + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{-2}$

log\_k -10.058

#### Kieserite

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + \text{H}_2\text{O}$

log\_k -0.123

Vm 53.8

#### Labile\_S

$\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Na}^+ + \text{Ca}^{+2} + 3\text{SO}_4^{-2} + 2\text{H}_2\text{O}$

log\_k -5.672

#### Leonhardite

$\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} + 4\text{H}_2\text{O}$

log\_k -0.887

#### Leonite

$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}^{+2} + 2 \text{K}^+ + 2 \text{SO}_4^{-2} + 4 \text{H}_2\text{O}$

log\_k -3.979

#### Lime

$\text{CaO} + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{O}$

log\_k 32.797

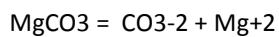
delta\_h -46.265 kcal

#### CaO(Nicoleau2013)

$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{+2} + 2\text{OH}^-$

log\_k -5.04

## Magnesite

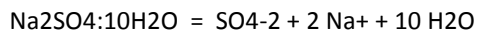


$$\log_k \quad -7.834$$

$$\text{delta}_h \quad -6.169$$

$$\text{Vm} \quad 28.3$$

## Mirabilite

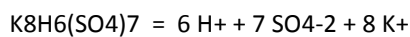


$$\log_k \quad -1.214$$

$$-\text{analytic} \quad -3862.234 \quad -1.19856 \quad 93713.54 \quad 1577.756 \quad 0.$$

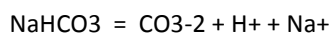
$$\text{Vm} \quad 216$$

## Misenite



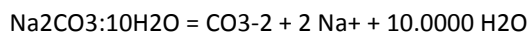
$$\log_k \quad -10.806$$

## Nahcolite



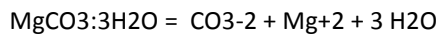
$$\log_k \quad -10.742$$

## Natron



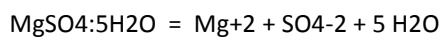
$$\log_k \quad -0.825$$

## Nesquehonite



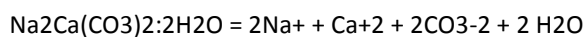
$$\log_k \quad -5.167$$

## Pentahydrate



$$\log_k \quad -1.285$$

## Pirssonite



$$\log_k \quad -9.234$$

## Polyhalite



$$\log_k \quad -13.744$$

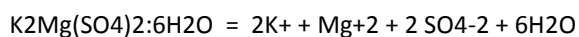
$$\text{Vm} \quad 218$$

## Portlandite



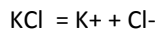
$$\log_k \quad -5.190$$

## Schoenite



$$\log_k \quad -4.328$$

## Sylvite

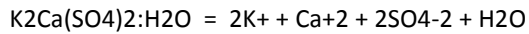


log\_k 0.900

-analytic 3.984 0.0 -919.55

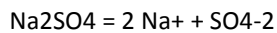
Vm 37.5

## Syngenite



log\_k -7.448

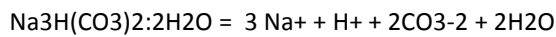
## Thenardite



-log\_k -0.35

Vm 52.9

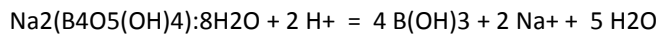
## Trona



log\_k -11.384

Vm 106

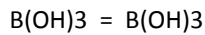
## Borax



log\_k 12.464

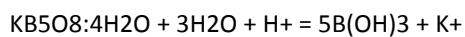
Vm 223

## Boric\_acid,s



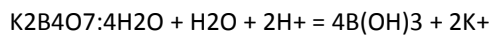
log\_k -0.030

## KB5O8:4H2O



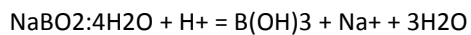
log\_k 4.671

## K2B4O7:4H2O



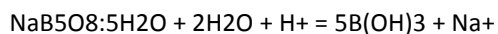
log\_k 13.906

## NaBO2:4H2O



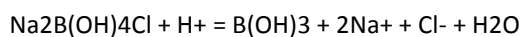
log\_k 9.568

## NaB5O8:5H2O



log\_k 5.895

## Teepleite



log\_k 10.840



## CO2(g)

CO2 = CO2  
log\_k -1.468  
delta\_h -4.776 kcal  
-analytic 109.534 1.9913e-2 -6986.04 -40.83 669370  
-T\_c 304.2 # critical T, K  
-P\_c 72.80 # critical P, atm  
-Omega 0.225 # acentric factor

## H2O(g)

H2O = H2O  
log\_k 1.506; delta\_h -44.03 kJ  
-T\_c 647.3 # critical T, K  
-P\_c 217.60 # critical P, atm  
-Omega 0.344 # acentric factor  
-analytic -16.5066 -2.0013E-3 2710.7 3.7646 0 2.24E-6

## # redox-uncoupled gases

## Oxg(g)

Oxg = Oxg  
-analytic -7.5001 7.8981e-003 0.0 0.0 2.0027e+005  
T\_c 154.6 ; -P\_c 49.80 ; -Omega 0.021

## Hdg(g)

Hdg = Hdg  
-analytic -9.3114e+000 4.6473e-003 -4.9335e+001 1.4341e+000 1.2815e+005  
-T\_c 33.2 ; -P\_c 12.80 ; -Omega 0.225

## Ntg(g)

Ntg = Ntg  
-analytic -58.453 1.81800E-03 3199 17.909 -27460  
T\_c 126.2 ; -P\_c 33.50 ; -Omega 0.039

## Mtg(g)

Mtg = Mtg  
-analytic -2.4027e+001 4.7146e-003 3.7227e+002 6.4264e+000 2.3362e+005  
T\_c 190.6 ; -P\_c 45.40 ; -Omega 0.008

## H2Sg(g)

H2Sg = H+ + HSg-  
-analytic -9.7354e+001 -3.1576e-002 1.8285e+003 3.7440e+001 2.8560e+001  
T\_c 373.2 ; -P\_c 88.20 ; -Omega 0.1

## PITZER

-B0

Na+	Cl-	0.0765	-777.03	-4.4706	0.008946	-3.3158E-6
K+	Cl-	0.04835	0	0	5.794E-4	
Cs+	Cl-	0.038				
Mg+2	Cl-	0.35235	0	0	-1.943E-4	
Ca+2	Cl-	0.3159	0	0	-1.725E-4	
MgOH+	Cl-	-0.1				
H+	Cl-	0.1775	0	0	-3.081E-4	
Li+	Cl-	0.1494	0	0	-1.685E-4	
Sr+2	Cl-	0.2858	0	0	0.717E-3	
Fe+2	Cl-	0.335925				
Mn+2	Cl-	0.327225				
Ba+2	Cl-	0.2628	0	0	0.6405E-3	
CaB(OH)4+	Cl-	0.12				
MgB(OH)4+	Cl-	0.16				
Na+	Br-	0.0973	0	0	7.692E-4	
K+	Br-	0.0569	0	0	7.39E-4	
H+	Br-	0.1960	0	0	-2.049E-4	
Mg+2	Br-	0.4327	0	0	-5.625E-5	
Ca+2	Br-	0.366	0	0	-0.00052275	
CaOH+	Br-	-1.1				
Li+	Br-	0.1748	0	0	-1.819E-4	
Sr+2	Br-	0.331125	0	0	-0.32775E-3	
Ba+2	Br-	0.31455	0	0	-0.33825E-3	
Na+	I-	0.1195				
Ca+2	I-	0.45				
Na+	SO4-2	0.01958	0	0	2.367E-3	
K+	SO4-2	0.04995	0	0	1.44E-3	
Mg+2	SO4-2	0.221	0	0	-0.69E-3	
Ca+2	SO4-2	0.2				
H+	SO4-2	0.0298				
Li+	SO4-2	0.136275	0	0	0.5055E-3	
Sr+2	SO4-2	0.200	0	0	-2.9E-3	
Fe+2	SO4-2	0.2568				
Mn+2	SO4-2	0.2065				
Na+	HSO4-	0.0454				
K+	HSO4-	-0.0003				
Mg+2	HSO4-	0.4746				

---

Ca+2	HSO4-	0.2145				
H+	HSO4-	0.2065				
Fe+2	HSO4-	0.4273				
Na+	OH-	0.0864	0	0	7.00E-4	
K+	OH-	0.1298				
Cs+	OH-	.131				
Ca+2	OH-	-0.1747				
Li+	OH-	0.015				
Ba+2	OH-	0.17175				
Na+	NO3-	0.0068				
Ca+2	NO3-	0.2108				
Na+	Thiocyanate-	0.1005				
# Ca+2	Thiocyanate-	0.4				
Na+	Acetate-	0.1426				
Na+	HCO3-	0.0277	0	0	1.00E-3	
K+	HCO3-	0.0296	0	0	0.996E-3	
Mg+2	HCO3-	0.329				
Ca+2	HCO3-	0.4				
Sr+2	HCO3-	0.12				
Na+	CO3-2	0.0399	0	0	1.79E-3	
K+	CO3-2	0.1488	0	0	1.788E-3	
Na+	B(OH)4-	-0.0427				
Na+	B3O3(OH)4-	-0.056				
Na+	B4O5(OH)4-2	-0.11				
K+	B(OH)4-	0.035				
K+	B3O3(OH)4-	-0.13				
K+	B4O5(OH)4-2	-0.022				
-B1						
Na+	Cl-	0.2664	0	0	6.1608E-5	1.0715E-6
K+	Cl-	0.2122	0	0	10.71E-4	
Cs+	Cl-	0.04				
Mg+2	Cl-	1.6815	0	0	3.6525E-3	
Ca+2	Cl-	1.614	0	0	3.9E-3	
MgOH+	Cl-	1.658				
H+	Cl-	0.2945	0	0	1.419E-4	

Li+	Cl-	0.3074	0	0	5.366E-4
Sr+2	Cl-	1.667	0	0	2.8425E-3
Fe+2	Cl-	1.53225			
Mn+2	Cl-	1.55025			
Ba+2	Cl-	1.49625	0	0	3.2325E-3
Na+	Br-	0.2791	0	0	10.79E-4
K+	Br-	0.2212	0	0	17.40E-4
H+	Br-	0.3564	0	0	4.467E-4
Mg+2	Br-	1.753	0	0	3.8625E-3
Ca+2	Br-	1.7	0	0	6.0375E-3
CaOH+	Br-	-2.5			
Li+	Br-	0.2547	0	0	6.636E-4
Sr+2	Br-	1.7115	0	0	6.5325E-3
Ba+2	Br-	1.56975	0	0	6.78E-3
Na+	I-	.32			
Ca+2	I-	1.8675			
Na+	NO3-	0.1783			
Ca+2	NO3-	1.4092			
Na+	SO4-2	1.113	0	0	5.6325E-3
K+	SO4-2	0.7793	0	0	6.6975E-3
Mg+2	SO4-2	3.343	0	0	1.53E-2
Ca+2	SO4-2	3.1973	0	0	5.46E-2
Li+	SO4-2	1.2705	0	0	1.41E-3
Sr+2	SO4-2	3.1973	0	0	27.0E-3
Fe+2	SO4-2	3.063			
Mn+2	SO4-2	2.9511			
Na+	HSO4-	0.398			
K+	HSO4-	0.1735			
Mg+2	HSO4-	1.729			
Ca+2	HSO4-	2.53			
H+	HSO4-	0.5556			
Fe+2	HSO4-	3.48			
Na+	OH-	0.253	0	0	1.34E-4
K+	OH-	0.32			
Cs+	OH-	0.42			
Ca+2	OH-	-0.2303			
Li+	OH-	0.14			
Ba+2	OH-	1.2			

## Annexes

---

Na+	HCO3-	0.0411	0	0	1.10E-3
K+	HCO3-	-0.013	0	0	1.104E-3
Mg+2	HCO3-	0.6072			
Ca+2	HCO3-	2.977			
Na+	CO3-2	1.389	0	0	2.05E-3
K+	CO3-2	1.43	0	0	2.051E-3
Na+	B(OH)4-	0.089			
Na+	B3O3(OH)4-	-0.910			
Na+	B4O5(OH)4-2	-0.40			
K+	B(OH)4-	0.14			
Na+	Thiocyanate-	0.3582			
# Ca+2	Thiocyanate-	0.4			
Na+	Acetate-	0.3237			
# Ca+2	Acetate-	0.4			
-B2					
Mg+2	SO4-2	-37.23	0	0	-0.253
Ca+2	SO4-2	-54.24	0	0	-0.516
Sr+2	SO4-2	-54.24	0	0	-0.42
Fe+2	SO4-2	-42.0			
Mn+2	SO4-2	-40.0			
Ca+2	OH-	-1e-005			
-C0					
Na+	Cl-	0.00127	33.317	0.09421	-4.655E-5
K+	Cl-	-0.00084	0	0	-5.095E-5
Cs+	Cl-	-0.0012			
Mg+2	Cl-	0.00519	0	0	-1.64933E-4
Ca+2	Cl-	-0.00034			
H+	Cl-	0.0008	0	0	6.213E-5
Li+	Cl-	0.00359	0	0	-4.520E-5
Sr+2	Cl-	-0.00130			
Fe+2	Cl-	-0.00860725			
Mn+2	Cl-	-0.0204972			
Ba+2	Cl-	-0.0193782	0	0	-1.53796E-4
Na+	Br-	0.00116	0	0	-9.30E-5

K+	Br-	-0.00180	0	0	-7.004E-5
H+	Br-	0.00827	0	0	-5.685E-5
Mg+2	Br-	0.00312			
Ca+2	Br-	-0.006			
CaOH+	Br-	.1			
Li+	Br-	0.0053	0	0	-2.813E-5
Sr+2	Br-	0.00122506			
Ba+2	Br-	-0.0159576			
Na+	I-	.0018			
Ca+2	I-	-0.05			
Na+	NO3-	-0.00072			
Ca+2	NO3-	-.020142			
Na+	SO4-2	0.00497	0	0	-4.87904E-4
Mg+2	SO4-2	0.025	0	0	0.523E-3
H+	SO4-2	0.0438			
Li+	SO4-2	-0.00399338	0	0	-2.33345E-4
Fe+2	SO4-2	0.0209			
Mn+2	SO4-2	0.01636			
Na+	OH-	0.0044	0	0	-18.94E-5
K+	OH-	0.0041			
Cs+	OH-	0.003			
K+	HCO3-	-0.008			
Na+	CO3-2	0.0044			
K+	CO3-2	-0.0015			
Na+	B(OH)4-	0.0114			
Na+	Thiocyanate-	-0.003003			
# Ca+2	Thiocyanate-	0.4			
Na+	Acetate-	-.00629			
# Ca+2	Acetate-	0.4			

## -THETA

K+	Na+	-0.012			
Mg+2	Na+	0.07			
Ca+2	Na+	0.07			
Sr+2	Na+	0.051			
H+	Na+	0.036			
Ca+2	K+	0.032			
H+	K+	0.005			

---

Ca+2	Mg+2	0.007
H+	Mg+2	0.1
H+	Ca+2	0.092
Ca+2	CaOH+	-.1
NO3-	Cl-	0.016
SO4-2	Cl-	0.02
HSO4-	Cl-	-0.006
OH-	Cl-	-0.05
HCO3-	Cl-	0.03
CO3-2	Cl-	-0.02
B(OH)4-	Cl-	-0.065
B3O3(OH)4-	Cl-	0.12
B4O5(OH)4-2	Cl-	0.074
OH-	Br-	-0.5
OH-	SO4-2	-0.013
HCO3-	SO4-2	0.01
CO3-2	SO4-2	0.02
B(OH)4-	SO4-2	-0.012
B3O3(OH)4-	SO4-2	0.10
B4O5(OH)4-2	SO4-2	0.12
CO3-2	OH-	0.1
CO3-2	HCO3-	-0.04
B3O3(OH)4-	HCO3-	-0.10
B4O5(OH)4-2	HCO3-	-0.087

## -LAMDA

Na+	CO2	0.085
K+	CO2	0.051
Mg+2	CO2	0.183
Ca+2	CO2	0.183
Cl-	CO2	-0.005
SO4-2	CO2	0.097
HSO4-	CO2	-0.003
Na+	B(OH)3	-0.097
K+	B(OH)3	-0.14
Cl-	B(OH)3	0.091
SO4-2	B(OH)3	0.018
B3O3(OH)4-	B(OH)3	-0.20

## -ZETA

H+	Cl-	B(OH) <sub>3</sub>	-0.0102
Na+	SO <sub>4</sub> -2	B(OH) <sub>3</sub>	0.046
Na+	SO <sub>4</sub> -2	CO <sub>2</sub>	-0.015

## -PSI

Na+	K+	Cl-	-0.0018
Na+	K+	Br-	-0.0022
Na+	K+	SO <sub>4</sub> -2	-0.010
Na+	K+	HCO <sub>3</sub> -	-0.003
Na+	K+	CO <sub>3</sub> -2	0.003
Na+	Ca+2	Cl-	-0.007
Na+	Sr+2	Cl-	-0.0021
Na+	Ca+2	SO <sub>4</sub> -2	-0.055
Na+	Mg+2	Cl-	-0.012
Na+	Mg+2	SO <sub>4</sub> -2	-0.015
Na+	H+	Cl-	-0.004
Na+	H+	Br-	-0.012
Na+	H+	HSO <sub>4</sub> -	-0.0129
K+	Ca+2	Cl-	-0.025
Cs+	Ca+2	Cl-	-0.35
K+	Mg+2	Cl-	-0.022
K+	Mg+2	SO <sub>4</sub> -2	-0.048
K+	H+	Cl-	-0.011
K+	H+	Br-	-0.021
K+	H+	SO <sub>4</sub> -2	0.197
K+	H+	HSO <sub>4</sub> -	-0.0265
Ca+2	Mg+2	Cl-	-0.012
Ca+2	Mg+2	SO <sub>4</sub> -2	0.024
Ca+2	H+	Cl-	-0.015
Mg+2	MgOH+	Cl-	0.028
Mg+2	H+	Cl-	-0.011
Mg+2	H+	HSO <sub>4</sub> -	-0.0178
Cl-	Br-	K+	0.0000
Cl-	SO <sub>4</sub> -2	Na+	0.0014
Cl-	SO <sub>4</sub> -2	Ca+2	-0.018
Cl-	SO <sub>4</sub> -2	Mg+2	-0.004



---

Cl-	HSO4-	Na+	-0.006
Cl-	HSO4-	H+	0.013
Cl-	OH-	Na+	-0.006
Cl-	OH-	K+	-0.006
Cl-	OH-	Cs+	-0.006
Cl-	OH-	Ca+2	-0.025
Cl-	HCO3-	Na+	-0.015
Cl-	HCO3-	Mg+2	-0.096
Cl-	CO3-2	Na+	0.0085
Cl-	CO3-2	K+	0.004
Cl-	B(OH)4-	Na+	-0.0073
Cl-	B3O3(OH)4-	Na+	-0.024
Cl-	B4O5(OH)4-2	Na+	0.026
SO4-2	HSO4-	Na+	-0.0094
SO4-2	HSO4-	K+	-0.0677
SO4-2	HSO4-	Mg+2	-0.0425
SO4-2	OH-	Na+	-0.009
SO4-2	OH-	K+	-0.050
SO4-2	HCO3-	Na+	-0.005
SO4-2	HCO3-	Mg+2	-0.161
SO4-2	CO3-2	Na+	-0.005
SO4-2	CO3-2	K+	-0.009
OH-	CO3-2	Na+	-0.017
OH-	CO3-2	K+	-0.01
OH-	Br-	Na+	-0.018
OH-	Br-	K+	-0.014
OH-	Br-	Ca+2	-0.0025
OH-	Br-	CaOH+	
HCO3-	CO3-2	Na+	0.002
HCO3-	CO3-2	K+	0.012

## 5. Modélisation des C-S-H ( $\alpha$ ), C-S-H ( $\beta$ ) et C-S-H ( $\gamma$ )

D'après Haas (*Haas 2012*)

### PHASES

```
Sis
    SiO2 + 2 H2O = H4SiO4
        log_k          -2.7

CSHa
    Ca4Si5O16H4:3H2O + 8H+ + H2O = 4 Ca+2 + 5 H4SiO4
        log_k          53.5

CSHb
    Ca2Si2O7H2:2H2O + 4H+ = 2 Ca+2 + 2 H4SiO4 + H2O
        log_k          29.6

CSHg
    Ca6Si4O16H4:H2O + 12H+ = 6Ca+2 + 4H4SiO4+ H2O
        log_k          104.9
```

### SURFACE\_MASTER\_SPECIES

```
Si_      Si_OH      # silica
Sbi_     Sbi_OH     # internal surface beta C-S-H
Sbe_     Sbe_OH     # external surface beta C-S-H
Sai_     Sai_OH     # internal surface alpha C-S-H
Sae_     Sae_OH     # external surface alpha C-S-H
Sai_b    Sai_bOH    # bridging silicate on internal surface alpha
C-S-H
Sae_b    Sae_bOH    # bridging silicate on external surface alpha
C-S-H
Sgi_     Sgi_OH     # internal surface gama C-S-H
Sge_     Sge_OH     # external surface gama C-S-H
```

### SURFACE\_SPECIES

```
Si_OH = Si_OH
    log_k      0
Sbe_OH = Sbe_OH
    log_k      0
Sbi_OH = Sbi_OH
    log_k      0
Sae_OH = Sae_OH
    log_k      0
Sai_OH = Sai_OH
    log_k      0
Sae_bOH = Sae_bOH
    log_k      0
Sai_bOH = Sai_bOH
    log_k      0
Sge_OH = Sge_OH
    log_k      0
Sgi_OH = Sgi_OH
    log_k      0

#silica
Si_OH = Si_O- + H+
    log_k      -7.7
Ca+2 + Si_OH = Si_OCa+ + H+
    log_k      -10.3
```

C-S-H beta

---

$\text{Sbe\_OH} = \text{Sbe\_O}^- + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.8$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{Sbe\_OH} = \text{Sbe\_OCa}^+ + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -7.$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sbe\_OH} = \text{Sbe\_OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$   
 $0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Sbe\_OH} = \text{Sbe\_OSi0.5OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\log_k \quad 2.9$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{Sbe\_OSi0.5OH} = \text{Sbe\_OSi0.5OCa}^+ + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -7.$   
 $\text{Sbe\_OSi0.5OH} = \text{Sbe\_OSi0.5O}^- + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.8$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sbe\_OSi0.5OH} = \text{Sbe\_OSi0.5OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$

$0.5\text{Ca}^{2+} + \text{Sbi\_OH} = (\text{Sbi\_O})\text{Ca}^{0.5} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -11.4$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sbi\_OH} = \text{Sbi\_OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$   
 $0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Sbi\_OH} = \text{Sbi\_OSi0.5OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\log_k \quad 2.9$   
 $0.5\text{Ca}^{2+} + \text{Sbi\_OSi0.5OH} = \text{Sbi\_OSi0.5OCa}^{0.5} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -11.4$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sbi\_OSi0.5OH} = \text{Sbi\_OSi0.5OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$

# C-S-H alpha

$\text{Sae\_OH} = \text{Sae\_O}^- + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.8$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{Sae\_OH} = \text{Sae\_OCa}^+ + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -7.$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sae\_OH} = \text{Sae\_OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$   
 $0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Sae\_OH} = \text{Sae\_OSi0.5OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\log_k \quad 2.2$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{Sae\_OSi0.5OH} = \text{Sae\_OSi0.5OCa}^+ + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -7.$   
 $\text{Sae\_OSi0.5OH} = \text{Sae\_OSi0.5O}^- + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.8$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sae\_OSi0.5OH} = \text{Sae\_OSi0.5OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$

$0.5\text{Ca}^{2+} + \text{Sai\_OH} = (\text{Sai\_O})\text{Ca}^{0.5} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -11.4$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sai\_OH} = \text{Sai\_OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$   
 $0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Sai\_OH} = \text{Sai\_OSi0.5OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\log_k \quad 2.2$   
 $0.5\text{Ca}^{2+} + \text{Sai\_OSi0.5OH} = \text{Sai\_OSi0.5OCa}^{0.5} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -11.4$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sai\_OSi0.5OH} = \text{Sai\_OSi0.5OCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$

# alpha bridging

$0.5\text{Ca}^{2+} + \text{Sai\_bOH} = (\text{Sai\_bO})\text{Ca}^{0.5} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -11.4$   
 $\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + \text{Sai\_bOH} = \text{Sai\_bOCaOH} + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.$

$\text{Sae\_bOH} = \text{Sae\_bO}^- + \text{H}^+$   
 $\log_k \quad -9.8$

---

$\text{Ca}^{+2} + \text{Sae\_bOH} = \text{Sae\_bOCa}^{+} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -7.$

$\text{Ca}^{+2} + \text{OH}^{-} + \text{Sae\_bOH} = \text{Sae\_bOCaOH} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.$

#C-S-H gama

$\text{Sge\_OH} = \text{Sge\_O}^{-} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.8$

$\text{Ca}^{+2} + \text{Sge\_OH} = \text{Sge\_OCa}^{+} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -7.$

$\text{Ca}^{+2} + \text{OH}^{-} + \text{Sge\_OH} = \text{Sge\_OCaOH} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.$

$0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Sge\_OH} = \text{Sge\_OSi0.5OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\log_k \quad \quad 2.9$

$\text{Ca}^{+2} + \text{Sge\_OSi0.5OH} = \text{Sge\_OSi0.5OCa}^{+} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -7.$

$\text{Sge\_OSi0.5OH} = \text{Sge\_OSi0.5O}^{-} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.8$

$\text{Ca}^{+2} + \text{OH}^{-} + \text{Sge\_OSi0.5OH} = \text{Sge\_OSi0.5OCaOH} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.$

$0.5\text{Ca}^{+2} + \text{Sgi\_OH} = (\text{Sgi\_O})\text{Ca}0.5 + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -11.4$

$\text{Ca}^{+2} + \text{OH}^{-} + \text{Sgi\_OH} = \text{Sgi\_OCaOH} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.$

$0.5\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{Sgi\_OH} = \text{Sgi\_OSi0.5OH} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\log_k \quad \quad 2.9$

$0.5\text{Ca}^{+2} + \text{Sgi\_OSi0.5OH} = \text{Sgi\_OSi0.5OCa}0.5 + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -11.4$

$\text{Ca}^{+2} + \text{OH}^{-} + \text{Sgi\_OSi0.5OH} = \text{Sgi\_OSi0.5OCaOH} + \text{H}^{+}$   
 $\log_k \quad \quad -9.$



## Références



- 
- Andersen M.D., Jakobsen H.J., and Skibsted J., *Incorporation of Aluminum in the Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) of Hydrated Portland Cements: A High-Field  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Investigation*. Inorg. Chem., 2003. 42(7): p. 2280-2287.
- Andersen M.D., Jakobsen H.J., and Skibsted J., *A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectroscopy*. Cement and Concrete Research, 2006. 36(1): p. 3-17.
- Bach T.T.H., et al., *Retention of alkali ions by hydrated low-pH cements: Mechanism and  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  selectivity*. Cement and Concrete Research, 2013. 51(0): p. 14-21.
- Barbarulo R., *Comportement des matériaux cimentaires : actions des sulfates et de la température.*, in *Génie civile*. 2002, Ecole Normale Supérieure de Cachan: Cachan. p. 300.
- Barbarulo R., Peycelon, H., Prene, S., *Experimental study and modelling of sulphate sorption on calcium silicate hydrates*. Annales de Chimie Sciences des Matériaux (Suppl.), 2003. 28: p. S5-S10.
- Beaudouin J.J., Ramachandran V.S., and Feldman R.F., *Interaction of Chloride and C-S-H*. Cement and Concrete Research, 1990. 20: p. 875-883.
- Begarin F., *Etude de paramètres endogènes et exogènes au ciment Portland ordinaire influençant l'hydratation de sa phase principale : le silicate tricalcique*. 2012, Université de Dijon: Dijon. p. 225.
- Berner U.R., *Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals*. Radiochimica Acta, 1988. 44/45: p. 387-393.
- Canseco Ruiz V., *Transport de colloïdes en milieu poreux: étude expérimentale*. 2009, Université de Bordeaux I.



- Chen X., *Influence des ions aluminates sur la composition, la structure et les propriétés cohésives des hydrosilicates de calcium, constituants principaux de la pâte de ciment Portland hydratée*. 2007, Université de Bourgogne. p. 203.
- Cong X. and Kirkpatrick R.J., *<sup>29</sup>Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate*. *Advanced Cement Based Materials*, 1996. 3(3-4): p. 144-156.
- Copeland L.E., et al., *Reactions of tobermorite gel with aluminates, ferrites and sulfates*. *Journal of the PCA Research Development Laboratories*, January 1967, 1967: p. 61-67.
- Courault A.-C., *Simulation expérimentale des C-S-H dans les bétons modernes : étude de la composition et des propriétés à l'équilibre dans les milieux complexes*. 2000, Université de Bourgogne: Dijon. p. 201.
- Daimon M., et al., *Pore structure of calcium silicate hydrate in hydrated tricalcium silicate*. *J.A.C.S*, 1977. 60(3-4): p. 110-114.
- Damtoft J.S., et al., *Sustainable development and climate change initiatives*. *Cement and Concrete Research*, 2008. 38(2): p. 115-127.
- Delville A. and Pellenq R.J.-M., *Electrostatic Attraction and/or Repulsion Between Charged Colloids: A (NVT) Monte-Carlo Study*. *Molecular Simulation*, 2000. 24(1): p. 1 - 24.
- Diamond S., *Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures*. *Cement, concrete and aggregates*, 1986. 8(2): p. 5.
- Diamond S., *Delayed Ettringite Formation - Processes and Problems*. *Cement and Concrete Composites*, 1996. 18: p. 205-215.

- Divet L. and Randriambololona R., *Delayed ettringite formation : the effect of temperature and basicity on the interaction of sulphate and C-S-H phase*. Cement and Concrete Research, 1998. 28(3): p. 357-363.
- Elakneswaran Y., Nawa T., and Kurumisawa K., *Electrokinetic potential of hydrated cement in relation to adsorption of chlorides*. Cement and Concrete Research, 2009. 39(4): p. 340-344.
- Famy C., et al., *Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars*. Cement and Concrete Research, 2002. 32(2): p. 269-278.
- Faucon P., et al., *Characterization of aluminates hydrates of cement pastes by  $^{27}\text{Al}$  MQMAS NMR*. Inorganic Chemistry, 1998. 37: p. 3726.
- Faucon P., et al., *Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on Their Ca/Si Ratio*. The Journal of Physical Chemistry, 1999. 103(37): p. 7796-7802.
- Feldman R. and Ramachandran V.S., *Differentiation of interlayer and adsorbed water in hydrated Portland cement by thermal analysis*. Cement and Concrete Research, 1971. 1: p. 607-620.
- Feldman R. and Sereda P.J., *A new model for hydrated Portland cement and its practical implications*. Engineering Journal, 1970. 53(8/9): p. 53-59.
- Flint E.P. and Wells L.S., *Study of the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  at  $30^\circ\text{C}$  and of the reaction of water on the anhydrous calcium silicates*. Bureau of standard journal of research, 1934. 12: p. 751-783.

- Garbev K., et al., *Cell Dimensions and Composition of Nanocrystalline Calcium Silicate Hydrate Solid Solutions. Part 1: Synchrotron-Based X-Ray Diffraction*. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(9): p. 3005-3014.
- 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 tricalciques et dicalciques.*, in *Thèse de Chimie-Physique*. 1998, Université de Bourgogne, Dijon: Dijon.
- Gartner E., *Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements*. Cement and Concrete Research, 2004. 34(9): p. 1489-1498.
- Gartner E.M. and Jennings H.M., *Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions*. J.A.C.S, 1987. 70(10): p. 743-749.
- Gauffinet S., et al., *Observation directe de la croissance d'hydrosilicate de calcium sur des surfaces d'alite et de silice par microscopie à force atomique*. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 1998. 327(4): p. 231-236.
- Glasser F.P., Lachowski E.E., and Macphee D.E., *Compositional model for calcium silicate hydrate (CSH) gels, their solubilities, and free energies of formation*. J. Am. Ceram. Soc., 1987. 70(7): p. 481-485.
- Grahame D.C., *The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity*. Chemical Reviews, 1947. 41(3): p. 441-501.
- Greenberg S.A. and Chang T.N., *Investigation of the colloid hydrated calcium silicates II) Solubility relationships in the calcium oxide-silica-water system at 25 C*. J.Phys Chem, 1965. 69(1): p. 182-188.

- Greenberg S.A., Chang T.N., and Anderson E., *Investigation of colloidal hydrated calcium silicates. I.Solubility products*. Jour Chem Soc, 1960. 64: p. 1151-1157.
- Groves G.W., Rodway D.I., and Richardson I.G., *The carbonation of hardened cement pastes*. Advances in Cement Research, 1990. 3(11): p. 117-125.
- Grutzek M.W., Benesi A., and Fanning B., *<sup>29</sup>Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of tricalcium silicate hydrate*. J. Am. Ceram. Soc., 1989. 72: p. 665-668.
- Haas J., *Etude expérimentale et modélisation thermodynamique du système CaO-SiO<sub>2</sub>-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-H<sub>2</sub>O*. 2012, Université de Bourgogne: Dijon. p. 198.
- Hamid S.A., *The cristal structure of the 11A natural tobermorite Ca<sub>2.25</sub>[Si<sub>3</sub>O<sub>7.5</sub>(OH)<sub>1.5</sub>] 1 H<sub>2</sub>O*. Zeitschrift für Kristallographie, 1981. 154: p. 189.
- Hirao H., et al., *Chloride Binding of Cement Estimated by Binding Isotherms of Hydrates*. Journal of Advanced Concrete Technology, 2005. 3(1): p. 77-84.
- Hong S.-Y., *Calcium silicate hydrate: Crystallisation and alkali sorption*. 2000, Aberdeen: United Kingdom.
- Hong S.-Y. and Glasser F.P., *Alkali binding in cement pastes. Part I. The C-S-H phase*. Cement and Concrete Research, 1999. 29: p. 1893-1903.
- Hong S.-Y. and Glasser F.P., *Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels: Part II. Role of alumina*. Cement and Concrete Research, 2002. 32(7): p. 1101-1111.
- Houst Y., *Carbonatation du béton et corrosion des armatures*. Chronique des matériaux de construction, EPFL, 1984. 15(6): p. 6.

Hunter R., *Foundations of Colloid Science. Vol. 1. 1987.* Hunter, RJ, Foundations of Colloid Science, 1987. 1: p. 31.

Hunter R.J. and O'Brien R.W., *Electroacoustic characterization of colloids with unusual particle properties.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1997. 126(2–3): p. 123-128.

Ipavec A., et al., *Chloride binding into hydrated blended cements: The influence of limestone and alkalinity.* Cement and Concrete Research, 2013. 48(0): p. 74-85.

James M., Hunter R.J., and O'Brien R.W., *Effect of particle size distribution and aggregation on electroacoustic measurements of .zeta. potential.* Langmuir, 1992. 8(2): p. 420-423.

Jennings H.M., *A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste.* Cement and Concrete Research, 2000. 30(1): p. 101-116.

Jennings H.M., *Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II.* Cement and Concrete Research, 2008. 38(3): p. 275-289.

Jiang S.P., Mutin J.C., and Nonat A., *Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process.* Cement and Concrete Research, 1996. 26(3): p. 491-500.

Jonsson B., et al., *Controlling the Cohesion of Cement Paste.* Langmuir, 2005. 21(20): p. 9211-9221.

Kalousek G.L., *Crystal Chemistry of Hydrrous Calcium Silicates: I, Substitution of Aluminum in Lattice of Tobermorite.* Journal of the American Ceramic Society, 1957. 40(3): p. 74-80.

- Kersten M. *Thermodynamic aqueous solubility diagram for the binary solid-solution system C-S-H - H<sub>2</sub>O*. in *10th Int'l Congress Chemistry of Cement*. 1997.
- Klur I., *Etude par RMN de la structure des silicates de calcium hydratés, en relation avec leurs propriétés d'adhésion.*, in *Chimie-Physique/ESPCI (Zanni)*. 1996, Université Paris VI: Paris VI. p. 158 p.
- Klur I., et al., *C-S-H Structure Evolution with Calcium Content by Multinuclear NMR*, in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, P. Colombet, et al., Editors. 1998, Springer Berlin Heidelberg. p. 119-141.
- Kulik D.A., *Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models*. *Cement and Concrete Research*, 2011. 41(5): p. 477-495.
- L'Hôpital E., *Aluminum and alkali uptake in calcium silicate hydrates (C-S-H)*. 2014, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. p. 174.
- Labbez C., et al., *Experimental and theoretical evidence of overcharging of calcium silicate hydrate*. *Journal of Colloid and Interface Science* Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France, 2007. 309(2): p. 303-307.
- Labbez C., et al., *C-S-H/solution interface: Experimental and Monte Carlo studies*. *Cement and Concrete Research*, 2011. 41(2): p. 161-168.
- Lecoq X., *Etude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> et des caractéristiques de ses produits de réaction*. 1993, Université de Bourgogne: Dijon.
- Locher V.F.W., Richartz W., and Sprung S., *Erstarren von Zement, Teil II: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes*. *ZKG International*, 1980. 6(33): p. 7.

- Lognot I., Klur I., and Nonat A. *NMR and infrared spectroscopies of C-S-H and Al-substituted C-S-H synthesised in alkaline solutions*. in *2nd international conference on NMR-spectroscopy of cement-based materials*. 1998. Bergamo: Springer.
- Luping T. and Nilsson L.-O., *Chloride binding capacity and binding isotherms of OPC pastes and mortars*. *Cement and Concrete Research*, 1993. 23(2): p. 247-253.
- McConnell J.D.C., *The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite*. *Mineral. Mag.*, 1954. 30: p. 12.
- Medala M., *Investigations of the interacting forces between Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) particles: influence of sulfate ions sorption on C-S-H*. Dijon.
- Merlino S., Bonaccorsi E., and Armbruster T., *The real structure of tobermorite 11Å: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications*. *European Journal of Mineralogy*, 2001. 13(3): p. 577-590.
- Merlino S., Bonaccorsi E., and Armbruster T., *Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character*. *American Mineralogist*, 1999. 84: p. 1613-1621.
- Nachbaur L., *Etude de l'influence d'électrolytes sur l'hydratation et la prise du silicate tricalcique, composant principal du ciment Portland. Caractérisation des interactions à l'origine de la prise*. 1997, Université de Bourgogne: Dijon. p. 173.
- Nachbaur L., et al., *Electrokinetic Properties which Control the Coagulation of Silicate Cement Suspensions during Early Age Hydration*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998. 202(2): p. 261-268.
- Nguyen T.Q., *Modélisation physico-chimiques de la pénétration des ions chlourures dans les matériaux cimentaires*, in *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Paris*. 2007, Université Paris-Est. p. 233.

- Nonat A., *The structure and stoichiometry of C-S-H*. Cement and Concrete Research, 2004. 34(9): p. 1521-1528.
- Nonat A., Courault A.C., and Damidot D., *A new model describing the variation of C-S-H Ca/Si ratio with lime concentration in solution*. Cement Wapno Beton, 2001. 5: p. 184-191.
- Nonat A. and Lecoq X. *The structure, stoichiometry and properties of C-S-H prepared by C<sub>3</sub>S hydration under controlled solution*. in *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of cement based materials*. 1996. Bergamo, Italie: Spinger.
- Oja T., Petersen G.L., and Cannon D.W., *Measurement of electro-kinetic properties of a solution*. 1985, U.S. Patent.
- Page C.L., *Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures*. Nature, 1975. 258(5535).
- Pardal X., et al., *Al-27 and Si-29 Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate*. Inorganic Chemistry, 2012. 51(3): p. 1827-1836.
- Pardal X., Pochard I., and Nonat A., *Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions*. Cement and Concrete Research, 2009. 39(8): p. 637-643.
- Pegado L., Labbez C., and Churakov S.V., *Mechanism of aluminium incorporation into C-S-H from ab initio calculations*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(10): p. 3477-3483.
- Pitzer K., *Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations*. Journal of Physical Chemistry, 1973. 77(2): p. 268-277.



- Pitzer K.S. and Mayorga G., *Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes*. Journal of the Solution Chemistry, 1974. 3(7): p. 539-546.
- Plassard C., et al., *Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale*. Ultramicroscopy, Proceedings of the Fifth International Conference on Scanning Probe Microscopy, Sensors and Nanostructures, 2004. 100(3-4): p. 331-338.
- Plassard C., et al., *Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement*. Langmuir, 2005. 21(16): p. 7263-7270.
- Plummer L.N., et al., *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculation of geochemical reactions in brines*. 1988, U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report.
- Powers T.C., *Structure and physical properties of hardened Portland cement paste*. Journal of American ceramic society, 1958. 41(1): p. 1-6.
- Ramachandran V.S., *Possible states of chloride in the hydration of tricalcium silicate in the presence of calcium chloride*. Matériaux et Construction, 1971. 4(1): p. 3-12.
- Rasheeduzzafar, et al., *Magnesium-Sodium Sulfate Attack in Plain and Blended Cements*. Journal of Materials in Civil Engineering, 1994. 6(2): p. 201-222.
- Renaudin G., et al., *Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples - Part I: Long-range order investigated by Rietveld analyses*. Journal of Solid State Chemistry, 2009. 182(12): p. 3312-3319.
- Richardson I.G., *The nature of C-S-H in hardened cements*. Cement and Concrete Research, 1999. 29(8): p. 1131-1147.

- Richardson I.G., et al., *Location of Aluminum in Substituted Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels as Determined by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  NMR and EELS*. Journal of the American Ceramic Society, 1993. 76(9): p. 2285-2288.
- Richardson I.G. and Groves G.W., *The incorporation of minor and trace elements into calcium silicate hydrate (C-S-H) gel in hardened cement pastes*. Cement and Concrete Research, 1993. 23: p. 131-138.
- Roberts M.H., *Effect of calcium chloride on the durability of pre-tensioned wire in prestressed concrete*. Magazine of Concrete Research, 1962. 14(42).
- Roller P.S. and Erwin G., *The system calcium oxide silica water at 30 c - The association of silicate ion in dilute alkaline solution*. J.Am.Chem.Soc, 1940. 62: p. 461-471.
- Skapa R., *Optimum Sulfate Content of Portland Cement*. 2009, University of Aberdeen: Aberdeen. p. 320.
- Stade H. and Muller D., *On the coordination of Al in ill-crystallized C-S-H phases formed by hydration of tricalcium silicate and by precipitation reactions at ambient temperature*. Cement and Concrete Research, 1987. 17(4): p. 553-561.
- Taylor H.F.W., *Cement chemistry*. 1997: Academic press. 475.
- Taylor H.F.W., *Cement chemistry*. 1990, London: Academic press Harcourt Brace Jovanovich. 475.
- Taylor H.F.W., *Hydrated calcium silicates. Part 1. Compound formation at ordinary temperatures*. J. Chem. Soc., 1950: p. 3682-3690.
- Taylor H.F.W., *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel*. J.Amer.Ceram.Soc., 1986. 69(6): p. 464-467.

- Taylor H.F.W. *Structural chemistry of calcium silicates and calcium silicate hydrates*. in *9th International Conference of the Yugoslav Centre of Crystallography*. 1974. yougoslavie.
- Taylor H.F.W., *Tobermorite, jennite, and cement gel*. *Zeitschrift fur Kristallographie*, 1992. 202: p. 41-50.
- Taylor H.F.W., Famy C., and Scrivener K.L., *Delayed ettringite formation*. *Cement and Concrete Research*, 2001. 31: p. 683-693.
- Thomas J.J. and Jennings H.M., *Free-Energy-Based Model of Chemical Equilibria in the CaO–SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System*. *Journal of the American Ceramic Society*, 1998. 81(3): p. 606-612.
- Thomas J.J., et al., *Effect of hydration temperature on the solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pastes*. *Cement and Concrete Research*, 2003. 33(12): p. 2037-2047.
- Viallis-Terrisse H., *Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles*. 2000, Université de bourgogne: Dijon. p. 256.
- Viallis-Terrisse H., Nonat A., and Petit J.-C., *Zeta-Potential Study of Calcium Silicate Hydrates Interacting with Alkaline Cations*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001. 244(1): p. 58-65.
- Westall J. and Hohl H., *A comparison of electrostatic models for the oxide/solution interface*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1980. 12(4): p. 265-294.
- Wowra O. and Setzer M.J., *Sorption of chlorides on hydrated cements and C<sub>3</sub>S pastes*, in *Frost resistance of Concrete*, M.J.A. Setzer, R., Editor. 1997, E & FN Spon: London. p. 146 - 153.

Young J.F., *Investigations of Calcium silicate structure using  $^{29}\text{Si}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. J.Am.Ceram.Soc., 1988. 71(71): p. C118-C120.

Zibara H., et al., *Influence of the C/S and C/A ratios of hydration products on the chloride ion binding capacity of lime-SF and lime-MK mixtures*. Cement and Concrete Research, 2008. 38: p. 422-426.