HAL
open science

Apport des aluminates de calcium vis-à-vis de la résistance à l'eau des sulfates de calcium hydratés

Tien Dung Nguyen

To cite this version:

Tien Dung Nguyen. Apport des aluminates de calcium vis-à-vis de la résistance à l'eau des sulfates de calcium hydratés. Matériaux. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2012. Français. NNT : . tel-02556154

HAL Id: tel-02556154

https://theses.hal.science/tel-02556154

Submitted on 27 Apr 2020

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.

N° d'ordre 2012 – ISAL – 00002 Année 2012

Thèse

présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de docteur

Ecole doctorale : MEGA

Spécialité : Génie Civil

par

NGUYEN Tien Dung

Apport des aluminates de calcium vis-à-vis de la résistance à l'eau des sulfates de calcium hydratés

soutenue le 20 Janvier 2012 devant la Commission d'examen :

AMBROISE Jean	Directeur de thèse
ARLIGUIE Ginette	Rapporteur
GARCIA-DIAZ Eric	Rapporteur
GEORGIN Jean-François	Examinateur
LIMAM Ali	Président du jury
TAQUET Pascal	Examinateur

N° d'ordre 2012 – ISAL – 00002 Année 2012

Thèse

Apport des aluminates de calcium vis-à-vis de la résistance à l'eau des sulfates de calcium hydratés

présentée devant

L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

pour obtenir

le grade de docteur

Ecole doctorale : MEGA

Spécialité : Génie Civil

par

NGUYEN Tien Dung

soutenue le 20 Janvier 2012 devant la Commission d'examen :

Jury

AMBROISE Jean	Maître de conférences	Directeur de thèse
ARLIGUIE Ginette	Professeur	Rapporteur
GARCIA-DIAZ Eric	Professeur	Rapporteur
GEORGIN Jean-François	Maître de conférences	Examinateur
LIMAM Ali	Professeur	Président du jury
TAQUET Pascal	Société Kernéos	Examinateur

INSA Direction de la Recherche - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2011-2015

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	**CHIMIE DE LYON** **http://www.edchimie-lyon.fr** Insa : R. GOURDON	M. Jean Marc LANCELIN Université de Lyon – Collège Doctoral Bât ESCPE 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72.43 13 95 directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	**ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE** **http://edeea.ec-lyon.fr** Secrétariat : M.C. HAVGOUDOUKIAN eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI Ecole Centrale de Lyon 36 avenue Guy de Collongue 69134 ECULLY Tél : 04.72.18 60 97 Fax : 04 78 43 37 17 Gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	**EVOLUTION, ECOSYSTEME, MICROBIOLOGIE, MODELISATION** **http://e2m2.universite-lyon.fr** Insa : H. CHARLES	Mme Gudrun BORNETTE CNRS UMR 5023 LEHNA Université Claude Bernard Lyon 1 Bât Forel 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43.12.94 e2m2@biomserv.univ-lyon1.fr
EDISS	**INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTE** **http://ww2.ibcp.fr/ediss** Sec : Safia AIT CHALAL Insa : M. LAGARDE	M. Didier REVEL Hôpital Louis Pradel Bâtiment Central 28 Avenue Doyen Lépine 69677 BRON Tél : 04.72.68 49 09 Fax :04 72 35 49 16 Didier.revel@creatis.uni-lyon1.fr
INFOMATHS	**INFORMATIQUE ET MATHEMATIQUES** http://infomaths.univ-lyon1.fr	M. Johannes KELLENDONK Université Claude Bernard Lyon 1 INFOMATHS Bâtiment Braconnier 43 bd du 11 novembre 1918 69622 VILLEURBANNE Cedex Tél : 04.72. 44.82.94 Fax 04 72 43 16 87 infomaths@univ-lyon1.fr
Matériaux	**MATERIAUX DE LYON** Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry Ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIERE INSA de Lyon MATEIS Bâtiment Saint Exupéry 7 avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cédex Tél : 04.72.43 83 18 Fax 04 72 43 85 28 Jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	**MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL, ACOUSTIQUE** Secrétariat : M. LABOUNE PM : 71.70 –Fax : 87.12 Bat. Saint Exupéry mega@insa-lyon.fr	M. Philippe BOISSE INSA de Lyon Laboratoire LAMCOS Bâtiment Jacquard 25 bis avenue Jean Capelle 69621 VILLEURBANNE Cedex Tél :04.72.43.71.70 Fax : 04 72 43 72 37 Philippe.boisse@insa-lyon.fr
ScSo	**ScSo*** M. OBADIA Lionel Sec : Viviane POLSINELLI Insa : J.Y. TOUSSAINT	M. OBADIA Lionel Université Lyon 2 86 rue Pasteur 69365 LYON Cedex 07 Tél : 04.78.69.72.76 Fax : 04.37.28.04.48 Lionel.Obadia@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Geographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherche entre l'équipe « Matériaux » du Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE) de l'Institut Nationale des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon) avec le Centre de Recherche de la Société Kernéos.

Je tiens d'abord à exprimer ma reconnaissance à mon directeur de thèse Monsieur Jean AMBROISE pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche au laboratoire LGCIE, pour sa présence, son enthousiasme, sa patience et ses conseils indispensables .

Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements :

à Monsieur Jean-François GOERGIN, Maître de conférences à l'INSA de Lyon, pour avoir suivi et aiguillé mes travaux, puis pour ne pas avoir cessé de m'encourager, même dans les plus durs moments ;

à Madame Ginette ARLIGUIE, Professeur à l'INSA de Toulouse, et Monsieur Eric GARCIA-DIAZ, Professeur à l'Ecole de Mines d'Alès, dont les jugements en qualité de rapporteurs ont été des plus profitables ;

à Monsieur Ali LIMAM, Professeur à l'INSA de Lyon, et Monsieur Pascal TAQUET, Chef de service du Centre de Recherche de la Société Kernéos, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'être examinateurs ;

à Monsieur Michel CHABANNET, Ingénieur d'études au laboratoire, pour sa disponibilité, sa patience, ses conseils et les nombres heures passées sur les caractérisations des matériaux : DRX, MEB...;

à Madame Marie MICHEL, Ingénieur de recherche au laboratoire et à Madame Tina LE BIHAN, Ingénieur d'études au laboratoire, pour de nombreuses discutions, leur bonne humeur et leur soutien inconditionnel ;

à Madame Christine BOYER, Secrétaire au laboratoire, qui est, pour moi, un « dépanneur administratif » ;

à Monsieur Victor SAO-VICENTE, Assistance d'ingénieur, pour sa bonne humeur, pour ses aides sans aucune condition non seulement dans le travail mais aussi dans la vie ;

J'aimerais enfin remercier ma chérie Thuy-Linh, pour sa patience, sa compréhension, sa disponibilité, qui a su me soutenir et m'encourager depuis de nombreuses années.

Résumé

Les sulfates de calcium sont des matériaux économiques et écologiques. Pourtant leur utilisation dans le domaine de la construction est assez limitée du fait de leur sensibilité à l'eau.

La capacité des ciments alumineux (CAC) à diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium ainsi que les mécanismes d'insensibilisation ont été étudiés. L'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium a été réalisée par ajout de faibles quantités de ciment alumineux ($\leq$ 30%). Quatre sulfates de calcium de nature différente : gypse, hémi-hydrate α et β, anhydrite synthétique ont été étudiés.

L'étude des mécanismes d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout du ciment Fondu, menée à différentes analyses de la microstructure : IR, DRX, ATD-TG, MEB, a mis en évidence deux approches : la formation de l'ettringite insoluble et la formation du gel d'AH_3 qui colle les grains de sulfate de calcium soluble.

La nature des phases cristallochimiques du ciment alumineux a des influences sur les caractéristiques mécaniques, la sensibilité à l'eau ainsi que la durabilité des mélanges [sulfate de calcium / CAC].

L'étude des mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC] offrent des perspectives intéressantes notamment concernant le développement des liants à faible empreinte CO_2.

Mots-clés :

Insensibilisation, gypse, hémi-hydrate, anhydrite, ciment alumineux, ettringite, mécanisme, laitier.

Abstract

Calcium sulphate materials are economical and ecological. But their use in the construction is quite limited because of their sensibility to water.

The capacity of aluminate cement (CAC) to decrease the water sensibility of calcium sulphate and the mechanisms of insensibilisation were investigated. Waterproofing of gypsum base materials was carried out by addition of small amounts of aluminate cement (≤ 30%). Different nature of calcium sulphates: gypsum, hemihydrate α and β, synthetic anhydrite was studied.

The study of mechanisms of insensibilisation to water of calcium sulphate by adding cement Fondu, with different analysis of microstructure: IR, DRX, ATD-TG, MEB, revealed two approaches: formation of ettringite insoluble and formation of gel AH_3 that stick soluble grains of calcium sulphate.

The nature of phases of aluminate cement has influences on the mechanical properties, sensibility to water and durability of mixtures [calcium sulphate / CAC].

The studies of mixtures [synthetic anhydrite / slag / CAC] offer interesting perspectives for the development of binders with low imprint CO_2.

Key-words :

Insensibilisation, gypsum, hemihydrate, anhydrite, aluminates cement, ettringite, mechanism, slag.

Sommaire

Sommaire **6**

Liste des figures **9**

Liste des tableaux **13**

Chapitre 1. Etudes bibliographiques

1.1. Introduction **17**

1.2. Connaissance générale sur les sulfates de calcium **17**

1.2.1. Les sulfates de calcium 17
1.2.2. Le gypse 19
1.2.3. Les hémi-hydrates α et β 20
1.2.4. Les anhydrites 24

1.3. Mécanisme de dégradation intrinsèque et mécanique des sulfates de calcium **29**

1.3.1. Dégradation physique - Dissolution des sulfates de calcium 29
1.3.2. Dégradation mécanique des sulfates de calcium 30

1.4. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium **36**

1.4.1. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par du ciment Portland 36
1.4.2. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par des additions 36
1.4.3. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par du ciment Portland et des additions 39
1.4.4. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par des liants ettringitiques 44

1.5. Conclusion **45**

Chapitre 2. Description des techniques expérimentales - Caractérisation des matières premières

2.1. Introduction **48**

2.2. Techniques expérimentales **48**

2.2.1. Les méthodes de caractérisation macroscopique 48
2.2.2. Les méthodes de caractérisation de la microstructure 57

2.3. Caractérisation des matières premières **66**

2.3.1. Caractéristiques physiques 66

2.4. Conclusion **77**

Chapitre 3. Evaluation du potentiel d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu

3.1. Introduction **80**

3.2. Mélanges [70-80%] Sulfates de calcium – [30-20%] Fondu **81**

3.2.1. Résistances mécaniques à 28 jours 81

3.2.2. Porosité et distribution poreuse 83
3.2.3. Dégradation physique – Dissolution des sulfates 89
3.2.4. Dégradation des résistances mécaniques 91
3.2.5. Conclusion 96

3.3. Mélanges [90-95%] Sulfates de calcium – [10-5%] Fondu 98
3.3.1. Résistances mécaniques à 28 jours 98
3.3.2. Porosité et distribution poreuse 99
3.3.3. Dégradation physique – Dissolution des sulfates 102
3.3.4. Endommagement des résistances 103
3.3.5. Conclusion 105

3.4. Conclusion 105

Chapitre 4. Mécanisme d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu

4.1. Introduction 108

4.2. Microstructure des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 108
4.2.1. Infrarouge 109
4.2.2. DRX 109
4.2.3. ATD-TG 110
4.2.4. MEB 111
4.2.5. Conclusion 112

4.3. Apport du ciment Fondu sur le comportement de l'hémi-hydrate β 113
4.3.1. Comportements dans l'eau des mortiers 113
4.3.2. Résistance à la lixiviation sur pâte pure 114

4.4. Cycles de saturation-désaturation 116
4.4.1. Protocole des cycles de saturation-désaturation 116
4.4.2. Variation de masse des échantillons 117
4.4.3. Variation des caractéristiques mécaniques 121

4.5. Conclusion 126

Chapitre 5. Influence du type de ciment alumineux sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium

5.1. Introduction 129

5.2. Influence de la finesse du ciment Fondu 129
5.2.1. Microstructure des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] 130
5.2.2. Evaluation de l'insensibilisation à l'eau 134
5.2.3. Conclusion 139

5.3. Influence de la nature des phases cristallochimiques 140
5.3.1. Microstructure des mélanges [sulfate de calcium / CAC] 141
5.3.2. Evaluation de l'insensibilisation à l'eau 146

5.4. Conclusion 160

Chapitre 6. Apport du laitier sur les mélanges [Anhydrite synthétique / ciment alumineux]

6.1. Introduction **164**

6.2. Synthèse bibliographique **164**

6.2.1. Activation des laitiers vitrifiés 165
6.2.2. Evaluation de l'hydraulicité 166
6.2.3. Caractérisation de laitier 167
6.2.4. Conclusion 169

6.3. Microstructure des mélanges [anhydrite/laitier/CAC] **170**

6.3.1. Influence du laitier sur la microstructure 170
6.3.2. Evaluation de l'hydraulicité du laitier 173
6.3.3. Mesure de pH 174
6.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 175

6.4. Influence de laitier sur les caractéristiques mécaniques à 28 jours **177**

6.5. Influence de laitier à la porosité et à la distribution poreuse **178**

6.5.1. Porosité – analyse globale 178
6.5.2. Distribution poreuse 178

6.6. Influence du laitier sur les variations dimensionnelles **179**

6.7. Influence du laitier à la dégradation en surface **180**

6.8. Influence de laitier à l'endommagement des résistances **181**

6.9. Conclusion **182**

Conclusion générale et per **184**

Références bibliographiques **188**

Liste des figures

Figure 1.1. Hydratation et déshydratation dans le système $CaO-SO_3-H_2O$ (**Odler I.,** 2000) 18
Figure 1.2. Structure cristalline du gypse (**Chunfang Fan et Henry Teng H.**, 2007) 19
Figure 1.3. Faciès cristallins de quelques gypses naturels cristallisés 20
Figure 1.4. Images du MEB des hémi-hydrates (**Singh N.B., Middendorf B.**, 2007) 20
Figure 1.5. Projection de la structure cristalline du gypse selon la direction (001) 22
Figure 1.6. Morphologie classique d'un cristal de gypse, avec les faces apparentes 22
Figure 1.7. Faciès cristallographique du gypse en présence d'adjuvants 24
Figure 1.8. Structure cristalline de l'anhydrite orthorhombique (**Murat M**., 1977) 25
Figure 1.9. Aspect de la surface d'un grain polycristallin (**Murat M**., 1977) 25
Figure 1.10. Mécanisme d'hydratation de l'anhydrite (**Sievert T. et al.** ,2005) 26
Figure 1.11. Syngénite [1] sur la surface des grains de l'anhydrite 28
Figure 1.12. Observation au MEB de l'hydratation de l'anhydrite à 10 jours (**Singh N.B**., 2005) 28
Figure 1.13. Degré d'hydratation de l'anhydrite 28
Figure 1.14. Solubilité des différentes phases du sulfate de calcium en fonction de la température (**Murat M.**, 1977) 29
Figure 1.15. Contact entre deux cristaux de gypse à différentes échéances du séchage du plâtre hydraté (**Chappuis J**., 1999) 31
Figure 1.16. Points d'ancrages mécaniques entre les cristaux de gypse 31
Figure 1.17. Interaction entre cristaux de gypse 32
Figure 1.18. Diminution du module de Young selon l'humidité relative (**Badens E.**, 1998) 33
Figure 1.19. Comportement mécanique des plâtres hydratés en présence de l'humidité 33
Figure 1.20. Friction interne - Contrainte selon l'humidité relative (**Reynaud P.** 2006) 34
Figure 1.21. Relation entre la force de contact et l'humidité relative (**Finot**, 1997) 35
Figure 1.22. Résistance en compression du mélange [gypse / laitier] 37
Figure 1.23. Résistance en compression des mélanges fluorogypse / laitier / métakaolin conservés dans l'eau (**Fraire-Luna P.E. et al.**, 2006) 38
Figure 1.24. Observation au MEB de l'hydratation des mélanges à base de fluorogypse à 120 jours 38
Figure 1.25. Résistances à l'état sec et humide des mélanges [gypse / ciment] 42
Figure 1.26. Résistance en compression des mélanges [plâtre β / clinker sulfoalumineux] 44
Figure 1.27. Solubilité des mélanges [plâtre β / clinker sulfoalumineux] 44

Figure 2.1. Démarche de caractérisation macroscopique 49
Figure 2.2. Distribution des pores du mortier 100% hémi-hydrate β 52
Figure 2.3. Courbes d'hystérésis typiques 52
Figure 2.4. Essai d'immersion des éprouvettes dans l'eau 54
Figure 2.5. Essai d'immersion des éprouvettes 100% hémi-hydrate β 54
Figure 2.6. Processus des essais de vieillissement accéléré 55
Figure 2.7. Résultats de vieillissement accéléré de l'hémi-hydrate β 56
Figure 2.8. Démarche des essais de vieillissement naturel 57
Figure 2.9. Résistances mécaniques et photos de mortier 100% plâtre après 1 an de vieillissement 57
Figure 2.10. Démarche de caractérisation de la microstructure 58
Figure 2.11. Spectres infrarouges de l'hémi-hydrate β, du gypse et de l'hémi-hydrate β hydraté 60
Figure 2.12. Diffractogrammes de l'hémi-hydrate β, du gypse et de l'hémi-hydrate β hydraté 61
Figure 2.13. ATD-TG de l'hémi-hydrate β, du gypse et de l'hémi-hydrate β hydraté 63
Figure 2.14. Observation au MEB de l'hémi-hydrate β hydraté à 28 jours 63
Figure 2.15. Protocole de l'essai de lixiviation 64
Figure 2.16. Résultat de l'essai de lixiviation du mélange 100% hémi-hydrate β 65
Figure 2.17. Analyse granulométrique des sulfates de calcium 67
Figure 2.18. Analyse granulométrique du ciment Fondu et Fondu broyé 68
Figure 2.19. Analyse granulométrique des ciments alumineux 69
Figure 2.20. Teneur des oxydes CaO et SO_3 mesurés et théoriques 70
Figure 2.21. Spectres infrarouges des sulfates de calcium 71
Figure 2.22. Diffraction des Rayons X des sulfates de calcium 72
Figure 2.23. Analyse thermique différentielle des sulfates de calcium 73
Figure 2.24. Observation au MEB des échantillons de sulfate de calcium 74
Figure 2.25. Spectres infrarouges des ciments alumineux 75
Figure 2.26. Diffraction des Rayons X des ciments alumineux 76
Figure 2.27. Observation globale au MEB des échantillons de ciment alumineux 77
Figure 2.28. Observation des grains au MEB des échantillons de ciment alumineux 77

Figure 3.1. Résistances mécaniques à 28 jours des mortiers sulfates de calcium-Fondu 82
Figure 3.2. Corrélation Rc – Rt 82
Figure 3.3. Porosité et diamètre moyen des pores des mélanges [sulfates de calcium-Fondu] 83
Figure 3.4. Corrélation Rc - Porosité totale 83
Figure 3.5. Distribution poreuse des mortiers [sulfate de calcium / ciment Fondu] à 28 jours 84
Figure 3.6. Proportion des familles des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] 85
Figure 3.7. Influence du taux de gâchage sur la distribution poreuse du mélange [plâtre β / Fondu] 86
Figure 3.8. Corrélation entre la proportion de microporosité et la t eneur en volume d'AH_3 87
Figure 3.9. Courbes d'hystérésis des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] 88
Figure 3.10. Evolution de la connectivité des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] 89
Figure 3.11. Dégradation par dissolution des éprouvettes des mélanges [sulfate de calcium/Fondu] 90
Figure 3.12. Résistance en compression après le vieillissement accéléré 91
Figure 3.13. Résistance en compression après 1 an de conservation à 20°C-50%HR 92
Figure 3.14. Comparaison clinker sulfoalumineux – ciment Fondu 93
Figure 3.15. Résistance en compression après 1 an sous intempéries 93
Figure 3.16. Distribution poreuse et observation au MEB des mortiers [gypse / Fondu] 94
Figure 3.17. Distribution poreuse et observation au MEB des mortiers [hémi-hydrate β / Fondu] 95
Figure 3.18. Distribution poreuse et observation au MEB des mortiers [anhydrite / Fondu] 95
Figure 3.19. Analyse des éléments au MEB 96
Figure 3.20. Infrarouge des mélanges [anhydrite / Fondu] à 28 jours et à 1 an 96
Figure 3.21. Influence du dosage en Fondu sur la quantité des hydrates formés 98
Figure 3.22. Résistances mécaniques des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] à 28 jours 99
Figure 3.23. Porosité et diamètre moyen des pores des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] 99
Figure 3.24. Distribution poreuse des mortiers [hémi-hydrates / Fondu] à 28 jours 100
Figure 3.25. Distribution poreuse des mélanges [plâtre β / Fondu] E/L = 0.5 101
Figure 3.26. Proportion des familles des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] 101
Figure 3.27. Corrélation Microporosité - Fondu 101
Figure 3.28. Courbes d'hystérésis des mélanges [hémi-hydrate / Fondu] 102
Figure 3.29. Evolution de la connectivité des pores des mélanges [hémi-hydrate / Fondu] en fonction du dosage en ciment Fondu 102
Figure 3.30. Absorption d'eau des éprouvettes des mélanges hémi-hydrates/Fondu 103
Figure 3.31. Evolution du taux de dégradation en fonction du dosage en Fondu 103
Figure 3.32. Endommagement des résistances des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] 104
Figure 3.33. Résistances en compression des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] après 1 an de vieillissement 104

Figure 4.1. Infrarouge des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours 109
Figure 4.2. DRX des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours 109
Figure 4.3. ATD-TG des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours 110
Figure 4.4. Observation au MEB des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours – G = 625 111
Figure 4.5. Observation au MEB des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours – G = 2500 111
Figure 4.6. Analyse des phases hydrates des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 112
Figure 4.7. Dégradation par dissolution des mélanges à base d'hémi-hydrate β 113
Figure 4.8. Résistances mécaniques des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 114
Figure 4.9. Essai de lixiviation des mélanges à base d'hémi-hydrate β 114
Figure 4.10. Teneur de sulfate de calcium dissout au cours de l'essai de lixiviation 115
Figure 4.11. Protocole des cycles de saturation-désaturation 116
Figure 4.12. Variation de masse des microéprouvettes 117
Figure 4.13. Calcul la teneur des phases dans le mélange 80/20 117
Figure 4.14. Variation de masse des microéprouvettes 100% plâtre β 118
Figure 4.15. Variation de masse des microéprouvettes [95% plâtre β / 5%Fondu] 118
Figure 4.16. Variation de masse des microéprouvettes [80% plâtre β / 20%Fondu] 118
Figure 4.17. Variation de masse des microéprouvettes des mélanges à base d'hémi-hydrate β 118
Figure 4.18. Reprise en eau des éprouvettes 119
Figure 4.19. Distribution poreuse des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 120
Figure 4.20. Courbes d'hystérésis des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 120
Figure 4.21. Distribution poreuse des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] après les séchages 120
Figure 4.22. Niveau de connexion des pores des mélanges [HH-β / Fondu] après séchage 121
Figure 4.23. Courbes ATD-TG des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] après 1ère et 3ème désaturation 121
Figure 4.24. Relation entre la contrainte et la déformation des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 122
Figure 4.25. Modules d'élasticité des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 122

Figure 4.26. Influence de l'état de saturation sur les modules des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] 123
Figure 4.27. Module d'élasticité des mélanges [HH-β / Fondu] 123
Figure 4.28. Observation au MEB des mélanges [HH-β / Fondu] 124
Figure 4.29. Influence de l'état de saturation sur les modules des mélanges [HH-β / Fondu] 124
Figure 4.30. Module d'élasticité des mélanges [HH-β / Fondu] après les séchages 125
Figure 4.31. Observation au MEB des mélanges [HH-β / Fondu] 125

Figure 5.1. Evolution de la conductivité du Fondu et du Fondu broyé au cours du temps 129
Figure 5.2. Evolution de la conductivité des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] au cours du temps 130
Figure 5.3. Infrarouge des mélanges [HH-β / Fondu] à 28 jours 131
Figure 5.4. Infrarouge des mélanges [AS / Fondu] à 28 jours 132
Figure 5.5. DRX [HH-β / Fondu] 132
Figure 5.6. DRX [AS / Fondu] 132
Figure 5.7. ATD – TG des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours 133
Figure 5.8. Observation au MEB des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours 134
Figure 5.9. Résistances mécaniques des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours 135
Figure 5.10. Porosité totale des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] 135
Figure 5.11. Distribution poreuse des mélanges [sulfates de calcium/Fondu] à 28 jours 136
Figure 5.12. Courbes d'hystérésis des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours 136
Figure 5.13. Variation dimensionnelle des mélanges [sulfates de calcium/Fondu] 137
Figure 5.14. Absorption d'eau des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] 137
Figure 5.15. Résistance en compression après vieillissement accéléré 138
Figure 5.16. Résistance en compression après 1 an aux intempéries 138
Figure 5.17. Infrarouge des mélanges [HH-β / CAC] à 28 jours 141
Figure 5.18. Infrarouge des mélanges [AS / CAC] à 28 jours 142
Figure 5.19. DRX des mélanges [sulfate de calcium / CAC] à 28 jours 142
Figure 5.20. Relation Nombre de coups DRX et Quantité d'ettringite théorique 143
Figure 5.21. ATD – TG des mélanges [HH-β / CAC] à 28 jours 144
Figure 5.22. ATD – TG des mélanges [AS / CAC] à 28 jours 144
Figure 5.23. Relation de la quantité d'eau liée calculée et celle mesurée en TG 145
Figure 5.24. Résistances mécaniques à 28 jours des mélanges [sulfate de calcium /CAC] 146
Figure 5.25. Relation Quantité d'ettringite - Rc 146
Figure 5.26. Rapport Rc / Rt 146
Figure 5.27. Porosité totale des mélanges [sulfate de calcium / CAC] 147
Figure 5.28. Distribution poreuse des mortiers [HH-β / CAC] à 28 jours 148
Figure 5.29. Distribution poreuse des mortiers [AS – CAC] à 28 jours 148
Figure 5.30. Distribution poreuse des mortiers [sulfate de calcium / CAC] 149
Figure 5.31. Corrélation Microporosité – quantité d'AH_3 149
Figure 5.32. Courbes d'hystérésis des mélanges [HH-β / CAC] à 28 jours 150
Figure 5.33. Courbes d'hystérésis des mélanges [Anhydrite / CAC] à 28 jours 150
Figure 5.34. Connexion des pores S/So des mélanges [sulfate de calcium / CAC] 150
Figure 5.35. Schéma de variation dimensionnelle des mélanges [sulfates de calcium / CAC] 151
Figure 5.36. Variation dimensionnelle des mélanges [sulfates de calcium / CAC] 151
Figure 5.37. Corrélation Gonflement - $C_{12}A_7$ 152
Figure 5.38. Photos des éprouvettes [AS / CAC] après 28 jours d'immersion 152
Figure 5.39. Evolution des phases anhydres des mélanges [AS / CAC] au cours du temps 153
Figure 5.40. Evolution de l'ettringite des mélanges [AS / CAC] au cours du temps 154
Figure 5.41. Evolution de la morphologie de l'ettringite avant et après 3 jours d'immersion 154
Figure 5.42. Absorption d'eau des mélanges [sulfate de calcium / CAC] 155
Figure 5.43. Résistances des mélanges [HH-β / CAC] après vieillissement accéléré 156
Figure 5.44. Résistances des mélanges [AS / CAC] après vieillissement accéléré 156
Figure 5.45. Rapport des résistances en compression et en traction Rc / Rt 157
Figure 5.46. Résistances mécanique des mortiers [HH- β / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries 158
Figure 5.47. Observation au MEB des mortiers [HH-β / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries 158
Figure 5.48. Etat de surface des mortiers [HH-β / CAC] après 1 an aux intempéries 158
Figure 5.49. Résistances mécanique des mortiers [AS / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries 159
Figure 5.50. Rapport Rc / Rt des mortiers [AS / CAC] 159
Figure 5.51. Etat de surface des mortiers [AS / CAC] après 1 an aux intempéries 159
Figure 5.52. Observation au MEB des mortiers [AS / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries 160

Figure 6.1. Diagramme ATD du laitier Ecocem 167
Figure 6.2. Analyse granulométrique du laitier et de l'anhydrite synthétique 168
Figure 6.3. DRX du laitier Ecocem 169
Figure 6.4. Diagramme ATD du laitier Ecocem 169
Figure 6.5. Infrarouge des mélanges [AS / Fondu] sans et avec laitier à 28 jours 170
Figure 6.6. Infrarouge des mélanges [AS / TW] sans et avec laitier à 28 jours 171
Figure 6.7. Infrarouge des mélanges [AS / CAC-4] sans et avec laitier à 28 jours 171
Figure 6.8. DRX des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier à 28 jours 171
Figure 6.9. ATD - TG des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier à 28 jours 172
Figure 6.10. ATD – TG des mélanges [Anhydrite synthétique / Laitier / CAC] 173
Figure 6.11. Consommation de laitier en fonction de temps des mélanges [AS / Laitier / CAC] 173
Figure 6.12. Protocole de mesure de pH sur pâte pure 174
Figure 6.13. Mesure de pH des mélanges [anhydrite / laitier / CAC] 175
Figure 6.14. DRX des mélanges [AS / laitier / CAC] à court terme 175
Figure 6.15. Image de MEB des mélanges [anhydrite – laitier – CAC] à G = 2500 176
Figure 6.16. Etat de surface des grains de laitier du mélange [anhydrite / laitier / CAC] 176
Figure 6.17. Résistance en compression des mélanges [anhydrite / CAC] sans et avec laitier 177
Figure 6.18. Porosité totale des mélanges [anhydrite / CAC] sans et avec laitier 178
Figure 6.19. Distribution poreuse des mélanges [anhydrite / Fondu] sans et avec laitier 178
Figure 6.20. Distribution poreuse des mélanges [anhydrite / Ternal White] sans et avec laitier 179
Figure 6.21. Distribution poreuse des mélanges [anhydrite / CAC-4] sans et avec laitier 179
Figure 6.22. Influence de laitier sur la variation dimensionnelle des mélanges [anhydrite / Fondu] et [anhydrite / CAC-4] 180
Figure 6.23. Influence de laitier sur la variation dimensionnelle des mélanges [anhydrite / TW] 180
Figure 6.24. Influence de laitier sur la dégradation en surface des mélanges [anhydrite / Fondu] et [anhydrite / CAC-4] 181
Figure 6.25. Influence de laitier sur la dégradation en surface des mélanges [anhydrite / Ternal White] 181
Figure 6.26. Influence de laitier sur l'endommagement des résistances des mélanges [anhydrite / laitier/ CAC] 182
Figure 6.27. Corrélation Consommation de laitier – Résistance en compression 182

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Phases du système CaO – SO_3 – H_2O (**Odler I.,** 2000)..... 18
Tableau 1.2. Energies de cohésion des faces du cristal de gypse..... 23
Tableau 1.3. Solubilité des sulfates de calcium à 20°C (g/l)..... 30
Tableau 1.4. Influence de l'humidité sur la résistance en compression du plâtre hydraté..... 32
Tableau 1.5. Caractéristiques mécaniques du mélange 50% anhydrite / 50 % laitier..... 37
Tableau 1.6. Résultats obtenus sur les mélanges contenant 75% Plâtre β (**Odler et Balzer.**, 1992)..... 39
Tableau 1.7. Comparaison des résistances à l'état sec et humide des mélanges [gypse / ciment / pouzzolane naturel] (**Colak**, 2001)..... 41
Tableau 1.8. Dosage des mélanges [gypse / ciment Portland / chaux / laitier]..... 41
Tableau 1.9. Recherches sur les mélanges à base de sulfate de calcium..... 43

Tableau 2.1. Composition des mortiers (en g)..... 49
Tableau 2.2. Compositions des liants [sulfate de calcium / CAC] (en g)..... 49
Tableau 2.3. Echéances de temps de mesure des résistances mécaniques..... 50
Tableau 2.4. Identification des principales phases anhydres et des hydrates par IRTF..... 60
Tableau 2.5. Principales raies caractéristiques des phases identifiées par DRX..... 61
Tableau 2.6. Températures de décomposition des produits de l'hydratation du ciment (tiré de **Michel M.** (2009) et de **Murat M.** (1982))..... 62
Tableau 2.7. Phases cristallochimiques principales des ciments alumineux..... 66
Tableau 2.8. Caractéristiques physiques des sulfates de calcium..... 67
Tableau 2.9. Caractéristiques physiques des ciments alumineux..... 68
Tableau 2.10. Analyse chimique des sulfates de calcium..... 70
Tableau 2.11. Données infrarouge pour les sulfates de calcium..... 71
Tableau 2.12. Bandes d'absorption infrarouge des sulfates de calcium..... 72
Tableau 2.13. Analyse chimique des ciments alumineux..... 74
Tableau 2.14. Bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Al-O des ciments alumineux..... 75
Tableau 2.15. Phases cristallochimiques principales des ciments alumineux en DRX..... 76

Tableau 3.1. Quantité et volume des hydrates formés..... 87
Tableau 3.2. Quantité des oxydes dans les sulfates de calcium..... 96

Tableau 4.1. Quantité d'eau chimiquement liée des mélanges hydratés [hémi-hydrate β / Fondu] (%)..... 110
Tableau 4.2. Quantité des oxydes dans les sulfates de calcium..... 112
Tableau 4.3. Quantité des hydrates formés des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]..... 112

Tableau 5.1. Quantité des hydrates après l'hydratation complète des mélanges [sulfate de calcium/CAC] (en %) 140
Tableau 5.2. Quantité d'eau chimiquement liée des mélanges hydratés des mélanges [sulfate de calcium / CAC] (%) 144
Tableau 5.3. Quantité des hydrates formés des mélanges [sulfate de calcium/CAC] (en%)..... 145

Tableau 6.1. Caractéristiques physiques du laitier ECOCEM et de l'anhydrite synthétique..... 167
Tableau 6.2. Analyse chimique du laitier..... 168
Tableau 6.3. Quantité d'eau liée des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier à 28 jours..... 172
Tableau 6.4. Composition de pâte pure pour la mesure du pH..... 174

Introduction générale

La sensibilité à l'eau des matériaux à base de sulfate de calcium est connue depuis longtemps. En atmosphère humide, des éléments de plâtre peuvent se voiler sous l'action de leur propre poids car une faible reprise en eau de 3% en masse peut provoquer une chute de résistance en compression de 50% (**Andrews H.**, 1946).

La faible résistance à l'eau des sulfates de calcium limite les applications de ces matériaux à des éléments décoratifs ou des enduits d'intérieur malgré leurs points forts par rapport aux autres matériaux de construction : bonne résistance au feu, faible émission de CO_2 et faible coût de revient pour la production.

C'est pourquoi, depuis les années 90, des études ont été réalisées pour diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium (**Ostrowski**, 1992 ; **Odler I. et Balzer M.**, 1992 ; **Bentur A. et al.**, 1994 ; **Kovler K.**, 1998). Ces études ont consisté à ajouter aux sulfates de calcium soit du ciment Portland seul, soit des additions seules comme : les fumées de silice, les cendres volantes ou le laitier de haut fourneau ou une combinaison ciment - additions.

Une étude récente, réalisée par **Kuryatnyk T.** en 2007, a mis en évidence la capacité d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par les liants ettringitiques. D'après **Kuryatnyk**, l'hydratation des mélanges sulfate de calcium avec du clinker sulfoalumineux qui conduit à la formation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium permet d'améliorer la résistance à l'eau des sulfates de calcium.

En continuité de la thèse de **Kuryatnyk**, dont l'objectif était d'améliorer la résistance à l'eau des sulfates de calcium par ajout de clinker sulfoalumineux, l'objectif de notre travail de recherche est tout d'abord d'évaluer l'insensibilisation des sulfates de calcium par des liants ettringitiques en remplaçant le clinker de ciment sulfoalumineux par des ciments alumineux (CAC). Les ciments alumineux, comme le sulfoalumineux, peuvent réagir avec le sulfate de calcium pour former de l'ettringite et de l'hydroxyde d'aluminium.

Par rapport à la thèse de **Kuryatnyk** qui a étudié des mélanges contenant 30%, 50% et 70% de clinker de ciment sulfoalumineux, nous étudions seulement les mélanges à haute teneur en sulfate de calcium qui ne contiennent que 5% à 30% de ciment alumineux.

De plus, la recherche ne s'arrête pas au problème de l'insensibilisation des sulfates de calcium. Le deuxième objectif de la thèse est d'étudier des mécanismes mis en jeu pour insensibiliser à l'eau les mélanges [sulfate de calcium / CAC] à haute teneur en sulfate de calcium.

Pour répondre à ces deux objectifs, notre travail de recherche se décompose en six chapitres.

Le premier chapitre, *Etude bibliographique*, fait une synthèse des connaissances générales sur les différents sulfates de calcium : le gypse, les hémi-hydrates et l'anhydrite ainsi que sur les mécanismes de dégradation des sulfates de calcium hydratés. Il traite également des investigations déjà menées sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium.

La démarche de la recherche, les techniques expérimentales pour évaluer la sensibilité à l'eau et la caractérisation des matières premières utilisées sont exposées dans **le deuxième chapitre**, *Description des techniques expérimentales et caractérisation des matières premières*.

Le troisième chapitre, *Evaluation du potentiel d'insensibilisation des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu*, est consacré à une étude large pour évaluer l'action du ciment alumineux (ciment Fondu) sur les quatre familles de sulfate de calcium : le gypse, l'hémi-hydrate α et β, l'anhydrite synthétique. Quatre rapports en poids de sulfate de calcium sur ciment Fondu sont testés : 95/5 ; 90/10 ; 80/20 et 70/30.

Le chapitre 4, *Mécanismes d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu*, a pour but d'étudier les mécanismes d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment alumineux Fondu. Ce chapitre répond à la question qu'on se pose sur le deuxième objectif de la thèse : quels sont les mécanismes d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par du ciment Fondu ?

Le chapitre 5, *Influence du type de ciment alumineux sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium*, concerne une étude sur l'influence de la finesse et de la nature des phases cristallochimiques des ciments alumineux sur la sensibilité à l'eau des mélanges [sulfate de calcium / CAC]. Ces deux caractéristiques physiques et minéralogiques ont certainement des influences sur la microstructure des liants hydratés. Est-ce qu'elles améliorent ou dégradent la résistance à l'eau des mélanges [sulfates de calcium / CAC] ? C'est la question à laquelle nous devons répondre dans ce cinquième chapitre.

Le dernier chapitre, *Influence du laitier sur les mélanges [anhydrite synthétique / CAC]*, donne une perspective sur l'utilisation de laitier de haut fourneau dans le système [sulfate de calcium - CAC] en étudiant l'apport du laitier sur le comportement des mélanges [80% anhydrite / 20% CAC], en particulier la sensibilité à l'eau.

Chapitre 1. Etudes bibliographiques

1.1. Introduction

Les sulfates de calcium (le gypse, les hémi-hydrates et l'anhydrite) sont des matériaux économiques qui se trouvent en abondance dans la nature et dans les sous-produits industriels. Ils présentent par ailleurs deux propriétés intéressantes pour le domaine de la construction : une bonne isolation acoustique et une bonne isolation thermique.

Cependant leur utilisation est assez limitée à cause d'une forte solubilité qui conduit dans les conditions humides à des dissolutions et donc à la dégradation de ce type de matériau. Du point de vue du développement durable l'utilisation des sulfates de calcium constitue un enjeu important au regard de leur bilan carbone qui est réduit quasi exclusivement aux procédés d'exploitation et n'est pas impacté par le processus de fabrication.

Comme cela a déjà été dit en introduction générale, l'objectif de la thèse réside dans la capacité à insensibiliser à l'eau les matériaux à base de sulfate de calcium. Ce chapitre a donc pour objectif de faire le point sur les connaissances actuelles acquises sur les propriétés de ces matériaux et en particulier par rapport à leur comportement en milieu humide.

La première partie de ce chapitre concerne les connaissances générales sur les sulfates de calcium à savoir les phases chimiques des systèmes des sulfates de calcium, la structure cristalline du gypse, le processus d'hydratation des hémi-hydrates, la microstructure de l'hémi-hydrate hydraté et le mécanisme d'hydratation de l'anhydrite.

La deuxième partie du chapitre présente des travaux réalisés sur l'étude des mécanismes de dégradation des sulfates de calcium hydratés.

Enfin, la troisième partie fait un bilan des recherches développées dans le but de diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium.

1.2. Connaissance générale sur les sulfates de calcium

1.2.1. Les sulfates de calcium

Le sulfate de calcium existe sous trois formes : le di-hydrate ou gypse ($CaSO_4.2H_2O$), l'hémi-hydrate ou plâtre ($CaSO_4.1/2H_2O$) et l'anhydrite ($CaSO_4$). Les différentes caractéristiques de ces formes de sulfate de calcium sont présentées dans le *Tableau 1.1*. Le sulfate de calcium di-hydraté reste stable jusqu'à 45°C. A partir de cette température, le gypse commence à se convertir en hémi-hydrate (***Odler I.,*** *2000*).

Si le chauffage a lieu à l'air et sans humidité, c'est-à-dire dans des conditions «sèches», l'eau incorporée dans la matrice cristalline s'évapore très rapidement et conduit à la modification de la transformation de la structure cristalline. Le gypse se transforme alors en hémi-hydrate dont la structure cristalline est assez poreuse. En augmentant la température de traitement jusqu'à 300°C, on obtient l'anhydrite dont la structure est encore plus poreuse. Ces deux formes de sulfate de calcium sont respectivement appelées hémi-hydrate β et anhydrite - III β.

La cuisson du gypse dans les conditions « humides », c'est-à-dire en présence de vapeur, sous une pression de 1 bar et une température de 105 - 110°C (conditions d'autoclave), conduit à la formation d'une nouvelle forme d'hémi-hydrate dite « α ». L'hémi-hydrate α donne une

structure cristalline beaucoup moins poreuse. En chauffant l'hémi-hydrate α au de là de 220°C, on obtient l'anhydrite - III α.

La cuisson des anhydrites α et β à une température supérieure à 300°C conduit à leur transformation en anhydrite - II « anhydrite insoluble » qui se transforme en anhydrite – I si on augmente la température au de là de 1180°C.

*Tableau 1.1. Phases du système $CaO – SO_3 – H_2O$ (**Odler I.,** 2000)*

Degré d'hydratation	Désignation	Symbole	Forme cristalline	Stabilité thermodynamique
Anhydrite ($CaSO_4$)	Anhydrite obtenue à haute température	A-I	Cubique	> 1180°C
	Anhydrite insoluble	A-II	Rhombique	< 1180°C
	α-Anhydrite soluble	A-III α	Hexagonale	Métastable
	β-Anhydrite soluble	A-III β		
Hémi-hydrate ($CaSO_4$.1/2H2O)	α-Hémi-hydrate	α – HH	Orthorhombique	Métastable
	β-Hémi-hydrate	β – HH		
Di-hydrate ($CaSO_4$.2H2O)	Di-hydrate (gypse)	DH	Monoclinique	< 45°C

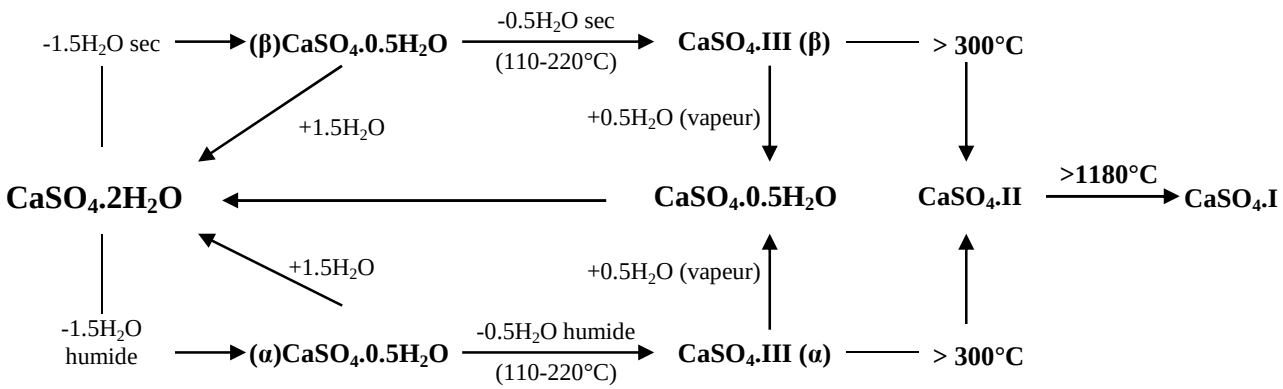


*Figure 1.1. Hydratation et déshydratation dans le système $CaO-SO_3-H_2O$ (**Odler I.,** 2000)*

Les réactions possibles d'hydratation et de la déshydratation dans le système CaO-SO3-H2O sont présentées sur la *Figure 1.1*.

A température ambiante, ou légèrement chauffés, l'hémi-hydrate et l'anhydrite réagissent avec l'eau et se convertissent en sulfate de calcium di-hydraté. L'anhydrite – III peut réagir aussi avec la vapeur d'eau en se transformant en hémi-hydrate qui à son tour peut se convertir rapidement en di-hydrate.

L'hydratation de l'hémi-hydrate et de l'anhydrite est une réaction de type «dissolution – cristallisation». Elle est liée au rapport Eau/Liant qui détermine les temps de prise et de durcissement. Le durcissement du matériau à base de sulfate de calcium est accompagné d'une expansion macroscopique produite par le développement des cristaux du gypse. La vitesse d'hydratation des phases de sulfate de calcium est différente : l'hémi-hydrate et l'anhydrite – III s'hydratent très rapidement, l'hydratation de l'anhydrite – II est très lente et il faut des

catalyseurs tels que la chaux, le sulfate de potassium pour l'activer et accélérer son hydratation (**Murat M.**, 1977, **El Hajjouji A.**, 1986).

1.2.2. Le gypse

Le gypse est un sulfate de calcium hydraté ($CaSO_4.2H_2O$) qui est très répandu dans la nature. C'est une roche sédimentaire, souvent associée à des marnes, dissoute à l'origine dans de l'eau de mer et qui se présente dans les dépôts d'évaporation.

Il peut également exister en tant que minéral secondaire dans les filons et fissures des roches les plus diverses, comme produit de l'action des eaux sulfatées sur les calcaires. Incolore ou parfois teinté par des impuretés, le gypse se présente, soit sous forme de cristaux avec des clivages caractéristiques, soit sous forme de masses saccharoïdes, fibreuses ou translucides.

Les applications commerciales du gypse sont nombreuses, mais la plus importante est la fabrication du plâtre.

1.2.2.1. Structure cristalline du gypse naturel

Le gypse cristallise dans le système monoclinique (**Murat M.**, 1977) (Figure 1.2) :

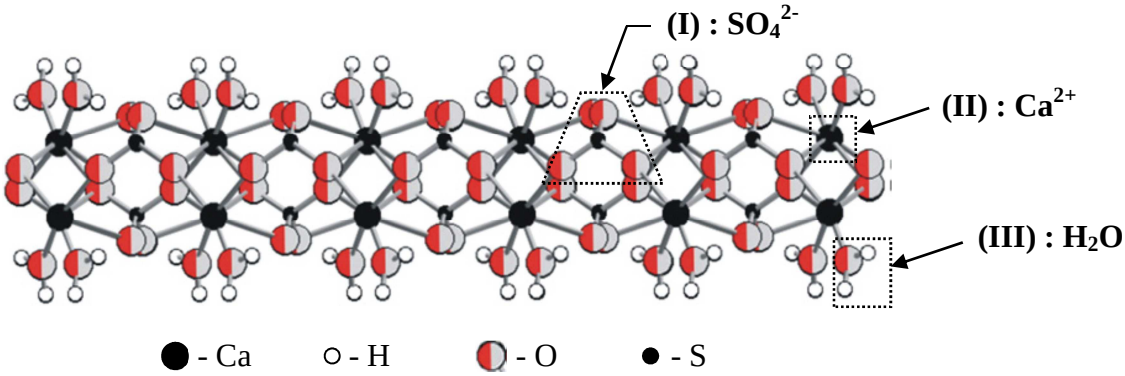


*Figure 1.2. Structure cristalline du gypse (**Chunfang Fan et Henry Teng H.**, 2007)*

Les éléments constituant la structure du gypse sont les suivants :

- Des ions SO_4^{2-} formant des tétraèdres dont l'atome central est le soufre et les sommets sont les atomes d'oxygène (I);
- Des atomes de calcium dont chaque atome est relié à huit atomes d'oxygène dont deux appartiennent à des molécules d'eau (II) ;
- Des molécules d'eau qui sont liées à deux atomes d'oxygène de deux tétraèdres SO_4^{2-} différents et à un atome de calcium (III).

1.2.2.2. Faciès cristallins des gypses cristallisés naturels

Lacroix (1962) a décrit trois types principaux de faciès cristallins (*Figure 1.3*). Les cristaux du premier type sont aplatis suivant g_1 (010) et présentent comme faces dominantes les faces m (110) et a_3 (211). Les cristaux sont souvent accolés suivant (110) (*Figure 1.3 : a, b, c*). Ceux du deuxième type sont caractérisés par les mêmes formes que le type précédent avec l'addition de clinodômes ou de pyramides arrondies. Ils sont parfois allongés suivant l'arrête a_3

(*Figure 1.3, d*). Les cristaux du troisième type ne possèdent pas les faces de la zone prismatique et sont constitués par des pyramides ou des hémi-orthodômes arrondis : la forme du cristal est celle d'une lentille pouvant représenter des formes régulièrement coniques ou des allongements suivant l'arrête a_3 (*Figure 1.3 : e, f, g*).

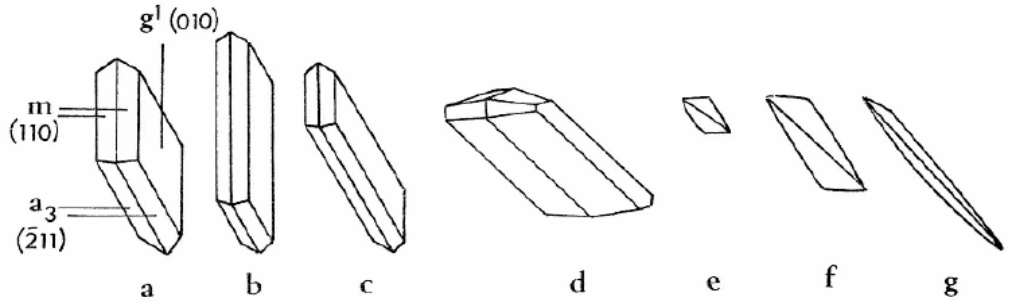


Figure 1.3. Faciès cristallins de quelques gypses naturels cristallisés

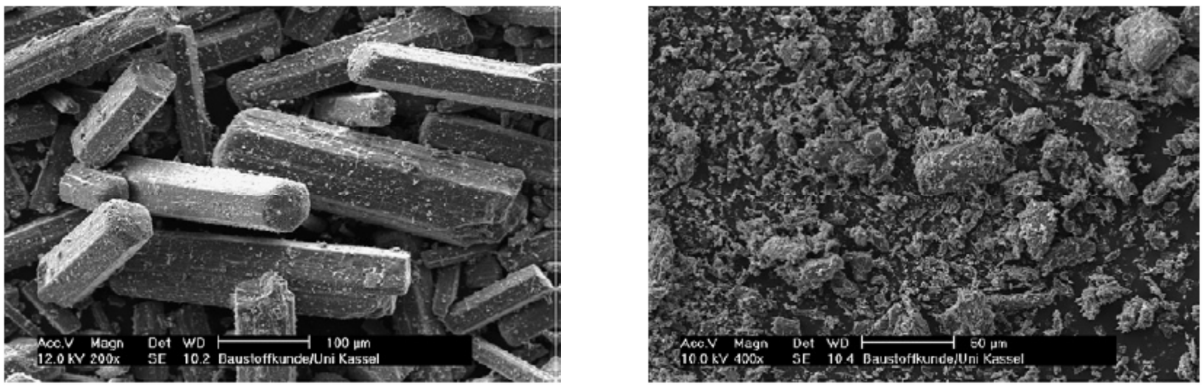
1.2.3. Les hémi-hydrates α et β

Les hémi-hydrates sont les produits issus de la déshydratation du sulfate de calcium di-hydraté. On distingue deux types d'hémi-hydrates : α et β suivant leur état de cristallisation, donc du processus et des conditions expérimentables de formation (**Foucault M.**, 1977).

L'hémi-hydrate β est préparé par voie sèche qui contribue à la formation d'une structure poreuse particulière comme indiquée au paragraphe 1.2.1 ainsi qu'à une surface spécifique importante du matériau.

L'hémi-hydrate α est fabriqué par voie humide dans les conditions d'autoclave (la pression est de 760 torr = 101.3 kPa, la température est de 120°C-140°C).

Les images obtenues à partir d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) montrent pour l'hémi-hydrate α des cristaux bien formés avec des bords très vifs (*Figure 1.4-a*) tandis que l'hémi-hydrate β contient des particules floconneuses avec de petits cristaux (*Figure 1.4-b*). A même consistance, la demande en eau de gâchage pour l'hémi-hydrate β est plus forte que celle de l'hémi-hydrate α.



(a) - Hémi-hydrate α **(b) - Hémi-hydrate β**

*Figure 1.4. Images du MEB des hémi-hydrates (**Singh N.B., Middendorf B.**, 2007)*

Les deux types d'hémi-hydrates diffèrent dans leur réactivité dans l'eau et dans la performance mécanique des produits hydratés. Les formes et l'arrangement des cristaux de

gypse, issus de l'hydratation des hémi-hydrates, dépendent de la nature de ces hémi-hydrates, des adjuvants utilisés et de la température d'hydratation (**Follner S. et al.**, 2002).

1.2.3.2. Hydratation des hémi-hydrates α et β

Mélangés à l'eau, les constituants du plâtre se réhydratent pour donner du sulfate de calcium hydraté (gypse), qui cristallise. C'est le phénomène de prise, au cours duquel se forme une pâte qui durcit progressivement au fur et à mesure du développement des cristaux de di-hydrate. De nombreux travaux sont consacrés à l'explication de ces phénomènes et deux théories ont été avancées : la théorie de la cristallisation et la théorie colloïdale. Aujourd'hui la plupart des chercheurs se sont ralliés à la théorie de la cristallisation développée par **Le Chatelier** en 1887.

Le Chatelier a distingué trois phases successives dans la prise des hémi-hydrates :

- une phase chimique d'hydratation : les constituants du plâtre au contact de l'eau se reforment en sulfate de calcium di-hydraté ;
- une phase physique de cristallisation : c'est la prise au cours de laquelle les cristaux de di-hydrate se forment en aiguilles parfaitement enchevêtrées ;
- une phase mécanique de durcissement : la dureté définitive dépend de la cohésion interne des cristaux et de leur adhérence mutuelle.

Cette théorie repose sur la différence de solubilité apparente entre l'hémi-hydrate de départ et le gypse final.

Un plâtre se dissout jusqu'à atteindre son équilibre de saturation (solubilité à 20°C : 10 g/l) dans son eau de gâchage. Cette solution se trouve être alors saturée en gypse qui est moins soluble que l'hémi-hydrate (solubilité à 20°C : 2,1 g/l). La cristallisation du gypse consomme des ions sulfates de calcium, déséquilibre alors la solution vis-à-vis de l'équilibre de dissolution-précipitation de l'hémi-hydrate qui se dissout à nouveau.

L'équation stœchiométrique de la réaction d'hydratation des hémi-hydrates est présentée comme suit :

$$CaSO_4.½\ H_2O_{(solide)} + 3/2H_2O_{(aq)} \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{(solide)} \qquad \textbf{Equation 1.1}$$

Cette transformation provient de deux mécanismes réactionnels successifs qui deviennent très rapidement simultanés (**Le Chatelier,** 1887). :

- La dissolution de l'hémi-hydrate (ΔH = -20.32 kJ/mol)

$$CaSO_4.½\ H_2O_{(solide)} \rightarrow Ca^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + ½\ H_2O_{(aq)} \qquad \textbf{Equation 1.2}$$

- La précipitation du gypse (ΔH = +1.04 kJ/mol)

$$Ca^{2+}{}_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(aq)} \rightarrow CaSO_4.2H_2O_{(solid)} \qquad \textbf{Equation 1.3}$$

1.2.3.3. Structure cristalline du gypse – hémi-hydrate hydraté

Le gypse présente une structure feuilletée en couches parallèles dans laquelle alternent une couche d'eau et deux couches de sulfate $CaSO_4$. Chaque couche de sulfate est constituée de chaînes : Ca-SO_4 - Ca-SO_4 (*Figure 1.5*).

Chaque molécule d'eau présente deux types de liaisons avec les couches de sulfate : d'une part une liaison avec son propre feuillet, d'autre part une liaison faible avec le feuillet adjacent **Amathieu** (1986).

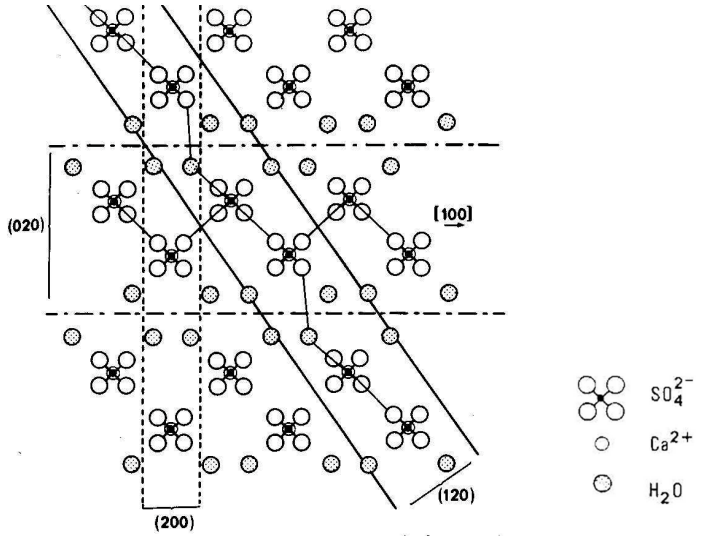


Figure 1.5. Projection de la structure cristalline du gypse selon la direction (001)

La morphologie et le faciès des cristaux dépendent de paramètres intrinsèques (liaisons entre atomes) et de paramètres externes relatifs au milieu de croissance (pH, sursaturation). Les faces les plus rencontrées dans le faciès sont celles dont la croissance est la plus lente. La théorie des PBC (Periodic Bond Chains) permet de déterminer les formes de croissance les plus probables à partir de la connaissance de la structure du cristal.

Le principe de cette théorie est de repérer les chaînes interrompues de liaisons fortes dans une direction cristallographique donnée. Cette étude a été menée dans le cas du gypse par **Simon et Bienfait** (1965). Ils ont ainsi montré que les faces (010), (120), (011) et (-111) possèdent deux chaînes de liaisons fortes. Elles vont croître plus lentement et auront une extension maximale dans le faciès final. La morphologie la plus courante des cristaux de gypse est une aiguille élancée, dont la plus grande dimension est orientée selon l'axe c (*Figure 1.6*).

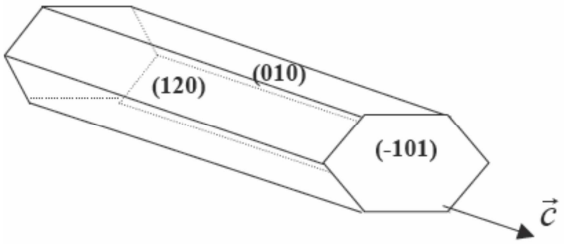


Figure 1.6. Morphologie classique d'un cristal de gypse, avec les faces apparentes

Les faces de type (010) possèdent en surface des molécules d'eau, celles de type (120) majoritairement des ions sulfates et celles de type (-101) des ions calcium, sulfates et des

molécules d'eau. A partir des liaisons s'exerçant entre les différents ions et de la structure cristallographique des faces, **Heijnen et Hartman** (1991) et **Bastidas et al.** (2008) ont calculé les énergies de cohésion des faces du cristal de gypse (*Tableau 1.2*). Ces énergies de cohésion représentent le travail à fournir pour séparer à l'infini deux plans du cristal.

Tableau 1.2. Energies de cohésion des faces du cristal de gypse

Face	Energies de cohésion (kJ/mol) ***(Heijnen et Hartman,*** *1991)*	Interfacial énergie (mN/m) ***(Bastidas et al.,*** *2008)*
(010)	76	1.6
(120)	292	6
(-111)	472	9.6

L'existence de l'inégalité importante entre les forces de liaison et en particulier l'existence de la liaison faible, explique la facilité de clivage suivant le plan parallèle aux couches et la forte anisotropie de dilatation. Ce phénomène sera détaillé dans le paragraphe **1.3**.

1.2.3.4. Paramètres modifiant l'hydratation

La température a une influence marquée sur l'hydratation suite à la variation de solubilité apparente de l'hémi-hydrate entre 0 et 100°C (voir *Figure 1.14*). Lorsque la température augmente, la sursaturation diminue, mais la mobilité des ions augmente. En mesurant la conductivité en cours de prise, **Amathieu** (1986) a montré que la cinétique d'hydratation est maximale à 35°C puis diminue pour de plus fortes températures. L'observation de microstructures de plâtres gâchés à 5°C, 20°C et 70°C laisse apparaître une différence très nette de la taille des cristaux : d'une moyenne de 10×1×1 μm^3 à 5°C, les cristaux passent à 55×10×5 μm^3 à 70°C. Cette augmentation de volume est bien corrélée à la diminution de la capacité de germination à haute température.

L'ajout de gypse broyé permet d'accélérer la prise des hémi-hydrates par deux mécanismes différents. Le premier mécanisme influence le taux de dissolution (a) de l'hémi-hydrate en induisant un « déséquilibre » entre la solubilité de l'hémi-hydrate et du gypse ; (b) du gypse en augmentant la solubilité sans abaisser celle de l'hémi-hydrate. Le deuxième mécanisme influe sur le taux de croissance des germes du gypse présents dans la solution qui dépend du nombre et de la quantité de surface des germes (**Gmouh et al.**, 2003). Le broyage de l'hémi-hydrate crée des défauts de surface qui augmentent la solubilité et favorisent la germination hétérogène du gypse. La cinétique de prise est donc accélérée et les cristaux sont de plus petite taille et par conséquent la résistance en compression peut être modifiée (**Baohong Guan et al.**, 2010).

Cependant, dans tous les cas présentés, le faciès des cristaux de gypse formé est le même : aiguilles assez élancées. Pour modifier la forme des cristaux, il est nécessaire d'utiliser des additifs. Ceux-ci peuvent agir de plusieurs manières sur la cristallisation : soit en modifiant la solubilité de l'hémi-hydrate ou du gypse, soit en s'adsorbant sur les faces du cristal de gypse. L'effet des différents additifs dépend notamment de leur encombrement stérique et de leur affinité avec les faces cristallines, entraînant une modification de la cinétique de croissance et une modification de la morphologie du cristal.

Industriellement, des accélérateurs et des retardateurs sont utilisés pour contrôler le temps de prise. Les accélérateurs augmentent la vitesse de dissolution de l'hémi-hydrate ou la vitesse de croissance du gypse sans trop influencer le faciès des cristaux. Les retardateurs peuvent former un complexe avec l'hémi-hydrate ralentissant sa dissolution, et se déposent sur les sites de croissance des cristaux de gypse (**Badens E. et al.**, 1999 ; **Brandt F. et Bosbach D.**, 2001 ; **Meille S.**, 2001 ; **Singh N.B. et Middendorf B.**, 2007).

La forme finale du cristal peut varier énormément, d'une aiguille élancée à des cristaux tabulaires ou cubiques. La *Figure 1.7* présente différents faciès du cristal de gypse obtenus avec des retardateurs de prise.

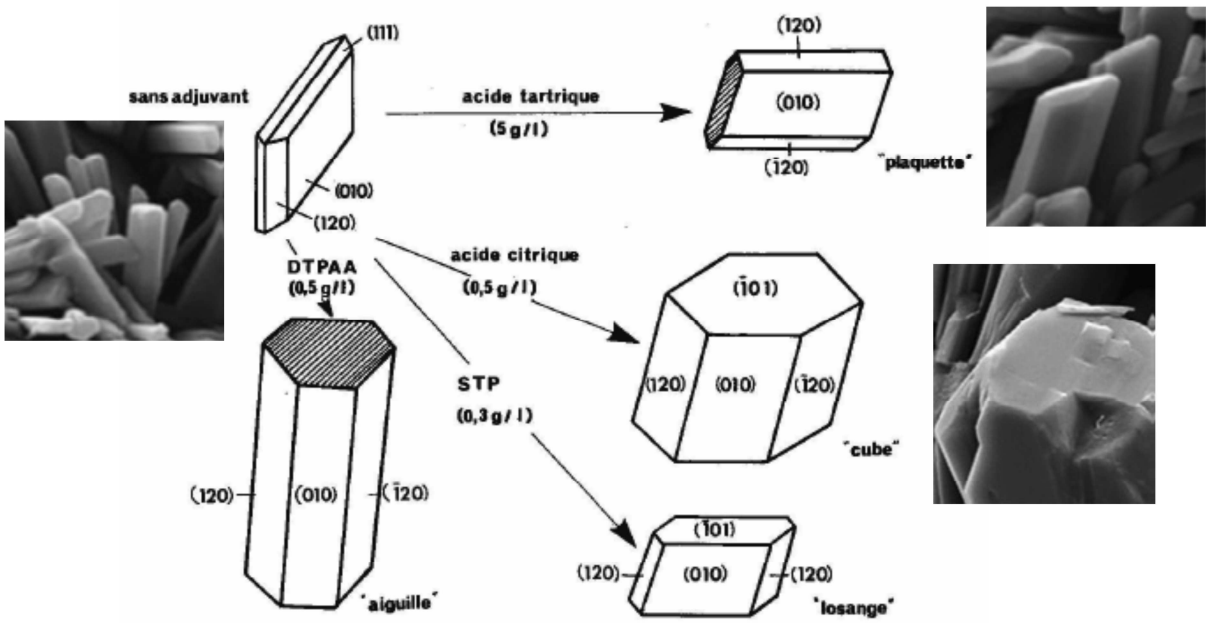


Figure 1.7. Faciès cristallographique du gypse en présence d'adjuvants
(**Meille S**., 2001 ; **Singh N.B. et Middendorf B.**, 2007)

1.2.4. Les anhydrites

Il existe deux formes d'anhydrite : l'anhydrite soluble (A-III) et l'anhydrite insoluble (A-II).

L'anhydrite soluble A-III β se forme dans les mêmes conditions (à l'air et sans humidité) que pour l'hémi-hydrate β mais à des températures plus élevées. Les liants à base d'anhydrite soluble sont très hygroscopiques et en absorbant rapidement de l'eau ou de la vapeur d'eau, ils se transforment en hémi-hydrate. L'hémi-hydrate formé réagit très vite avec l'eau pour produire du gypse.

Dans la structure cristalline de l'anhydrite soluble, on rencontre :

- des chaînes Ca – SO_4 – Ca
- des tétraèdres SO_4
- des canaux parallèlement aux chaînes Ca – SO_4 – Ca

L'anhydrite A-II, appelée « anhydrite insoluble » sous forme orthorhombique, peut être produite par la cuisson des matières premières telles que le gypse naturel ou synthétique à une température supérieure à 600°C (**Murat M.**, 1977).

Dans la thèse, nous utiliserons une anhydrite synthétique de type « insoluble ».

1.2.4.1. Cristallisation et faciès cristallin de l'anhydrite orthorhombique

La structure de l'anhydrite est constituée de chaînes Ca -- SO_4 -- Ca (alternance de calcium et de groupements sulfate à une distance 3.1Å) (*Figure 1.8*).

Chaque atome de calcium est immédiatement entouré de huit atomes d'oxygène appartenant à six tétraèdres.

Les distances entre les atomes sont très faibles du fait que l'eau ne peut y pénétrer, ce qui explique les possibilités très restreintes de réhydratation de l'anhydrite orthorhombique rigoureusement anhydre. C'est pourquoi on l'appelle aussi l'anhydrite « insoluble » (**Murat M.**, 1977).

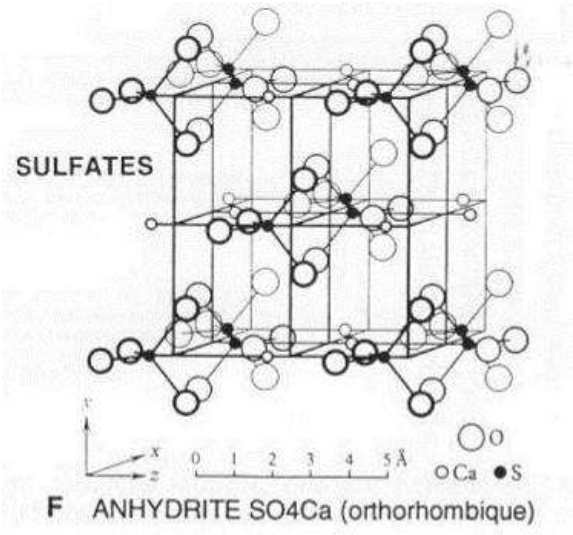


*Figure 1.8. Structure cristalline de l'anhydrite orthorhombique (**Murat M.**, 1977)*

La vitesse de cristallisation de l'anhydrite orthorhombique, à partir de solutions sursaturées ou de saumures, obéit à une loi d'ordre 2 en fonction de la sursaturation comme dans le cas du gypse et de l'hémi-hydrate.

Le faciès cristallin de l'anhydrite orthorhombique dépend des conditions de formation. Dans le cas de réactions solide → solide + gaz (déshydratation du gypse, décomposition thermique de certains sels d'acides organiques tels que le méthanesulfonate de calcium), le solide est microporeux et conserve le contour extérieur du grain de départ.

Dans le cas de réaction de décomposition du gypse dans une solution saline (LiCl) ou de l'interaction entre solutions aqueuses ($CaCl_2$ + H_2SO_4), les cristaux sont mal formés si la réaction est rapide et présentent des formes allongées associées à des formes plus courtes.

L'anhydrite synthétique, formée par la réaction du type solide + liquide → solide + vapeur (cas de la préparation de l'acide fluorhydrique par attaque acide de la fluorine) est très fine sans forme cristalline marquée (*Figure 1.9*).

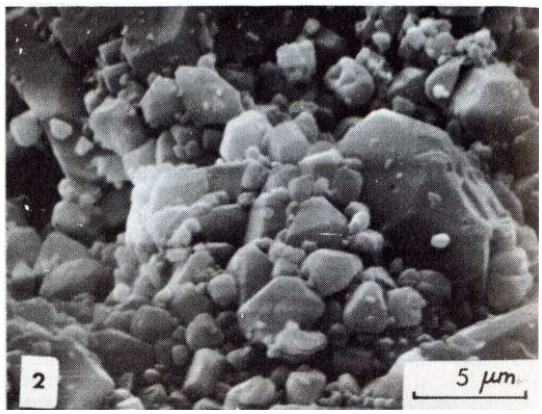


*Figure 1.9. Aspect de la surface d'un grain polycristallin (**Murat M.**, 1977)*

L'anhydrite naturelle par contre se présente souvent sous forme de beaux cristaux avec des faces de clivage nettement visibles (**Murat M.**, 1977).

1.2.4.2. Réactivité de l'anhydrite orthorhombique

L'équation d'hydratation de l'anhydrite en gypse est :

$$CaSO_4 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.\ 2H_2O \qquad \textbf{Equation 1.4}$$

Cette réaction est relativement lente et ceci pour deux raisons (**El Hadjjouji A.**, 1986) :

- la dimension des canaux de structure de l'anhydrite orthorhombique est trop faible pour que l'eau puisse y entrer ;
- la différence de solubilité entre l'anhydrite et le gypse est faible aux températures ordinaires. A 20°C, la solubilité de l'anhydrite II est de 3.5g/l et la solubilité du gypse est de 2g/l.

Un mécanisme plausible d'hydratation de l'anhydrite (**An**) a été proposé par **Sievert T. et al.** en 2005 (*Figure 1.10*).

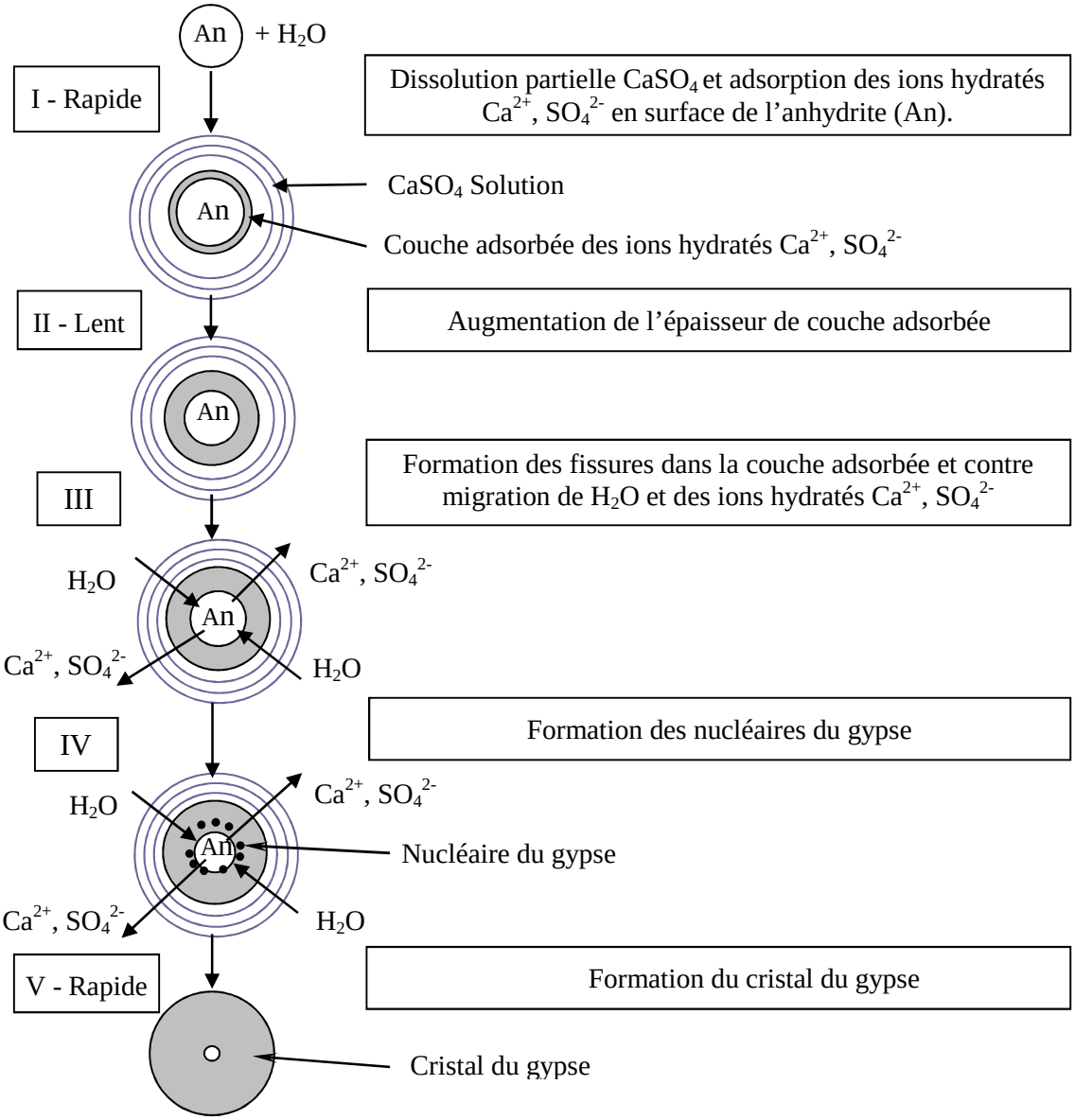


*Figure 1.10. Mécanisme d'hydratation de l'anhydrite (**Sievert T. et al.** ,2005)*

Lorsque l'anhydrite est en contact avec l'eau, une partie est dissoute pour former les ions en solution de Ca^{2+} et de SO_4^{2-} (I - Rapide). Selon **Sievert T. et al.**, une couche d'ions hydratés est adsorbée à la surface de l'anhydrite ce qui limite d'autant plus la dissolution de l'anhydrite restante. Il se crée un mécanisme de transport inverse qui consiste en ce que les molécules d'eau diffuse au sein de cette couche d'adsorption vers l'anhydrite et les ions diffusent vers la solution poreuse. Les auteurs considèrent que c'est cette couche adsorbée qui enrobe les grains d'anhydrite qui limite, voir empêche l'hydratation de l'anhydrite II. L'utilisation d'un broyeur à boulet qui permet de casser continuellement cette couche conduit à valider le mécanisme d'hydratation très lent de l'anhydrite II.

L'hydratation de l'anhydrite est donc très lente. L'emploi d'activateurs est indispensable pour accélérer l'hydratation de l'anhydrite, on peut citer les produits suivants (**Murat M.**, 1977) :

- les sulfates de sodium (Na_2SO_4, $NaHSO_4$), de potassium (K_2SO_4, $KHSO_4$), d'aluminium ($Al_2(SO_4)_3$), de zinc ($ZnSO_4$), de fer ($FeSO_4$) et sulfates doubles ($KAl(SO_4)_2$).
- les bases : chaux $Ca(OH)_2$, soude NaOH
- le clinker de ciment Portland, le laitier granulé, le ciment de haut-fourneau, les cendres volantes de lignite riches en chaux, les clinkers à haute teneur en sulfate
- produits mixtes basiques (tels que ceux qu'on vient de citer) + les sulfates.

Les mécanismes associés au rôle des activateurs sur l'hydratation de l'anhydrite ont été discutés par de nombreux chercheurs.

Ottemann et al. (1952) supposent que les activateurs augmentent la solubilité de $CaSO_4$ en formant des doubles sels et donc accélèrent la formation des cristaux de gypse.

D'après **El Hajjouji A. et Murat M.** (1987), l'hydratation de l'anhydrite implique un processus : dissolution – nucléation – croissance, et les activateurs chimiques augmentent la vitesse d'hydratation en modifiant l'étape de nucléation.

Une étude récente concernant l'effet des activateurs (le sulfate de potassium K_2SO_4) sur l'hydratation de l'anhydrite a été réalisée par **Singh N.B.** en 2005. D'après **Singh**, le K_2SO_4 dans la solution réagit rapidement avec $CaSO_4$ pour former un double sel qui précipite dans un premier temps et se décompose dans un second temps en di-hydrate (gypse). La formation (*Equation 1.5*) et la décomposition (*Equation 1.6*) du double sel sont présentées par les équations suivantes :

$$2K^+ + SO_4^{2-} + CaSO_4 + H_2O \rightarrow K_2SO_4 \,.\, CaSO_4 \,.\, H_2O \qquad \textbf{Equation 1.5}$$

$$K_2SO_4 \,.CaSO_4 \,.\, H_2O + H_2O \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} + CaSO_4.2H_2O \qquad \textbf{Equation 1.6}$$

Le composée K_2SO_4 . $CaSO_4$. H_2O, connu sous le nom de syngénite, en faible concentration est plus soluble et en contact avec la solution saturée de $CaSO_4$ peut être thermodynamiquement instable et peut donc se décomposer en di-hydrate (gypse) – une phase stable.

La présence de syngénite en cours d'hydratation est confirmée par une observation au MEB. Dès 5 minutes d'hydratation du mélange avec 1% K_2SO_4, la syngénite se forme à la surface des grains d'anhydrite (*Figure 1.11*) (**Singh N.B.**, 2005)

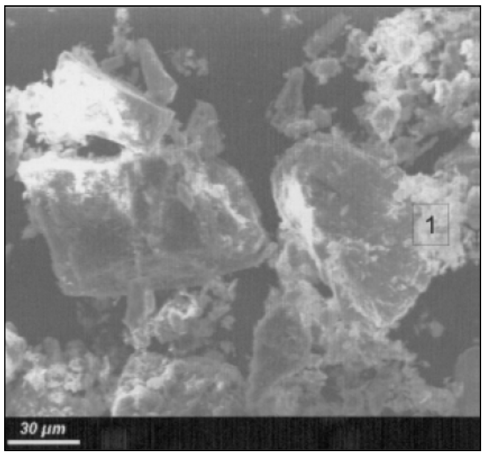
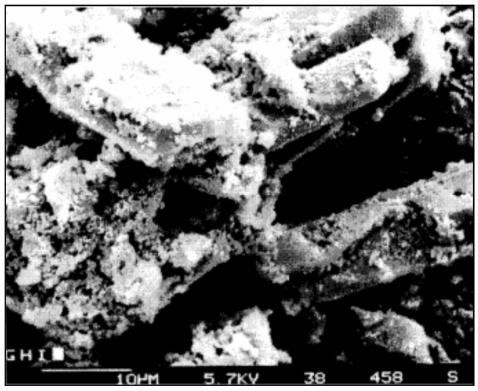


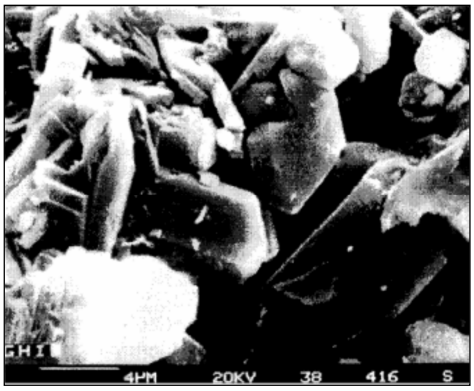
Figure 1.11. Syngénite [1] sur la surface des grains de l'anhydrite

Les *Figures 1.12a et 1.12b* présentent des observations après 10 jours d'hydratation d'une anhydrite non activée et de la même anhydrite activée avec 1% K_2SO_4.

En absence d'activateur, on observe une dissolution de la surface des cristaux d'anhydrite avec la formation de grain de gypse mal cristallisé (*Figure 1.12a*). En présence de 1% K_2SO_4, les cristaux de gypse sont très bien formés, denses avec des bords nets. Les cristaux sont également entrecroisés (*Figure 1.12b*).



(a) - sans activateur



(b) - avec 1% K_2SO_4

*Figure 1.12. Observation au MEB de l'hydratation de l'anhydrite à 10 jours (**Singh N.B.**, 2005)*

L'influence de K_2SO_4 sur le degré d'hydratation de l'anhydrite est présentée sur la *Figure 1.13*. Après 5 jours d'hydratation, le mélange sans activateur présente un faible degré d'hydratation (15%) tandis qu'avec 1% K_2SO_4, le degré atteint 90%.

En conclusion, l'action des activateurs peut être associée à la formation de doubles sels qui sont solubles et instables, et se transforment rapidement en di-hydrate.

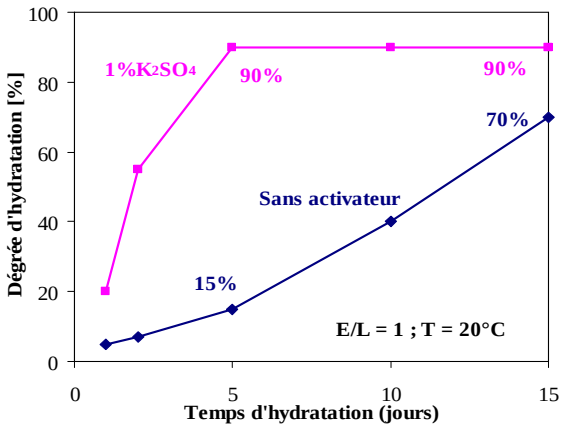


Figure 1.13. Degré d'hydratation de l'anhydrite

1.3. Mécanisme de dégradation intrinsèque et mécanique des sulfates de calcium

Les sulfates de calcium présentent une solubilité importante au regard d'autres matériaux de construction. C'est pourquoi, il est considéré que les sulfates de calcium sont très sensibles à la présence d'eau. Néanmoins, il existe un autre mécanisme que l'on peut supposer comme responsable des pertes de propriété mécanique d'un matériau à base de sulfate de calcium.

La cohésion des matériaux est assurée par des forces internes qui peuvent être de nature très différentes (liaison chimique ; interaction électrostatique ; énergie de surface ou encore adsorption). L'eau peut par ailleurs jouer un rôle sur certaines de ces forces internes car non seulement elle est chimiquement liée aux hydrates formés mais elle modifie les niveaux d'interactions de certaines forces intermoléculaires.

1.3.1. Dégradation physique - Dissolution des sulfates de calcium

La *Figure 1.14* présente les courbes de solubilité des différentes formes de sulfate de calcium en fonction de la température. La concentration est donnée en g de sulfate anhydre par litre de solution.

L'étude du diagramme de solubilité des différentes phases montre que celle du gypse varie peu avec la température : elle croît, passe par un maximum faible vers 40°C pour décroître ensuite.

Puisque l'hémi-hydrate n'est pas stable dans l'eau, sa courbe de solubilité ne correspond pas à un équilibre thermodynamique entre cristaux et solution. Comme une solution saturée en hémi-hydrate est toujours sursaturée en gypse aux températures inférieures à 100°C, elle dépose toujours des cristaux de gypse et non des cristaux d'hémi-hydrate. La valeur exacte de la solubilité de l'hémi-hydrate est donc mal connue, le gypse peut se cristalliser même avant la dissolution complète de l'hémi-hydrate dans la solution.

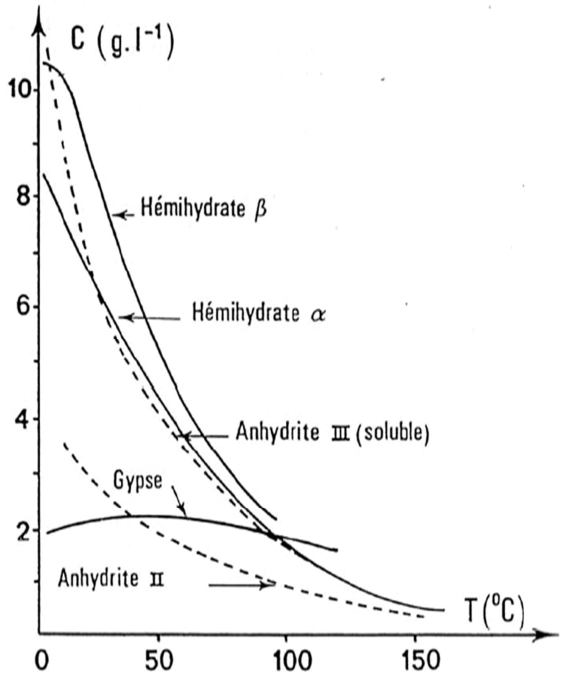


*Figure 1.14. Solubilité des différentes phases du sulfate de calcium en fonction de la température (**Murat M.**, 1977)*

L'expérience montre d'ailleurs que la solubilité proposée peut, soit ne pas être atteinte, soit être dépassée, selon les conditions de cuisson de l'hémi-hydrate (état de division, surface spécifique, défauts). On remarque que la solubilité de l'hémi-hydrate α, mieux cristallisé et possédant moins de défauts, est inférieure à celle de l'hémi-hydrate β. Les solubilités des hémi-hydrates et de l'anhydrite III diminuent de façon remarquable lorsque la température s'élève. Au-delà de 100°C c'est l'anhydrite qui devient la phase thermodynamique stable.

Dans notre étude, les sulfates de calcium sont utilisés comme un matériau de construction. On s'intéresse donc à la solubilité des matériaux aux températures ordinaires (de 20°C à 35°C). Le *Tableau 1.3* présente la solubilité dans l'eau des sulfates de calcium à 20°C.

Le *Tableau 1.3* montre également l'écart important entre la solubilité des hémi-hydrates et celle du gypse ce qui explique l'hydratation rapide des hémi-hydrates en gypse. En revanche, la faible différence entre la solubilité de l'anhydrite II et celle du gypse entraîne la transformation très lente de l'anhydrite en gypse au cours de l'hydratation.

Tableau 1.3. Solubilité des sulfates de calcium à 20°C (g/l)

Sulfates de calcium	Gypse	Hémi-hydrate α	Hémi-hydrate β	Anhydrite II
Solubilité (g/l)	2.1	7.5	10	3.5

1.3.2. Dégradation mécanique des sulfates de calcium

La solubilité des sulfates de calcium n'est pas le facteur essentiel pour expliquer la dégradation mécanique des matériaux base de sulfate de calcium en présence d'humidité.

Plusieurs chercheurs ont mené des études sur les mécanismes de dégradation des sulfates de calcium (**Finot E.**, 1997, 2000, 2001 ; **Badens E.**, 1998 ; **Coquard P.**, 1992 ; **Reynaud P.**, 2006). Ces travaux de recherches ont été menés sur l'hémi-hydrate hydraté.

1.3.2.1. Origine des propriétés mécaniques de l'hémi-hydrate hydraté

L'hémi-hydrate hydraté est un matériau poreux, constitué principalement de cristaux de gypse enchevêtrés. Il doit sa bonne cohésion à cet enchevêtrement et aux interactions intercristallines. Sa microstructure finale dépend de la porosité totale, de l'organisation de son réseau poreux (distribution de tailles de pores), de la texture cristalline (enchevêtrement, taille et faciès des cristaux) et des forces d'adhésion mises en jeu.

Par ailleurs, **Meille** (2001) et **Caspar** (1996) supposent que ce sont les points de contacts entre cristaux qui gouvernent la tenue mécanique de ce matériau. Ce phénomène est confirmé par la présence de cristaux de gypses désenchevêtrés et non cassés sur les faciès de rupture des échantillons de plâtre. En effet, au cours de la prise, les cristaux de gypse sont enchevêtrés et c'est cet enchevêtrement qui conduit à une structure solide continue et résistante.

La prise de l'hémi-hydrate est également associée à des variations volumiques importantes (**Sattler H.,** 1997, **Barriac P.**, 1986). D'une part, la transformation de l'hémi-hydrate en gypse entraîne une diminution volumique, appelée retrait d'hydratation (ou retrait Le Chatelier). Ce retrait est estimé à environ 10% du volume initial de la pâte (mélange eau + poudre d'hémi-hydrate). D'autre part, lors de leur croissance, les cristaux s'allongent et se repoussent les uns les autres (au niveau des points de contacts) entraînant une expansion qui souvent compense et dépasse le retrait d'hydratation, c'est le gonflement de prise, qui crée des contraintes internes et des points d'ancrages mécaniques.

Selon **Delville et al.** (1998), la prise des liants hydrauliques en général (plâtre, ciment,…) est assurée par des forces de cohésion ionique. Des forces plus faibles (Van der Waals et capillaires) peuvent jouer un rôle dans la cohésion, mais ne suffisent pas à elles seules à

expliquer la tenue du matériau pris. La présence de forces électrostatiques plus fortes est nécessaire.

Pour **Chappuis** (1999), la cohésion de ce type de matériau peut être assurée par des fines couches d'eau entre les cristaux, dont l'épaisseur varie entre 125 nm (à l'état saturé en eau) et 15 nm (à l'état sec). La *Figure 1.15* présente les différentes échéances du séchage de l'hémi-hydrate humide.

La phase 1 correspond à la fin de l'hydratation du plâtre. La plupart des pores est remplie d'eau et les zones de contact des cristaux sont complètement entourées par l'eau. A cette étape, l'eau dans le plâtre est une phase continue, donc l'effet de capillarité est négligeable (*Figure 1.15*).

Dans la phase 2, une grande partie de l'eau s'est évaporée et l'eau résiduelle se situe à la proximité de tous les cristaux de gypse ce qui constitue des espaces de capillarité. Les phases 3 et 4 sont les étapes suivantes. La quantité de l'eau résiduelle diminue ce qui est proportionnelle avec la distance entre les cristaux.

La dernière étape (phase 5) correspond à la fin du séchage de l'hémi-hydrate. Après le séchage, il reste des couches des molécules d'eau très fines qui constitue à des joints très solide entre les surfaces des cristaux du gypse.

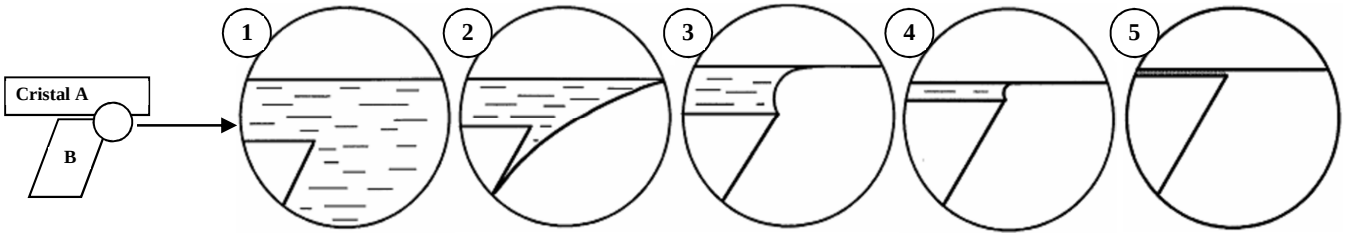
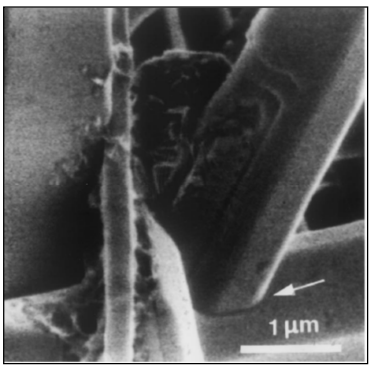


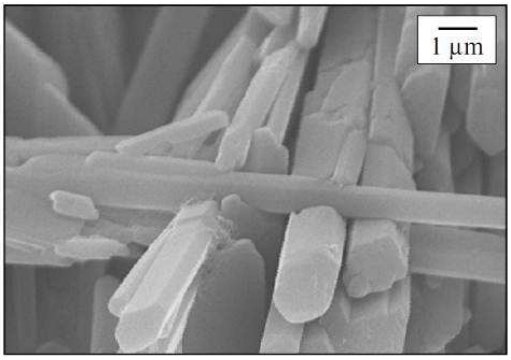
*Figure 1.15. Contact entre deux cristaux de gypse à différentes échéances du séchage du plâtre hydraté (**Chappuis J.**, 1999)*

En résumé, d'après **Coquard** (1992), **Badens** (1998), **Chappuis** (1999) et **Meille** (2001), la prise de ce matériau peut être expliquée par l'existence de deux types de liaisons principales :

- ***les ancrages mécaniques*** : ce sont des liaisons de type « tenon-mortaise » résultant des contraintes résiduelles suite aux variations dimensionnelles subies par le matériau lors de la prise (*Figure 1.16*).



(**Badens E.**, 1998)



(**Jaffel H.**, 2006)

Figure 1.16. Points d'ancrages mécaniques entre les cristaux de gypse

- ***les interactions entre cristaux*** au sein d'agrégats formés de plusieurs aiguilles ou entre aiguilles de différents agrégats : ce sont des forces d'adhésion de surface qui peuvent être électrostatiques, de cohésion ionique, capillaires ou de Van der Waals (*Figure 1.17*).

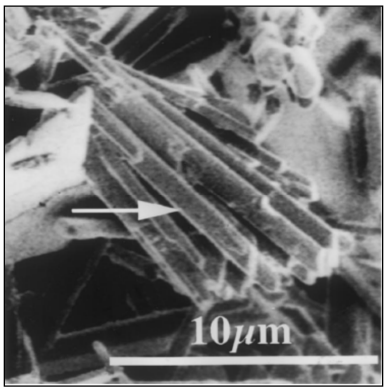


*Figure 1.17. Interaction entre cristaux de gypse (***Badens E.***,* 1998*)*

1.3.2.2. Comportement mécanique de l'hémi-hydrate hydraté en présence d'eau

L'influence néfaste de l'eau sur les propriétés mécaniques du plâtre durci est bien connue : dans une atmosphère humide ou après une inondation, des plaques de plâtre installées au plafond d'une pièce peuvent se voiler sous leur propre poids.

Le comportement mécanique du plâtre durci est fortement modifié par l'eau reprise par le matériau. Peu de matériaux ont un comportement aussi sensible à l'eau.

La moindre quantité d'eau absorbée agit très défavorablement sur les propriétés mécaniques des hémi-hydrates hydratés. Une reprise d'eau de 1% en masse peut provoquer une diminution de la résistance en compression de 56% entre l'état sec et l'état humide (*Tableau 1.4*).

*Tableau 1.4. Influence de l'humidité sur la résistance en compression du plâtre hydraté (**Andrews H.**, 1946)*

Condition	**Teneur en eau dans le plâtre durci (%)**	**Résistance en compression**	
		N/mm^2	**%**
Sec à 35-40°C	0	13.8	100.0
Dans l'air 65%HR	0.04	13.6	98.5
Dans l'air 90%HR	0.15	12.9	93.5
Avec 1% de l'eau	1.00	7.7	56.0
Avec 3% de l'eau	3.00	7.1	51.5
Immersion dans l'eau	17.50	6.4	46.5

Les lois de comportement du plâtre durci sec ou saturé en eau ont déjà été caractérisées depuis les années 1990 dans plusieurs études (**Coquard P**, 1992 ; **Badens E.**, 1998 ; **Meille S.**, 2001 ; **Reynaud P**. **et al**, 2006).

Badens E., 1998 a étudié la relation entre la valeur du module de Young (module d'élasticité $\Delta E/E$) et l'humidité relative (*Relative Humidity*) du plâtre hydraté. Les résultats

présentés sur la *Figure 1.18* mettent évidence l'influence importante de l'humidité sur le comportement mécanique des plâtres hydratés. Le module de Young diminue lentement lors de l'augmentation de l'humidité relative (HR) jusqu'à 80%. A partir de 80% HR, une chute importante du module Young a été enregistrée.

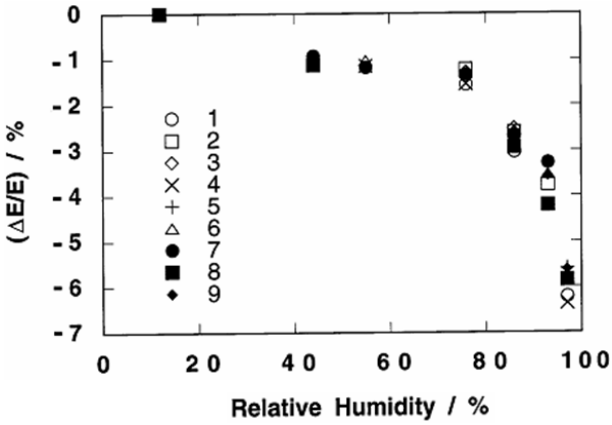
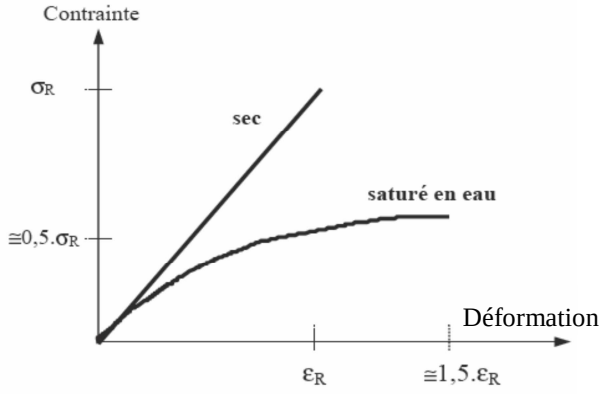


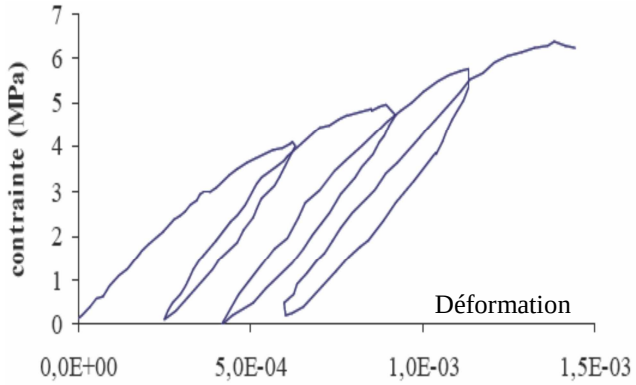
*Figure 1.18. Diminution du module de Young selon l'humidité relative (**Badens E.**, 1998)*

On peut remarquer que la courbe contrainte–déformation est linéaire à l'état sec et qu'elle devient fortement non-linéaire en présence d'eau. La contrainte à la rupture du plâtre durci saturé en eau est environ égale à la moitié de celle du plâtre sec, tandis que la déformation à la rupture augmente de 50 % par rapport à l'état sec (**Coquard P.**, 1992) – *Figure 1.19a*.

Les essais des cycles charge–décharge effectués sur le plâtre durci saturé en eau ont montré qu'une déformation résiduelle, est observée après décharge de l'éprouvette. Les pentes des cycles de charge–décharge sont identiques quels que soient les niveaux de charge. Cela indique que l'échantillon ne présente pas de propagation de fissures (**Meille S.**, 2001) – *Figure 1.19b*.



(a) - Thèse **Coquard P.**, 1992-



(b) - Thèse **Meille S.**, 2001 -

Figure 1.19. Comportement mécanique des plâtres hydratés en présence de l'humidité

1.3.2.3. Mécanisme de dégradation mécanique du plâtre hydraté en présence d'eau

D'après **Coquard** (1992), un liquide qui a la propriété de diminuer l'énergie de surface d'un solide (sans nécessairement avoir un effet corrosif sur celui-ci), aura pour effet de faire chuter sa résistance mécanique. L'énergie de surface chimique diminue très vite pour un faible pourcentage d'eau, 10% dans le mélange suffisent à diviser l'énergie de surface chimique par 2, ce phénomène semblant indépendant du taux de gâchage.

Afin de comprendre l'action de l'eau sur le plâtre, il a également étudié l'influence d'autres liquides sur la résistance mécanique du plâtre durci. Il en résulte que l'eau n'abaisse pas la résistance mécanique de la structure poreuse par dissolution et que la résistance mécanique du plâtre chute d'environ 50% en raison d'une chute de l'énergie de surface chimique du solide de l'ordre de 75%.

La solubilisation des hydrates n'est pas le mécanisme pertinent pour expliquer la baisse de résistance mécanique comme dans le cas des micas : l'eau facilite nettement leur clivage monocristallin tandis que les micas sont strictement insolubles dans l'eau. La chute de résistance n'est donc pas due à la présence d'ions dissous dans la solution qui baigne les cristaux.

Après avoir étudié l'origine des propriétés mécaniques et le comportement dans l'eau du plâtre durci, **Coquard** (1992) propose un mécanisme de dégradation du plâtre pris **:**

- lorsque la croissance cristalline du plâtre n'est pas perturbée, des interactions électrostatiques fortes s'installent entre les cristaux proches voisins. Ces interactions renforcent la cohésion due au blocage mécanique des cristaux. La partie électrostatique de la cohésion est indépendante du milieu extérieur puisque lors du séchage, la structure se rétractant, (les surfaces cristallines se rapprochent les unes des autres) leurs interactions électrostatiques augmentent.

- dans l'eau, ces interactions sont toujours présentes (ce sont des forces à longue portée) mais très diminuées par l'écrantage de l'eau.

Une étude menée par **Reynaud P.** (2006) peut être un argument pour le mécanisme de dégradation du plâtre pris proposé par **Coquard**.

Reynaud a présenté dans son étude l'influence de l'humidité relative sur la relation entre la friction interne *(Internal friction)* et les contraintes *(Strain)*. Les résultats montrent que l'augmentation de l'humidité relative augmente la friction interne du matériau. Dans la condition saturée en eau, la friction interne est 7 fois plus importante que celle à l'état sec du matériau.

Dans le cas du plâtre pris sec, aucun changement significatif de la friction interne lors de l'augmentation des contraintes n'est observé. Au contraire, la friction interne du matériau saturé en eau augmente considérablement lorsque les contraintes sont importantes.

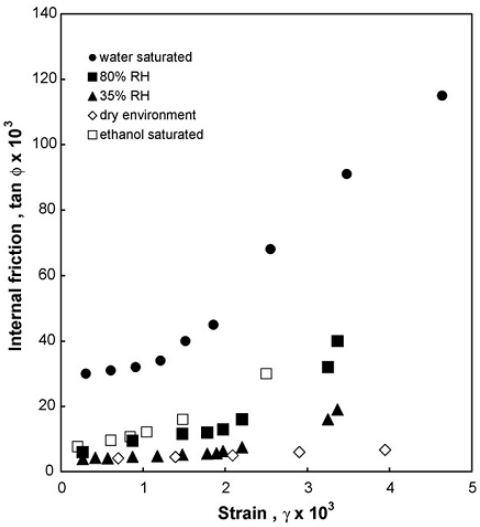


*Figure 1.20. Friction interne - Contrainte selon l'humidité relative (**Reynaud P.** 2006)*

Ces résultats fournissent un argument pour le mécanisme de glissement expliquant l'influence de l'eau sur le plâtre durci qui est favorisé par la lubrification due à l'augmentation de l'épaisseur des couches d'eau entre les cristaux de gypse. La valeur importante de la friction interne en cas d'eau saturée à faibles contraintes peut être expliquée par une diminution de la cohésion de surface intrinsèque de cristaux de gypse en raison de l'adsorption de l'eau. En

s'infiltrant entre les cristaux de gypse, les molécules d'eau forment une couche qui agit pour protéger leur interaction, résultant de la faible adhérence, par rapport à celle des matériaux secs.

Le rôle des couches d'eau entre les cristaux de gypse a été étudié par **Finot E.** (1997).

Dans son étude, **Finot** a mesuré les forces de contact à différentes humidités relatives pour évaluer la force de capillarité entre la pointe de la Microscopie à Force Atomique et l'échantillon. La variation des forces de contact, assimilée au changement de la pression de Laplace, peut prévoir la quantité de l'eau entre la pointe et l'échantillon. Les résultats qui sont présentés sur la *Figure 1.21* concernent les faces (010) – face de clivage, (101), (120) du gypse et la face de clivage (010) de l'anhydrite.

La *Figure 1.21* montre que la face (010) de gypse est la plus influencée par l'humidité relative. L'augmentation de la force de contact à partir de 35% HR correspond à une croissance de l'épaisseur des couches d'eau entre les cristaux de gypse à la surface de clivage (010). Les faces (101), (120) du gypse et la face de clivage (010) de l'anhydrite sont moins influencées par l'humidité relative.

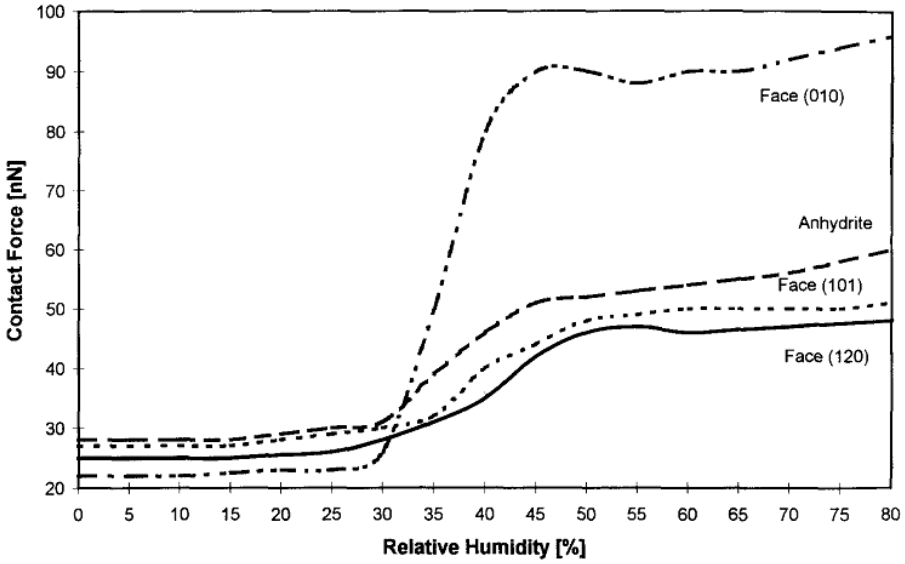


*Figure 1.21. Relation entre la force de contact et l'humidité relative (**Finot**, 1997)*

En résumé, la présence de l'eau ou de l'humidité a des influences néfastes et cause des dégradations des matériaux à base de sulfate de calcium.

La dégradation en surface est due à la solubilité importante des sulfates de calcium.

Par contre, la dissolution du gypse dans l'eau n'est pas la cause principale de la dégradation mécanique du gypse. La dégradation mécanique est expliquée par une augmentation de l'épaisseur des couches d'eau entres les cristaux de gypse ce qui conduit à une diminution de la cohésion de surface intrinsèque et pour conséquence favorise le glissement entre les cristaux et abaisse la résistance mécanique des mélanges à base de sulfate de calcium.

1.4. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence que la diminution des propriétés mécaniques du plâtre lorsqu'il est partiellement saturé en eau avait comme raison principale les modifications des forces intermoléculaires ou interhydrates ou la présence de l'eau aux interfaces.

Plusieurs recherches ont été menées pour insensibiliser des sulfates de calcium à l'eau. La voie qui ressort de ces études est celle qui consiste à ajouter un composant qui entraîne une amélioration des propriétés mécaniques et une protection vis-à-vis de la dissolution. Les composants sont : le ciment Portland, les additions (laitier, cendre volante, fumée de silice…), le couplage de ciment Portland et addition ou le ciment sulfoalumineux.

Les mécanismes d'insensibilisation supposés sont soit l'enrobage des grains de sulfate de calcium par un liant insoluble (ettringite, C-S-H), soit la formation de composés à base de sulfate de calcium.

1.4.1. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par du ciment Portland

Des études sur des mélanges [sulfates de calcium / ciment Portland] ont été réalisées par plusieurs chercheurs (**Ostrowski**, 1992 ; **Gutti et al.**, 1996 ; **Deng Yuhe et al.**, 1998). Elles se basent sur l'enrobage des grains de sulfate de calcium avec un liant insoluble.

Ostrowski (1992) a fait une étude sur les mélanges [hémi-hydrate β / ciment Portland] avec les dosages du ciment de 20%, 40%, 60% et 80%. Le gonflement et la détérioration des éprouvettes dans l'eau ont été observés. D'après **Ostrowski**, ce problème peut s'expliquer par la réaction entre les sulfates de calcium et le ciment Portland qui conduit à la formation de l'ettringite et à la formation de la thaumasite en présence du CO_2 humide dans l'air et dans des conditions de température < 12°C.

Le problème de gonflement des mélanges [gypse / ciment Portland] est également abordé dans l'étude de **Deng Yuhe et al.** (1998). **Gutti et al.** (1996) et **Deng Yuhe et al.** (1998) ont donc proposé d'utiliser les mélanges à base de gypse et de phosphogypse dont la quantité de ciment Portland est faible : 8% ou 10%. Par contre, ce faible ajout de ciment Portland ne peut qu'améliorer les propriétés mécaniques des mélanges à l'état sec, sans insensibiliser totalement à l'eau.

1.4.2. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par des additions

Plusieurs chercheurs ont mené des études sur les mélanges sulfate de calcium avec des additions telles que les cendres volantes, le laitier, le métakaolin. Ces études se basent sur la deuxième approche : faire réagir le sulfate de calcium avec un additif pour obtenir un composé insoluble.

Garg M., Singh M. et Kumar R. (1996) ont étudié un mélange [40% plâtre β (obtenu à partir de la calcination de phosphogypse) – 40% cendres volantes – 20% chaux]. Les résultats montrent que les mélanges coulés à 50°C ont soit de bonne résistance à l'eau avec une faible porosité, soit une faible absorption d'eau. L'étude de la durabilité du mélange montre qu'après 60 cycles d'immersion-séchage (16 heures de séchage à 27°C, 1 heure de refroidissement et 7

heures d'immersion), la résistance en compression augmente 17.64% par rapport à la résistance originale à 28 jours (de 20.07 à 23.61 MPa). Les analyses de la microstructure (en ATD-TG) mettent en évidence que les produits d'hydratation du mélange [plâtre / cendres volantes / chaux] sont l'ettringite, le gypse et le C-S-H.

Le mélange [40% plâtre / 40% cendres volantes / 20% chaux] a été également testé par **Marinkovic S. et Kostic-Pulek A.** en 2007. Cette étude confirme qu'il est possible d'obtenir un produit compact avec le plâtre β, les cendres volantes et la chaux dans des proportions 2 : 2 : 1. La résistance en compression à 28 jours est de 7.8 MPa, pour les éprouvettes conservées dans l'air et de 4.0 MPa pour les éprouvettes conservées dans l'eau. Ce mélange peut donc être appliqué dans la fabrication des briques céramiques et des blocks de construction.

Kumar S. (2000 et 2002) a fait aussi les études sur des mélanges [plâtre β / cendres volantes / chaux] pour les appliquer à la fabrication de briques. D'après ses études, la meilleure composition, résistante et stable à l'eau, est celle qui contient [30% plâtre / 40% cendres volante / 30% chaux]. La résistance en compression du mélange est approximativement de 12MPa et l'absorption d'eau est de 20%.

Le laitier est aussi utilisé pour améliorer la résistance à l'eau des sulfates de calcium. D'après **Singh M. et Garg M.** (1995), le mélange [anhydrite / laitier] à faible absorption d'eau et forte résistance à l'eau peut être obtenu pour une proportion de **50/50** avec un faible ajout de chaux $Ca(OH)_2$ et des activateurs chimiques $Na_2SO_4.10H_2O$ + $FeSO_4.7H_2O$ (*Tableau 1.5*). La résistance au jeune âge du mélange [anhydrite / laitier] est due à la transformation rapide de l'anhydrite en gypse par une formation de doubles sels avec des activateurs. Le mécanisme d'hydratation de l'anhydrite en présence des activateurs a été présenté dans le paragraphe 1.2.4.2. Les produits d'hydratation formés sont l'ettringite, le gypse et le C-S-H.

Tableau 1.5. Caractéristiques mécaniques du mélange 50% anhydrite / 50 % laitier

Mélange	Résistance en compression (MPa)				Absorption d'eau (%)
	1 jour	3 jours	7 jours	28 jours	
50% anhydrite / 50% laitier	18	25	29	34	9.55

Mingjiang Tao et Zhongjie Zhang (2005) ont essayé d'insensibiliser à l'eau le fluorogypse avec un ajout de 10% de laitier de haut fourneau**.** Ils ont obtenu une bonne résistance mécanique et une amélioration de l'insensibilisation à l'eau des mélanges qui est due à la réaction entre le sulfate de calcium et le laitier. La résistance à l'eau des mélanges [gypse / laitier] est caractérisée par le rapport de la résistance en compression des éprouvettes conservées en milieu humide (immersion dans l'eau pendant 4h) et celles des éprouvettes conservées en condition sèche. Ce coefficient est de 0.88, 0.90 et 0.83 après 7, 14 et 28 jours d'hydratation (*Figure 1.22*).

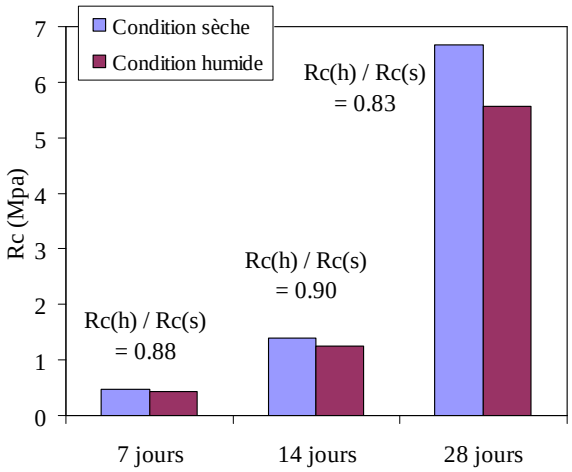


Figure 1.22. Résistance en compression du mélange [gypse / laitier]

Cependant, la résistance à court terme est faible à cause de la réaction lente du laitier. **Mingjiang Tao et Zhongjie Zhang** ont donc proposé d'autre solution comme : des mélanges [Laitier : Portland = 3 :1] ou [Laitier : Chaux = 5:1] pour accélérer le processus d'hydratation et donc améliorer la résistance au jeune âge des mélanges [sulfate de calcium / laitier].

Le mélange laitier de haut fourneau et métakaolin peut également insensibiliser le fluorogypse selon une étude menée par **Fraire-Luna P. E. et al.** (2006). Dans son rapport, **Fraire-Luna** a présenté des résultats sur les mélanges à base de [75% de Fluorogypse (F) - 25% de mélange (*laitier (L) et métakaolin (MK)*)] avec 3% de $Ca(OH)_2$, Na_2SO_4, $CaSO_4.0,5.H_2O$ comme un agent d'activation et de neutralisation (*Figure 1.23*).

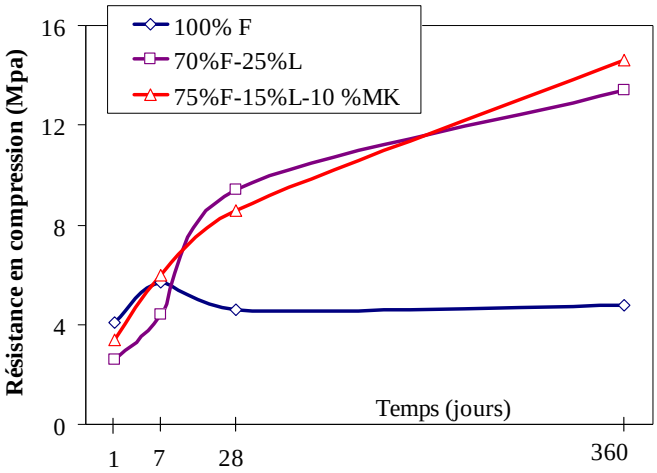
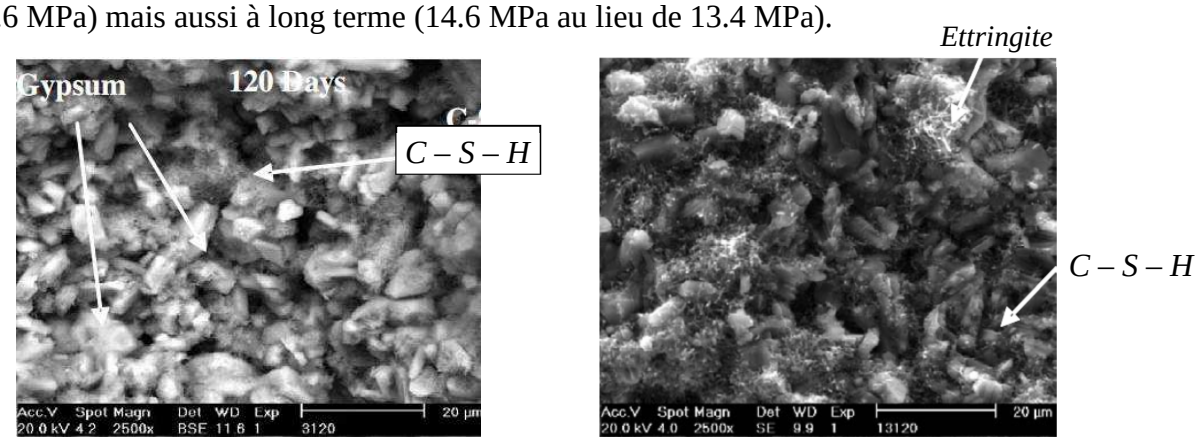


*Figure 1.23. Résistance en compression des mélanges fluorogypse / laitier / métakaolin conservés dans l'eau (**Fraire-Luna P.E. et al.**, 2006)*

Les résultats des résistances en compression dans l'eau des mélanges à base de fluorogypse confirment le fait que le laitier influence favorablement la stabilité des caractéristiques mécaniques des sulfates de calciums vis-à-vis de l'eau. La résistance dans l'eau à 1 an est de 13.4 MPa au lieu de 4.8 MPa pour le mélange 100% fluorogypse. Par contre, la résistance au jeune âge est faible (2.6MPa à 24 heures). Le remplacement de 10% laitier par le métakaolin améliore légèrement la résistance en compression non seulement au jeune âge (3.4MPa au lieu de 2.6 MPa) mais aussi à long terme (14.6 MPa au lieu de 13.4 MPa).



(a) – (75%F - 25%L) (b) – (75%F - 15%L - 10%M)

Figure 1.24. Observation au MEB de l'hydratation des mélanges à base de fluorogypse à 120 jours

L'observation au MEB des mélanges [75%F / 25%L] et [75%F / 15%L / 10%M] montrent que les produits d'hydratation principaux sont le gypse et le C-S-H. La présence du métakaolin

favorise la formation de l'ettringite ce qui confère au mélange avec métakaolin une meilleure résistance au jeune âge (*Figure 1.24*).

L'étude sur les mélanges sulfate de calcium/des additions (laitier, cendres volantes, métakaolin) montre que les additions comme le laitier en particulier contribuent à améliorer la stabilité dans l'eau des sulfates de calcium. Le fluorogypse a été insensibilisé avec un ajout de 10% de laitier dans l'étude menée par **Tao M. et Zhang Z.** (2005). Par contre, la résistance au jeune âge de ces mélanges reste faible. La solution est un ajout soit d'activateurs, soit de ciment Portland.

1.4.3. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par du ciment Portland et des additions

Une de premières études sur les mélanges [sulfates de calcium / ciment Portland / additions] a été réalisée par **Odler I. et Balzer M.** en 1992. Dans leur étude, **Odler et Balzer** utilisent l'hémi-hydrate β avec un dosage qui varie entre 5% et 100% (5%, 25%, 50%, 75% et 100%). Les ciments utilisés sont un ciment Portland ordinaire (OPC) et un ciment résistant au sulfate (SR). L'ajout de 10% de micro silice dans le liant [sulfate de calcium / ciment SR] est également étudié (*Tableau 1.6*).

Les essais d'insensibilisation sont effectués après 28 jours de conservation dans l'air. Les échantillons sont mis dans l'eau jusqu'à 1 an (28 jours dans l'air et 337 jours dans l'eau). L'eau est renouvelée toutes les semaines pour éviter la saturation de l'eau par les constituants solubles de la pâte hydratée.

*Tableau 1.6. Résultats obtenus sur les mélanges contenant 75% Plâtre β (**Odler et Balzer.**, 1992)*

Mélanges	Rc (MPa) 28 jours	Rc (MPa) 1 an	Expansion (%)
100% Plâtre β	4.3	-	-
75% Plâtre β-25%OPC	14	0	29.1
75% Plâtre β-25%SR	17.4	0	7.1
75% Plâtre β-15%SR-10% micro silice	25.8	7.6	5.8

A 28 jours, le mélange avec 15% de ciment résistant au sulfate et de 10% de micro silice a la meilleure résistance mécanique.

L'échantillon fabriqué avec 100% de plâtre est dissout totalement après 1 mois d'immersion dans l'eau. Sur l'échantillon contenant 25% de ciment Portland, après 1 an dans l'eau, on n'observe pas de dégradation apparente. Par contre, il n'a aucune résistance et une expansion importante est observée (29.1%). L'utilisation de ciment SR diminue considérablement l'expansion par rapport aux mélanges avec OPC (7.1%). Au niveau de la résistance, seul le mélange avec la micro silice a encore de la résistance après 1 an d'immersion dans l'eau (7.6MPa).

D'après **Odler** et **Balzer**, l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium est expliquée par :

- la réaction du sulfate de calcium avec l'aluminate tricalcique C_3A et le ferro-aluminate de calcium C_4AF (phases cristallochimiques du ciment Portland) et la formation d'ettringite qui est insoluble. La quantité de sulfate de calcium di-hydraté formée diminue, ce qui réduit la sensibilité à l'eau du matériau.

- pour le mélange avec 15% de SR et 10% de micro silice, la silice peut réagir avec la portlandite CH (formée par l'hydratation des phases calcium silicate CS) pour former en complément une quantité de phase C-S-H insoluble.

$$S + 1.7CH + 2.3H \rightarrow C_{1.7}SH_{4.0} \qquad \textbf{Equation 1.7}$$

- le C-S-H et l'AFt, produits d'hydratation des mélanges [sulfates de calcium / ciment / micro silice], forment une matrice insoluble résistant à l'eau qui enrobe des constituants solubles, particulièrement le sulfate de calcium di-hydraté.

En se basant sur le même principe qu'**Odler et Balzer** (1992), **Bentur A. et al.** (1994)**, Kovler K.** (1998) ont proposé d'ajouter de la fumée de silice dans le mélange gypse/ciment Portland. La quantité optimale de silice est de l'ordre de 0.25 - 0.66 par rapport au ciment Portland.

Pour tester la sensibilité à l'eau des mélanges, deux séries d'éprouvettes ont été coulées et démoulées après 24 heures. Elles ont été immergées dans l'eau pendant 3 jours, 28 jours et 200 jours. Une série d'éprouvettes a été cassée juste à la sortie des éprouvettes de l'eau pour avoir la résistance à l'état saturé en eau, l'autre série a été séchée à 50°C pendant 2 jours et cassée pour avoir la résistance à l'état sec du matériau.

Le meilleur mélange constaté est celui avec [75% de gypse / 20% de ciment Portland / 5% de fumée de silice]. De 3 jours à 28 jours, une augmentation remarquable de la résistance est enregistrée. Après 28 jours, la résistance continue à augmenter jusqu'à 200 jours. La résistance du mélange est 2 fois plus importante que celle du gypse pur, le rapport de la résistance humide/sèche est de 60% après 200 jours dans l'eau, ce rapport est de 30% pour le gypse hydraté après 28 jours dans l'eau et après 200 jours dans l'eau, le mortier du gypse est totalement dégradé.

Le mélange [75% de gypse – 20% de ciment Portland – 5% de fumée de silice] possède la microstructure la plus dense. Les cristaux de gypse sont enrobés par le C-S-H ce qui a également la tendance de remplir les espaces entre les gros cristaux de gypse.

Une seconde étude concernant le mélange [gypse / ciment Portland / addition] a été menée par **Colak** A. (2001). D'après **Colak**, les mélanges gypse-ciment Portland possèdent une bonne capacité pour résister à l'eau, résistance qui est encore accrue par l'addition de **pouzzolane naturelle** et de superplastifiants.

Les mélanges subissant une cure à l'eau et ayant une composition de [41% gypse / 41% ciment Portland / 18% pouzzolane naturelle] (41:41:18) et de [41% gypse / 41% ciment Portland / 41% pouzzolane naturelle / 1% superplastifiants) (41:41:18:S1) offrent une résistance en compression d'approximativement 20MPa à température de la pièce.

Ces mélanges donnent d'excellentes propriétés de rétention après avoir **vieilli dans l'eau à 20°C pendant 95 jours** (*Tableau 1.7*). Le rapport des résistances à l'état humide et à l'état sec est supérieur à 1.

*Tableau 1.7. Comparaison des résistances à l'état sec et humide des mélanges [gypse / ciment / pouzzolane naturel] (**Colak**, 2001)*

Gypse : ciment : pouzzolane	**Résistance en compression (MPa)**		**Rapport** Rc_{humide}/Rc_{sec}
	Sec	*Humide*	
41 : 41 : 18	13.5	17.51	1.30
41 : 41 : 18 S1	14.51	15.59	1.07
50 : 40 : 10	12.73	17.66	1.39
62.5 : 30 : 7.5	19.9	12.48	0.63

Pour conclure, les mélanges [41:41:18], [41:41:18S1], et [50:40:10] donnent un rapport élevé de la résistance humide / la résistance sec (Rc_{humide} / Rc_{sec} > 1). Par contre, quand le dosage en gypse augmente, les auteurs enregistrent une dégradation des résistances humides. Une chute de résistance après 95 jours dans l'eau est enregistrée (Rc_{humide} / Rc_{sec} = 0.63 < 1).

La durabilité du mélange [41:41:18S1] a été également étudiée (**Colak A.**, 2002). Après 30 cycles gel-dégel (4 heures à -20°C et 4 heures dans l'eau à 20°C), le rapport $Rc_{gel\text{-}dégel}/Rc_{28\ jours}$ est de 0.78, aucune de dégradation apparente n'est observée.

Une étude récente concernant les mélanges [gypse / ciment Portland] est réalisée en 2009 par **O'Rourke B. et al.** Quatre mélanges à haute teneur en gypse ont été évalués : un mélange (A) [gypse / ciment Portland] avec un dosage en gypse de 80%, trois mélanges (B, C, D) [gypse / ciment Portland / laitier / chaux] avec des dosages en gypse variant de 60% à 80% (*Tableau 1.8*).

Tableau 1.8. Dosage des mélanges [gypse / ciment Portland / chaux / laitier]

Mélange	**Gypse** : **ciment Portland : chaux : laitier**
A	80 : 20 : 0 : 0
B	80 : 5 : 5 : 10
C	70 : 7 : 5 : 18
D	60 : 10 : 5 : 25

Les échantillons ont été conservés pendant 90 jours dans trois conditions différentes :

- à 20°C et 50% d'humidité relative
- à 20°C et 65% d'humidité relative
- en immersion dans l'eau à 20°C.

Les résultats de la résistance en compression suivant les conditions de conservation sont présentés sur la *Figure 1.25*.

Des chutes de résistances, comprises entre 35% à 52%, sont mesurées sur tous les mélanges lorsqu'on les immerge dans l'eau. Ces résultats montrent que les mélanges à haute teneur en sulfate de calcium ont des performances intéressantes mais uniquement dans les milieux secs (**O'Rourke B. et al.,** 2009).

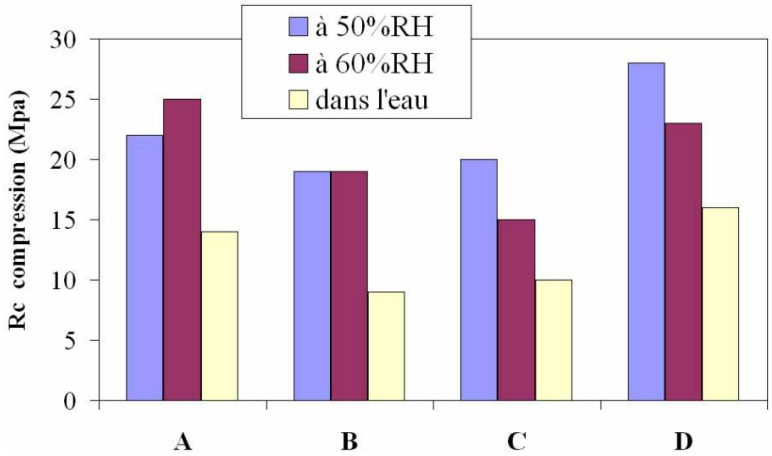


Figure 1.25. Résistances à l'état sec et humide des mélanges [gypse / ciment]

Dans leurs études, **Yan P. et al.** (1997, 1999, 2000) ont étudié des mélanges [**fluoroanhydrite / ciment Portland / cendres volantes]**. Ils en ont conclu que pour avoir un mélange résistant et stable en termes de la variation dimensionnelle, la quantité de gypse ne doit pas dépasser 40% et la teneur en cendres volantes doit être plus importante que celle du gypse.

La meilleure composition est : [**31%** anhydrite **/ 16%** ciment Portland / **53%** cendres volantes]. Avec ce mélange, les résistances en compression sont élevées à R_c = 58MPa à 28 jours et à 59 MPa après 28 jours d'immersion dans l'eau. Les auteurs ont mesurés un faible changement de volume et une stabilité des éprouvettes après immersion.

Dans les premiers jours d'hydratation, la résistance du mélange est assurée par l'hydratation du ciment et la formation du gypse. Elle continue à augmenter grâce à la réaction entre les cendres volantes et le sulfate de calcium. Les produits hydratés sont le C-S-H gel, le gypse, l'ettringite. D'autre part on détecte aussi de l'anhydrite qui n'a pas réagi.

La résistance au jeune âge n'est pas importante (15 MPa à 3jours) à cause d'une faible quantité de ciment Portland et de la réaction très lente des cendres volantes. L'ajout d'alumine peut favoriser la formation de l'ettringite et la transformation de l'anhydrite en gypse pour conférer au mélange une très bonne résistance au jeune âge (40 MPa à 3 jours).

En conclusion, le mélange (ciment Portland + additions) paraît intéressant pour insensibiliser à l'eau des sulfates de calcium. Cette combinaison a pour objectif : premièrement d'éviter le problème de gonflement des mélanges [sulfate de calcium / ciment Portland] ; deuxièmement d'améliorer la résistance au jeune âge des mélanges [sulfate de calcium / addition].

Les recherches sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium soit par ajout du ciment Portland, soit par ajout des additions ou par un couplage [ciment / additions] sont résumées dans le *Tableau 1.9*.

Tableau 1.9. Recherches sur les mélanges à base de sulfate de calcium

Mélanges étudiés		***Auteur***	***Année***	***Sulfate***	***Résultats***
Avec ciment Portland	**+ ciment Portland**	Ostrowski	1992	Plâtre β	- Gonflement et détérioration des éprouvettes à cause de la carbonatation d'ettringite et de thaumasite
		Gutti et al.	1996	Gypse	- Amélioration des performances mécaniques avec 8% ou 10% de ciment Portland
		Deng et al.	1998	Phosphogypse	- Pas d'insensibilisation totale à l'eau
Avec les additions	**+ [Cendres volantes / Chaux]**	Garg M., Singh M., Kumar R.	1996	Plâtre β (calcination de phosphogypes)	- Composition : **40% / 40% / 20%** - Bonne résistance à l'eau - Hydrates : ettringite, gypse et C-S-H
		Kumar S.	2000 2002	Plâtre β	- Composition : **30% / 40% / 30%** - Bonne résistance à l'eau - Application : brique céramique
		Marinkovic Kostic-Pulek	2007	Plâtre β	- Composition : **40% / 40% / 20%** - Bonne résistance à l'eau - Application : brique céramique
	+ Laitier	Singh M., Garg M.	1995	Anhydrite	- Composition : **50% / 50%** - Bonne résistance à l'eau - Hydrates : ettringite, gypse et C-S-H
		Mingjiang, Zang Z.	2005	Fluorogypse	- Composition : **90% / 10%** - Bonne résistance mécanique - Amélioration de l'insensibilisation à l'eau
	+ [Laitier / Métakaolin]	Fraire-Luna et al.	2006	Fluorogypse	- Composition : **75% / 15% / 10%** - Bonne résistance à l'eau - Hydrates : ettringite, gypse et C-S-H
Avec couplage [ciment + addition]	**+ [Ciment / Silice]**	Odler et Balzer	1992	Plâtre β	- Composition : **75% Plâtre / 15% Ciment résistant au sulfate / 10% Micro silice** - Bonne résistance à l'eau - Hydrates : ettringite, gypse et C-S-H
		Bentur et al.	1994	Gypse	- Composition : **75% Gypse / 20% Ciment Portland / 5% Fumée de silice** - Bonne résistance à l'eau - Hydrates : ettringite, gypse et C-S-H
		Kovler K.	1998		
	+ [Ciment / Pouzzolane naturelle]	Colak A.	2001	Gypse	- Composition : **41% / 41% / 18%** - Bonne résistance dans milieu humide
	+ [Ciment / Chaux / Laitier]	O'Rourke et al.	2009	Gypse	- Composition : **60% / 10% / 5% / 25%** - Bonne performance dans les milieux secs
	+ [Ciment / Cendres volantes]	Yan et al.	1997 1999 2000	Fluoro-anhydrite	- Composition : **31% / 16% / 53%** - Bonne résistance à l'eau - Stabilité des éprouvettes en terme de variation dimensionnelle

1.4.4. Insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par des liants ettringitiques

Tetyana Kuryatnyk (2007) a mené une étude sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par du ciment sulfoalumineux et elle a obtenu de bons résultats.

Les phases principales du ciment sulfoalumineux sont la yeelimite $C_4A_3\hat{S}$, la bélite C_2S et la mayenite $C_{12}A_7$.

En présence du gypse, le produit d'hydratation principal du ciment sulfoalumineux est l'ettringite ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$). Les équations d'hydratation sont les suivantes :

$$C_4A_3\hat{S} + 2C\hat{S}H_2 + 34H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 \qquad \textbf{Equation 1.8}$$

$$2C_2S + 5H \rightarrow C_3S_2H_4 \text{ (ou bien C-S-H)} + CH \qquad \textbf{Equation 1.9}$$

$$C_{12}A_7 + 51H \rightarrow 6C_2AH_8 + AH_3 \qquad \textbf{Equation 1.10}$$

L'hydroxyde d'aluminium (AH_3) sous forme amorphe aurait tendance à ralentir les réactions (sans doute gênant la mobilité des ions en solution) et la présence de la chaux, produit d'hydratation de la bélite (C_2S) ou de faibles ajouts, surtout aux faibles échéances, accélère considérablement l'hydratation dans les premières minutes (**Bonin A. et Cariou A**., 1980) pour former l'ettringite.

$$AH_3 + 3C\hat{S}H_2 + 3CH + 20H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} \qquad \textbf{Equation 1.11}$$

L'ettringite a une solubilité très basse et augmente donc significativement la résistance à l'eau du système.

Dans la thèse de **Kuryatnyk T.** (2007), la capacité du clinker sulfoalumineux à rendre stable à l'eau des mélanges à haut dosage en sulfate de calcium s'est révélée intéressante. Les résistances en compression (*Compressive strength*) des mélanges plâtre β/clinker sulfoalumineux dans différentes conditions de conservation sont présentées sur la *Figure 1.26*. Sur tous les mélanges, avec les différents dosages de clinker sulfoalumineux (*CK*), aucune diminution de la résistance après conservation dans l'eau n'a été mesurée. Il faut néanmoins remarquer que dans la thèse de **Kuryatnyk** l'eau n'a pas été renouvelée.

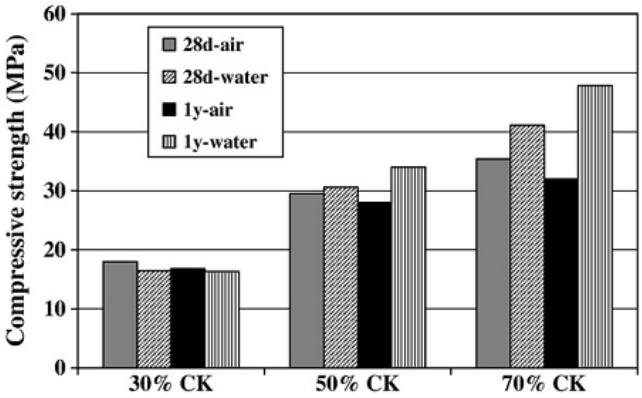


Figure 1.26. Résistance en compression des mélanges [plâtre β / clinker sulfoalumineux]

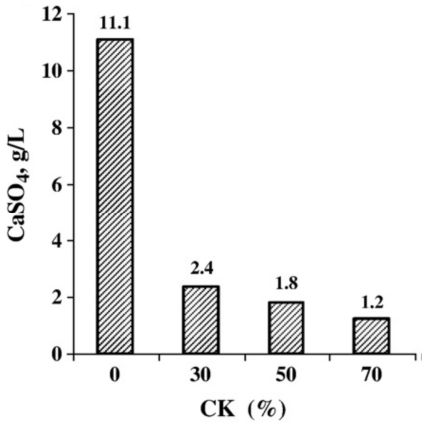


Figure 1.27. Solubilité des mélanges [plâtre β / clinker sulfoalumineux]

La *Figure 1.27* montre que l'ajout de clinker de ciment sulfoalumineux peut diminuer considérablement la solubilité de l'hémi-hydrate β. Pour le mortier sans ciment, la solubilité

exprimée par le sulfate de calcium anhydre est de 11.1 g/l. Pour le mortier contenant 30% de clinker sulfoalumineux, elle diminue à 2.4 g/l et à 1.2 g/l pour le mélange avec 70% de ciment sulfoalumineux. Ces résultats sont calculés à partir de la quantité des ions SO_4^{2-} passés dans la solution lors de l'essai de lixiviation Soxlhet.

Deux problèmes importants ont été rencontrés au cours de cette étude : premièrement, la fissuration des mortiers à base de sulfate de calcium contenant 50% de clinker sulfoalumineux, immergés juste après le démoulage ; deuxièmement, la chute de résistance entre 28jours et 1 an des mortiers conservés à l'air et 50% d'humidité relative juste après le démoulage pour tous les sulfates de calcium et tous les rapports sulfate de calcium/clinker sulfoalumineux.

Le problème de fissuration des mortiers contenant 50% de clinker sulfoalumineux a été résolu par l'immersion des éprouvettes après une période déterminée de séchage (14 jours), ce qui permet d'augmenter la rigidité de la matrice avant d'être immergée.

Le deuxième résultat inattendu est expliqué par la carbonatation de la matrice cimentaire et en particulier de l'ettringite qui se transforme en carbonate de calcium $CaCO_3$, en gypse $C\hat{S}H_2$ et en hydroxyde d'aluminium AH_3. Cette carbonatation est favorisée par la porosité assez élevée du matériau formée à cause de l'évaporation très rapide de l'eau lors du séchage qui débute juste après le démoulage.

1.5. Conclusion

Nous avons décrit de manière synthétique les connaissances acquises sur les sulfates de calcium : les réactions d'hydratation et de déshydratation entre les sulfates de calcium, la structure cristalline du gypse. L'étude concernant l'hydratation des sulfates de calcium confirme la formation des cristaux de gypse après l'hydratation des hémi-hydrates dont le principe de dissolution-précipitation est basé sur la solubilité très différente des hémi-hydrates et du gypse. L'hydratation de l'anhydrite-II est lente, car la différence de solubilité entre l'anhydrite et le gypse est faible aux températures ordinaires. L'emploi des activateurs comme la chaux et le sulfate de potassium est indispensable pour accélérer l'hydratation de l'anhydrite. La morphologie des cristaux de gypse formés à partir de l'hydratation des hémi-hydrates et de l'anhydrite est très différente. Elle est influencée aussi par la température et la présence des adjuvants.

Les propriétés des matériaux à base de sulfates de calcium se dégradent en présence d'humidité. Une reprise d'eau, même en petite quantité, peut provoquer une chute importante des caractéristiques mécaniques (la résistance, le module d'élasticité) des plâtres hydratés. Les mécanismes de dégradation ont été étudiés dans la deuxième partie. En résumé, la présence de l'eau dans le matériau provoque une augmentation de l'épaisseur des couches des molécules d'eau entre les cristaux de gypse, ce qui cause d'une part le glissement des cristaux à la surface de clivage et la diminution des forces de liaisons faibles, et donc la chute des résistances mécaniques.

Depuis des années 90, des recherches ont été réalisées pour diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium. Ces recherches se sont orientées selon deux axes d'investigation. Le premier axe consiste à rendre insolubles les sulfates de calcium par l'apport d'une couche

protectrice « insoluble » autour des grains de sulfate de calcium. La deuxième approche consiste à diminuer la proportion de sulfate de calcium dans le matériau en faisant réagir les sulfates de calcium avec des additions tels que le laitier, les cendres volantes et le métakaolin, ou des ciments du type OPC (ciment Portland) ou CŜA (ciment sulfoalumineux).

L'évaluation de la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium est basée sur un indicateur principal : la résistance mécanique après immersion dans l'eau. L'ajout de ciment Portland seul conduit à une expansion importante liée à la formation d'ettringite avec conséquence la détérioration du mélange gypse-ciment (**Ostrowski C.**, 1992). Les recherches d'hydrofugation à l'eau des sulfates de calcium par des additions révèlent qu'avec 10% de laitier, la résistance à l'eau des mélanges à base de gypse s'améliore. Par contre, la performance mécanique au jeune âge est faible à cause de la réaction lente du laitier avec les sulfates de calcium (**Mingjiang T. et Zhang Z.,** 2005). L'association [ciment - addition] semble intéressante pour insensibiliser à l'eau des sulfates de calcium. Le dosage maximal en sulfate de calcium avec lequel on peut mesurer encore les résistances mécaniques après les essais d'évaluation à la sensibilité à l'eau, est de 75% dans les études de : **Odler et Balzer** (1992), **Bentur A. et al.** (1994)**, Kovler K.** (1998). L'ajout de [15% ciment résistant au sulfate + 10% micro silice] (**Odler et Balzer**, 1992) ou de [20% ciment Portland + 5% fumée de silice] (**Bentur A. et al.,** 1994) **; Kovler K.,** 1998) confère au mélange à base de sulfate de calcium une bonne performance mécanique à l'état sec et améliore la résistance à l'eau des sulfates de calcium.

La capacité d'insensibiliser à l'eau des sulfates de calcium par les liants ettringitiques a été étudiée dans la thèse de **Kuryatnyk T.** (2007) avec des résultats intéressants. L'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / clinker sulfoalumineux (CŜA)] qui conduit à la formation d'ettringite et d'hydroxyde d'aluminium permet diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium : pas de chute de résistance après immersion dans l'eau qui n'a pas été renouvelée dans la thèse de **Kuryatnyk T.** Une diminution de la solubilité à l'eau des sulfates de calcium 11,1g/l pour le mélange 100% plâtre β, 2.4g/l, 1.8g/l et 1.2g/l pour le mélange avec 30%, 50% et 70% CŜA a été également observée.

Dans sa thèse, **Kuryatnyk T.** a cependant rencontré deux problèmes : la fissuration des mélanges [50% sulfate de calcium / 50% CŜA] et la chute de résistance mécanique à 1 an expliquée par la carbonatation de l'ettringite.

Dans la continuité de la thèse de **Kuryatnyk T.** dont l'objectif était d'améliorer la résistance à l'eau des sulfates de calcium par ajout de clinker sulfoalumineux, l'objectif de notre travail de recherche est de mener des investigations pour évaluer l'aptitude des ciments alumineux à insensibiliser les sulfates de calcium :

- mettre en évidence les indicateurs pour évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium ;

- étudier les mécanismes qui jouent sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par des ciments alumineux.

Chapitre 2. Description des techniques expérimentales - Caractérisation des matières premières

2.1. Introduction

L'étude bibliographique a mis en exergue la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium et les recherches réalisées pour insensibiliser à l'eau les sulfates de calcium. Dans le cadre de ces recherches, les auteurs ont utilisé différentes méthodologies pour évaluer la résistance à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium.

Dans la première partie du chapitre 2, nous présentons la méthodologie expérimentale de notre travail de recherche, en s'appuyant sur les techniques mises en œuvre dans les travaux de recherches réalisés dans la bibliographie. Les techniques expérimentales mises en œuvre pour évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium sont présentées. L'exploitation des résultats obtenus à partir des méthodes de caractérisation macroscopique et de la caractérisation de la microstructure est illustrée sur l'hémi-hydrate β.

La deuxième partie du chapitre présente les caractéristiques des matières premières : les différents sulfates de calcium et les différents ciments alumineux utilisés dans notre travail de recherche.

2.2. Techniques expérimentales

Dans ce paragraphe, nous présentons les techniques expérimentales nécessaires pour :

- une évaluation de la sensibilité à l'eau des mélanges à haute teneur en sulfate de calcium – *les méthodes de caractérisation macroscopique* : caractéristiques mécaniques à 28 jours, évaluation de la sensibilité à l'eau des mélanges [sulfate de calcium / CAC] ;

- une étude des mécanismes d'insensibilisation à l'eau – *les méthodes de caractérisation de la microstructure* : analyse de la microstructure par spectrométrie Infrarouge (IR), Diffraction des Rayons X (DRX), Analyse Thermique Différentielle et Thermogravimétrique (ATD-TG) et essai de résistance à la dissolution.

2.2.1. Les méthodes de caractérisation macroscopique

Pour évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges contenant les sulfates de calcium, les auteurs ont utilisé des protocoles différents les uns des autres.

Andrew, Badens, Reynaud ont testés l'influence de l'humidité relative sur les caractéristiques mécaniques : les résistances mécaniques, le module d'élasticité.

Bentur, Kovler, Kuryatnyk, Odler, Ostrowski ont étudiés l'influence de l'eau sur les comportements de ces matériaux en conservant les échantillons dans l'eau.

Mingjiang Tao et Zhongjie Zhang ont étudié la dégradation en surface avec les cycles d'immersion-séchage selon la Norme américaine.

Nous décrivons dans ce paragraphe les essais retenus pour évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium - *les méthodes de caractérisation macroscopique*. Ces essais sont réalisés sur des mortiers. L'exploitation des résultats est, comme indiqué en introduction, illustrée sur l'hémi-hydrate β.

Le protocole d'essai peut être résumé par l'organigramme suivant :

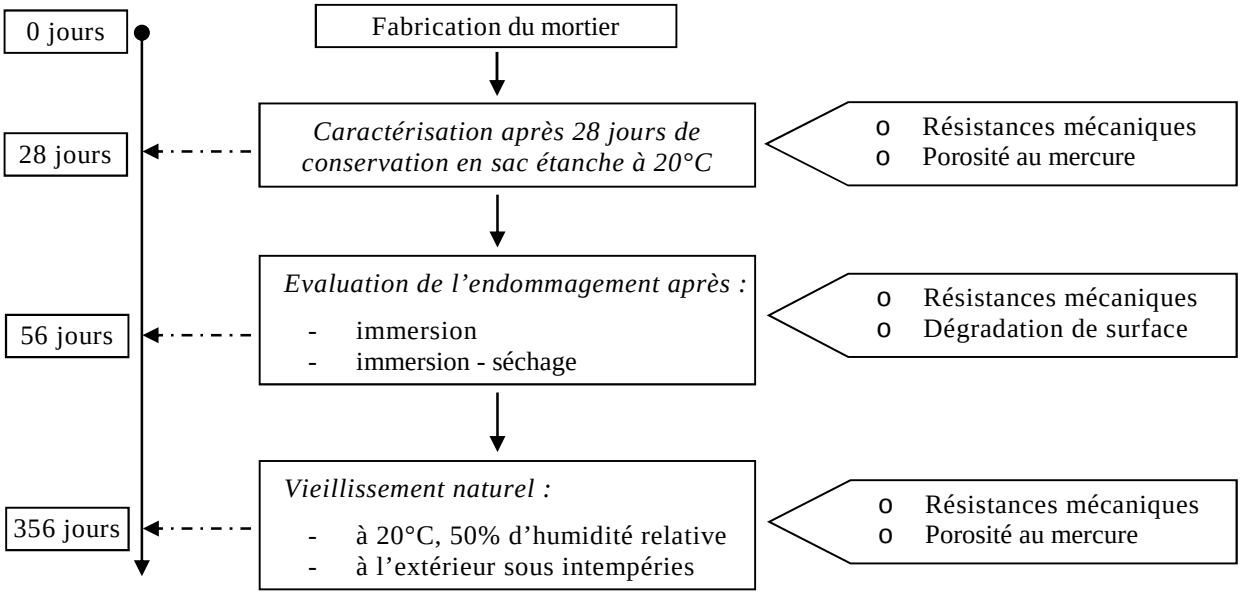


Figure 2.1. Démarche de caractérisation macroscopique

2.2.1.2. Fabrication des mortiers

La composition des mortiers est présentée dans le *Tableau 2.1*. Le sable utilisé est le sable silico-calcaire normalisé pour contrôler la classe des ciments CEM. Le taux de gâchage (E/L) pour les mélanges à base de gypse, d'anhydrite et d'hémi-hydrate α est de 0.5. Pour les mélanges avec l'hémi-hydrate β, il est égal à 0.8. Les taux de gâchage sont choisis pour assurer la consistance identique des mélanges [sulfate de calcium / CAC].

La partie liante est constituée de sulfate de calcium et de ciment alumineux dont les proportions sont présentées dans le *Tableau 2.2*.

Tableau 2.1. Composition des mortiers (en g)

Nature du sulfate	***Sable***	***Liant***	***Eau***	***Eau/Liant***
Gypse, Anhydrite, Hémi-hydrate α	1350	**450**	225	0.5
Hémi-hydrate β	1350	**450**	360	0.8

Tableau 2.2. Compositions des liants [sulfate de calcium / CAC] (en g)

Composants	***Rapport sulfate de calcium/ciment alumineux***			
	95/5	***90/10***	***80/20***	***70/30***
Sulfate de calcium	427.5	405	360	315
Ciment alumineux	22.5	45	90	135

Tous les mélanges, sauf les mélanges d'anhydrite, sont retardés avec un retardateur : le retardant PE qui est une protéine dégradée utilisée comme retardateur des plâtres. Son dosage est fixé à 0.044% du poids total de liant, soit 0.2g.

Le coulage des mortiers est réalisé avec *un malaxeur* normalisé ; *des moules* normalisés permettant de réaliser 3 éprouvettes prismatiques de section carrée 4 cm × 4 cm et de longueur 16 cm, appelées « éprouvettes 4×4×16 ». Le mortier est mis en place à l'aide d'*un appareil à chocs* permettant d'appliquer 60 chocs aux moules en les faisant chuter d'une hauteur de 15 mm ± 0.3 mm à la fréquence d'une chute par seconde pendant 60 s. Après le coulage, les éprouvettes sont conservées dans les moules pendant 24 heures en *condition endogène*, et ensuite conservées en *sac étanche* dans *une salle climatisée* maintenue à une température de 20 ± 2°C. La conservation en sac étanche des éprouvettes a pour but d'éviter la carbonatation au jeune âge des liants ettringitiques et permet une hydratation plus complète.

2.2.1.3. Mesure des résistances en compression et en traction par flexion

L'essai consiste à mesurer les résistances en traction par flexion et en compression d'éprouvettes de mortier normalisé 4×4×16 cm. La seule variable est la composition du liant. La résistance du mortier est alors considérée comme significative de la résistance du liant utilisé. Pour mesurer les résistances mécaniques, notre laboratoire s'est équipé :

- d'une machine d'essais de résistance à la flexion permettant d'appliquer des charges jusqu'à 10 kN avec une vitesse de mise en charge de 50 N/s ± 10 N/s ;
- d'une machine d'essais de résistance à la compression permettant d'appliquer des charges jusqu'à 250 kN avec une vitesse de mise en charge de 100 N/s ± 10 N/s.

Les essais pour mesurer les résistances mécaniques sont réalisés aux échéances de temps depuis le coulage indiquées dans le *Tableau 2.3* ci-dessous :

Tableau 2.3. Echéances de temps de mesure des résistances mécaniques

Age	24 heures	48 heures	72 heures	7 jours	≥ 28 jours
Précision	± 15 min	± 30 min	± 45 min	± 2 heures	± 8 heures

La résistance en compression du mélange 100% de l'hémi-hydrate hydraté après 28 jours en sac étanche suivi d'un jour de séchage est de **3.3 MPa.**

2.2.1.4. Mesure de la porosité au mercure

La porosité est un facteur très important pour les liants à base de sulfates de calcium (**Jaffel H.,** 2006 ; **Singh M. et Garg M.**, 1996). Elle influence la performance mécanique des mortiers et la sensibilité à l'eau des mélanges à base de sulfates de calcium en empêchant ou favorisant la diffusion de l'eau dans le matériau.

Principe de la mesure

Les porosités sont obtenues à l'aide d'un porosimètre à mercure de type Micromerictics AutoPore III sous une pression d'intrusion de 400 MPa. Les mesures ont été réalisées sur des fragments prélevés au cœur d'éprouvettes 4×4×16 (cm) de mortier normalisé soit après 28 jours en sac étanche soit après 1 an de vieillissement. L'objectif est d'étudier l'influence de la nature des sulfates de calcium, de la quantité de ciment alumineux sur la distribution poreuse, le diamètre moyen, la connexion des pores et la porosité totale d'une matrice cimentaire.

Pour les mesures de porosité au mercure des éprouvettes de mortier, des fragments de masse inférieure à 5 g sont prélevés au cœur des éprouvettes de mortier et sont mis à sécher pendant 7 jours dans la salle climatisée à 20°C et 50% d'humidité relative. Après 7 jours, le poids des échantillons est stabilisé.

Les échantillons sont placés ensuite dans le poste de basse pression où ils restent pendant 18 heures. Dans ce poste de basse pression, l'échantillon est immergé dans le mercure puis soumis à une pression de mercure allant de 1.3 à 40 psia (14.5 psia = 760 µmHg). La détermination de la distribution poreuse et la construction des courbes « intrusion – extrusion » sont faites dans le poste de haute pression où l'échantillon est soumis à une pression allant de 40 à 60000 psia.

La porosité est déterminée par la loi de Washburn qui relie le diamètre des pores à la pression de mercure appliquée sur l'échantillon :

$$\mathbf{d.P = -4\,\gamma \cos \theta}$$

d : diamètre des pores — P : pression d'intrusion du mercure
γ : tension superficielle — θ : angle de contact inter facial (130°)

Ce type d'essai donne accès à plusieurs informations. Nous nous intéresserons plus particulièrement au facteur de porosité, caractérisant la porosité globale du matériau, à la répartition des pores en fonction du diamètre poreux et à la connexion des pores.

Classification des pores selon la bibliographie

Les pores des différents systèmes cimentaires sont répertoriés par familles. En fonction des familles de pores observées et des mécanismes associés, des classifications ont été établies pour le ciment Portland. Les classifications diffèrent d'un auteur à un autre. **Haouas (**2007) présente les 4 classes de porosité les plus retrouvées dans la littérature :

- La macroporosité : c'est la porosité observable à l'œil nu ou avec un microscope optique, les pores ont un rayon compris entre 2.5 et 250µm ;

- La mésoporosité : ou la porosité capillaire est la classe de pore la plus prépondérante et la plus importante, le rayon est de 0.025 à 2.5µm ;

- La microporosité : ou la porosité inter-hydrates se trouve entre la porosité intrinsèque des C-S-H et la porosité capillaire, le rayon est de 0.00125 à 0.025µm ;

- Enfin, la nanoporosité ou la porosité intra-hydrates est la porosité intrinsèque liée aux produits d'hydratation et plus particulière aux C-S-H, le rayon est inférieur à 0.00125µm.

Concernant les liants ettringitiques, il y a très peu de bibliographie. Dans le cadre de l'étude réalisée par **Kuryatnyk T.** (2007) sur l'insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfates de calcium par ajout de clinker sulfoalumineux, la classification des ciments Portland a été retenue. Une autre classification a été proposée par **Le Bihan T.** (2010) :

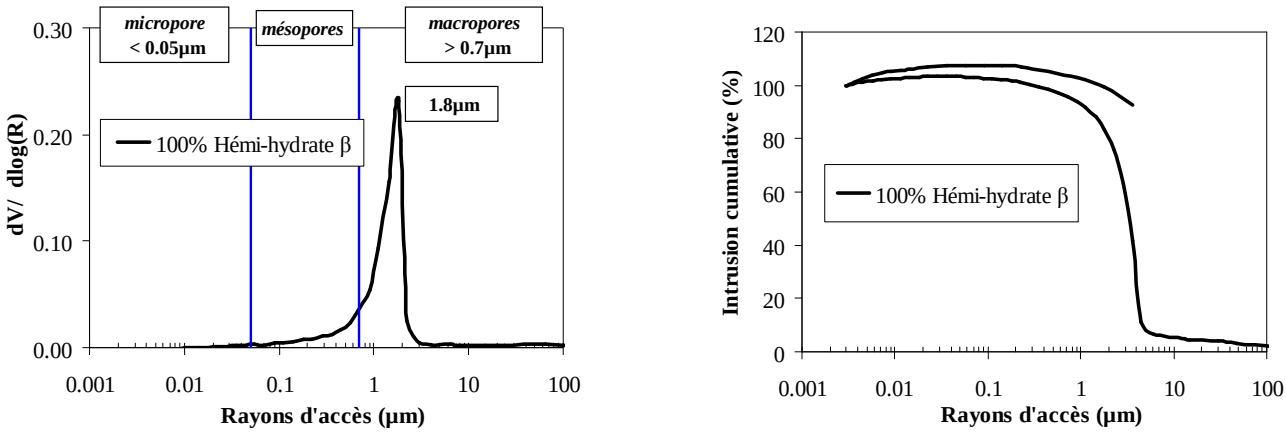
- <u>famille des macropores</u> : rayon d'accès aux pores > **0.7µm**.

- <u>famille des mésopores</u> ou des pores capillaires (la plus importante et celle dont l'évolution est la plus marquée au cours du temps (**Haouas**, 2007)) : rayon d'accès aux pores compris **entre 0.05 et 0.7 µm** ;

- famille des micropores (caractéristiques des produits d'hydratation sous forme de gel) : rayon d'accès aux pores < **0.05µm** ;

Cette classification a été appliquée dans la thèse de **Le Bihan T.** (2010) traitant des chapes à base de liants ettringitiques, elle sera utilisée dans notre étude.

La *Figure 2.2* présente la distribution poreuse du mortier fabriqué avec 100% de l'hémi-hydrate β à 28 jours. Nous constatons la présence d'une seule famille des pores qui est centrée à **1.8 µm** de rayon dans la zone des macropores. La porosité totale est de **29.8%**.



(a) – Distribution poreuse **(b) – Courbe d'hystérésis**

Figure 2.2. Distribution des pores du mortier 100% hémi-hydrate β

Evaluation de la connexion des pores

La courbe d'hystérésis donne une indication sur la connexion des pores dans les éprouvettes durcies. Lorsque la courbe de décharge est proche de la courbe de chargement, cela signifie que les pores sont connectés. En revanche, si les deux courbes sont bien séparées, cela traduit que les pores sont mal connectés.

Les courbes de décharge seront plus spécifiquement exploitées. En effet, elles peuvent donner une indication sur l'aptitude ou non à relâcher l'eau de gâchage résiduelle d'une composition.

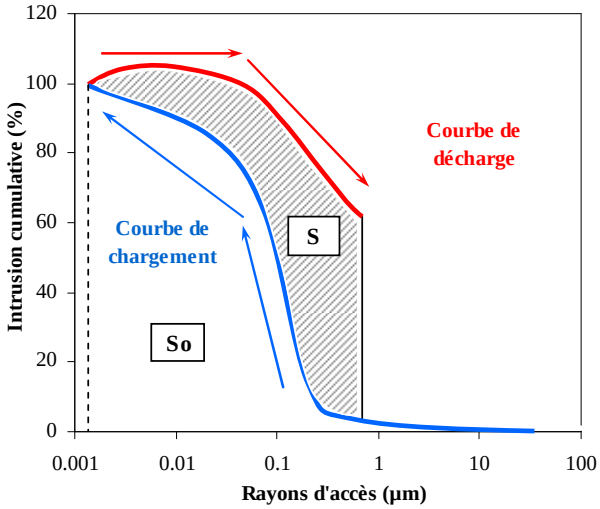


Figure 2.3. Courbes d'hystérésis typiques

Pour systématiser l'étude sur la connexion des pores, le rapport de **l'aire S**, *entre la courbe de chargement et la courbe de décharge*, et **l'aire S_o**, *entre la courbe de charge et l'abscisse est calculée* (*Figure 2.3*). Plus le rapport **S/S_o** est important plus les courbes sont bien séparées et plus les pores sont mal connectés.

Sur la *Figure 2.2-b* nous observons que la courbe de chargement et de décharge du mercure sont proches. Le rapport **S/S_o = 7.5%** est faible, ce qui signifie que les pores du mélange 100% hémi-hydrate β hydraté sont bien connectés.

2.2.1.5. Mesure de la variation dimensionnelle

Les mesures de variations dimensionnelles ont été réalisées sur les éprouvettes 4×4×16 (cm) conservées en sac étanche pendant 28 jours, ensuite dans l'eau déminéralisée pendant 28 jours.

La mesure de variation dimensionnelle consiste à évaluer les rapports $\Delta l/l_o$ en fonction du temps. Pour cela, on compare, à différent temps t, la longueur d'une éprouvette 4×4×16 (cm) par rapport à sa longueur à un temps t_o pris pour l'origine. L'essai se déroule dans une salle climatisée (à 20°C et 50% d'humidité relative) avec un dilatomètre équipé d'un comparateur permettant de réaliser des mesures avec une précision inférieure ou égale à 0.005 mm. Une tige en Invar de 160 mm de longueur permet de régler le zéro du dilatomètre.

L'objectif de la mesure de la variation dimensionnelle est d'étudier la stabilité des éprouvettes conservées en sac étanche puis sous eau. Car en terme de durabilité, une baisse des performances mécaniques peut être due à :

- la formation d'ettringite secondaire qui ne peut être le cas parce qu'il n'y a plus d'aluminate de calcium résiduel après 28 jours d'hydratation ;
- la modification de cristallisation du gypse ou l'hydratation de l'anhydrite en gypse ;
- la modification de la morphologie de l'ettringite.

Toutes ces modifications peuvent provoquer des gonflements des éprouvettes.

2.2.1.6. Evaluation de l'insensibilité à l'eau

Pour évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges contenant du sulfate de calcium, les chercheurs ont utilisé différents modes de conservation : soit dans l'air à haute humidité relative (**Andrew, Badens, Reynaud**), soit dans l'eau (**Bentur, Kovler, Kuryatnyk**), soit dans l'eau mais avec des renouvellements d'eau pour éviter le problème de saturation (**Odler, Ostrowski**) ou bien avec les cycles d'immersion-séchage selon la Norme américaine (**Mingjiang Tao et Zhongjie Zhang)**.

Dans notre étude, trois modes de conservations sont utilisées : dans l'eau déminéralisée ; dans l'eau déminéralisée avec des renouvellements de l'eau et avec des cycles d'immersion-séchage. Deux indicateurs sont analysés pour évaluer l'insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium:

- la dégradation physique (dissolution) de surface au cours des essais d'immersion
- la dégradation des résistances mécaniques après immersion et immersion-séchage.

a. Evaluation de la dissolution de surface

Après le coulage, les éprouvettes sont conservées en sac étanche jusqu'à 28 jours. Elles sont ensuite immergées dans de l'eau déminéralisée.

Dans la première partie du travail qui concerne l'évaluation du potentiel d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu, pour des raisons pratiques, l'eau n'a pas été renouvelée au cours de l'immersion et des cycles d'immersion-séchage.

Dans les autres parties de notre recherche, l'eau a été renouvelée toutes les semaines pour éviter la saturation des bains par les ions sulfates. La quantité de l'eau dans tous les bains est constante, le rapport du volume de l'eau sur le volume de l'éprouvette a été fixé à 10 (*Figure 2.4*).

Figure 2.4. Essai d'immersion des éprouvettes dans l'eau

Les éprouvettes étant immergées dans l'eau pendant 28 jours sont pesées tous les jours pour déterminer leur capacité d'absorption de l'eau. Cette capacité est représentée par le coefficient α :

$$\alpha = \frac{\Delta P_i}{P_0} \times 100\% = \frac{P_i - P_0}{P_0} \times 100\%$$

P_i : Masse des éprouvettes à i jours sous eau

P_0 : Masse des éprouvettes avant l'immersion

Si les éprouvettes ne se dégradent pas, le coefficient α augmente et si les éprouvettes sont saturées, le coefficient **α** est constant. La diminution du coefficient d'absorption au cours du temps signifie que les éprouvettes se dégradent physiquement.

Les résultats obtenus sur des éprouvettes fabriquées avec 100% hémi-hydrate β sont présentés sur la *Figure 2.5*. Nous constatons que les éprouvettes se dégradent lorsqu'elles sont immergées dans l'eau, ce qui est un résultat attendu.

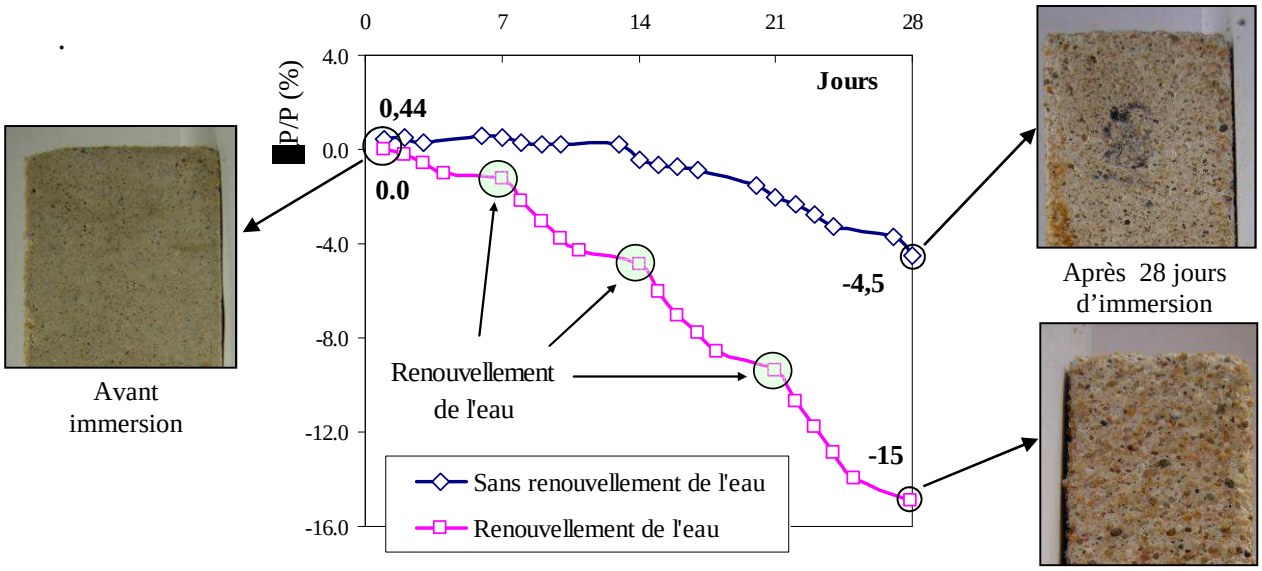


Figure 2.5. Essai d'immersion des éprouvettes 100% hémi-hydrate β

Le renouvellement de l'eau évite la sursaturation en ions sulfates dans la solution et donc accélère la dégradation en surface des éprouvettes fabriquées avec hémi-hydrate β seul comme le montre les photos de la surface des éprouvettes (*Figure 2.5*). Le taux de dégradation totale est de 5% dans le cas sans renouvellement de l'eau et de 15% dans le cas avec le renouvellement de l'eau. Nous observons également des points d'inflexions sur les courbes d'absorption d'eau au

moment du renouvellement de l'eau. Cela confirme que le changement de l'eau favorise la dissolution de l'hémi-hydrate β hydraté.

b. Dégradation des résistances mécaniques

L'évaluation de la dégradation mécanique des mélanges à base de sulfate de calcium a été réalisée sur la base de deux essais : vieillissement accéléré et vieillissement naturel.

b-1. Vieillissement accéléré

Trois séries d'éprouvettes fabriquées en liants à base de sulfates de calcium sont coulées et démoulées 24 heures après le début du malaxage et conservées dans des sacs étanches. Les trois séries d'éprouvettes sont sorties des sacs étanches à 28 jours.

- la 1ère série d'éprouvettes est séchée pendant 24 heures à 20°C et 50% d'humidité relative. Après le séchage, les 3 éprouvettes sont soumises à la flexion et à la compression.

- la 2ème série est conservée dans l'eau. Les essais de flexion et de compression sont réalisés après 28 jours de conservation des éprouvettes dans l'eau suivie de 24 heures de séchage à 20°C et 50% d'humidité relative.

- la 3ème série d'éprouvettes est soumise à 28 cycles d'immersion-séchage. Chaque cycle est constitué de *8h de séchage dans l'étuve à 35°C et de 16h d'immersion dans l'eau à 20°C*. Après ces 28 cycles, les éprouvettes sont séchées pendant 24 heures à 20°C et 50% d'humidité relative puis testé en flexion et en compression.

Les résistances mécaniques après les essais de vieillissement accéléré sont comparées avec celles à 28 jours pour estimer la résistance à l'eau des mélanges à haute teneur en sulfate de calcium. Le séchage des éprouvettes à 20°C – 50% HR après chacun des modes de conservation permet de valider le fait que les éprouvettes sont susceptibles d'être dans un état hydrique équivalent.

Le processus suivi pour les essais de vieillissement accéléré est résumé sur la *Figure 2.6*.

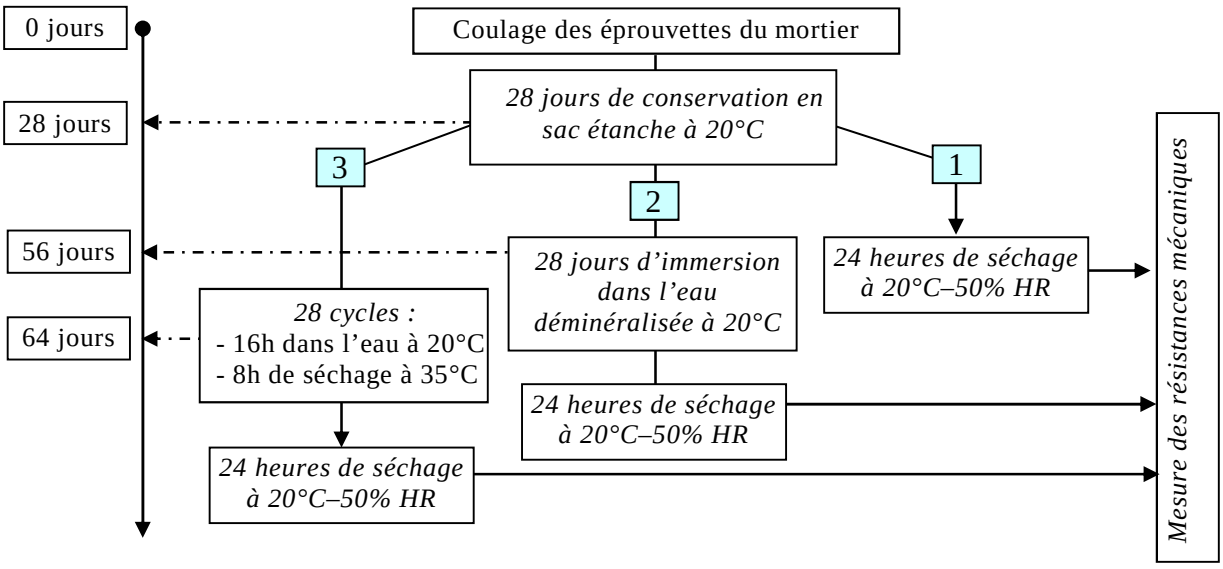


Figure 2.6. Résultats de vieillissement accéléré de l'hémi-hydrate β

Les résultats obtenus avec l'hémi-hydrate β présentés sur la *Figure 2.7* mettent en évidence la dégradation mécanique des éprouvettes fabriquées avec 100% hémi-hydrate β après les essais de vieillissement accéléré.

En comparant les deux modes de conservation, les cycles d'immersion-séchage entraînent une chute de résistance plus importante.

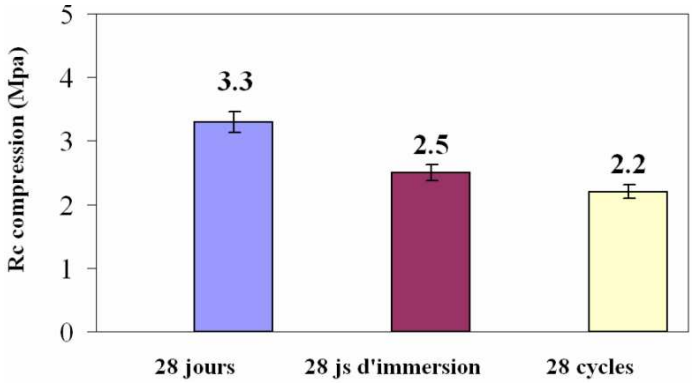


Figure 2.7. Résultats de vieillissement accéléré de l'hémi-hydrate β

b-2. Vieillissement naturel

L'essai de vieillissement naturel a aussi pour but d'évaluer la durabilité des mélanges [sulfates de calcium/ciment alumineux] vis-à-vis du processus de carbonatation, car l'ettringite, produit d'hydratation de ces mélanges, est sensible à la carbonatation.

Après la carbonatation, l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ se décompose en gypse $C\hat{S}H_2$, en calcite $C\hat{C}$ (soit aragonite, soit valtérite) et en hydroxyde d'aluminium AH_3 comme l'indique l'équation suivante :

Ettringite $\xrightarrow{\textit{Carbonatation}}$ **Gypse** + **Aragonite** ou/et **Valtérite** + **Hydroxyde d'aluminium**

Même dans un milieu à faible humidité, **Nishkawa et al.** (1992) ont observé la décomposition de l'ettringite en présence du gaz carbonique. Dans sa thèse, **Kuryatnyk T.** (2007) a rencontré le problème de carbonatation de l'ettringite avec les mélanges [sulfate de calcium / clinker sulfoalumineux] conservés à 20°C et 50% HR.

Dans notre travail de recherche, une série d'éprouvettes en mortier a été coulée et conservée en sac étanche jusqu'à 28 jours et ensuite, conservée pendant 1 an dans l'air à 20°C, 50% HR à titre de comparaison avec les résultats obtenus par **Kuryatnyk T.**

Une autre série des éprouvettes a été conservée à l'extérieur du laboratoire. Elles sont soumises aux intempéries pour étudier l'impact de la carbonatation et du lessivage. En effet, l'humidité et l'eau peuvent accélérer la carbonatation en favorisant la migration des ions HCO_3^- dans le matériau selon l'équation : $CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$

A l'échéance de 1 an, les résistances mécaniques sont mesurées et elles sont comparées avec les résultats à 28 jours. La démarche est résumée sur la *Figure 2.8.*

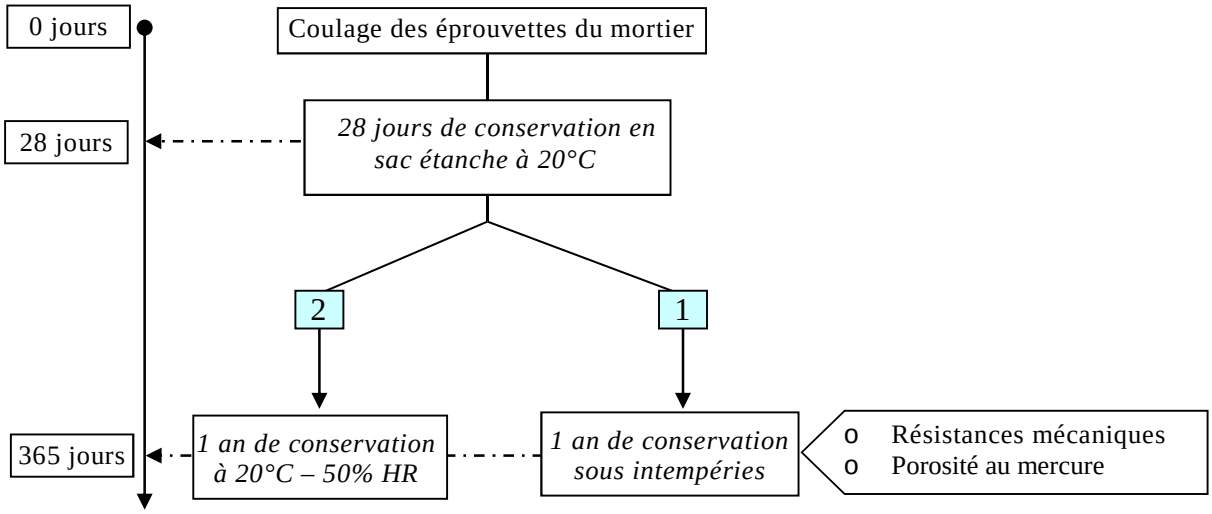


Figure 2.8. Démarche des essais de vieillissement naturel

Les résultats obtenus sur mortier avec 100% hémi-hydrate β mettent en évidence que les résistances mécaniques des mélanges sans ciment alumineux ne sont pas influencées par les modes de conservations : à 20°C-50%HR ou aux intempéries (*Figure 2.9-a*). Par contre, la conservation aux intempéries des mortiers en hémi-hydrate β provoque de fortes dégradations en surface (*Figure 2.9-b*).

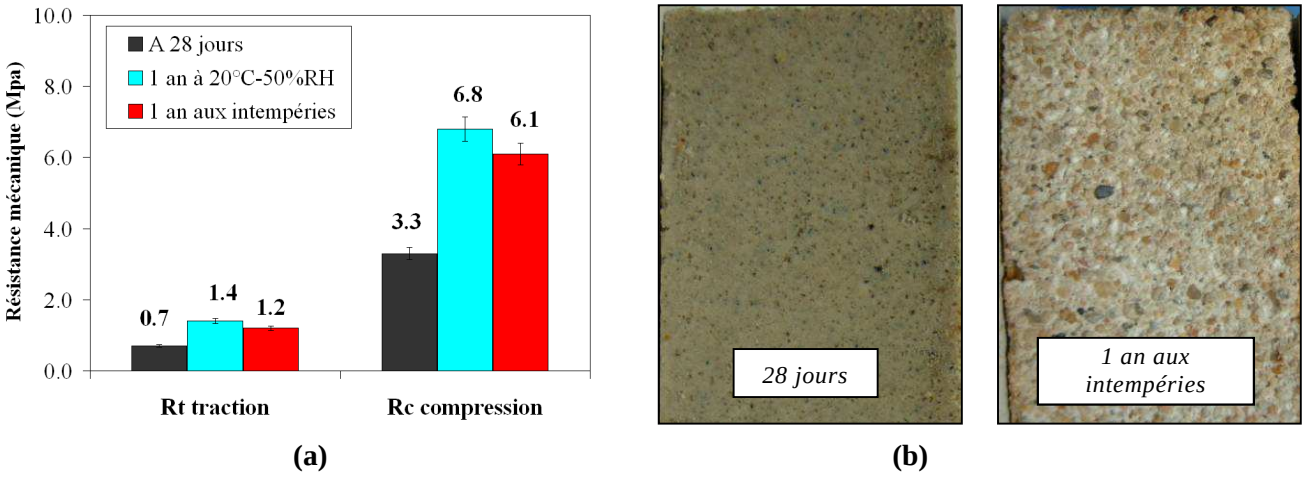


Figure 2.9. Résistances mécaniques et photos de mortier 100% plâtre après 1 an de vieillissement

2.2.2. Les méthodes de caractérisation de la microstructure

Les méthodes de caractérisation de la microstructure ont pour objectif de fournir des indicateurs sur les relations qui peuvent exister entre les propriétés macroscopiques détaillées précédemment et les caractéristiques chimique et physique intrinsèques aux matériaux dans le cadre de l'étude sur la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium.

L'étude de la microstructure est menée sur des microéprouvettes de pâte pure (Ø : 2 cm, h : 4 cm) coulées avec un rapport Eau sur Liant (E/L) égal à 0.35 pour l'anhydrite synthétique et pour l'hémi-hydrate β : 0.55. Après 28 jours de conservation en sac étanche à 20°C, l'hydratation est stoppée, les analyses pour caractériser la microstructure sont réalisées.

L'essai de lixiviation pour mesurer de la résistance à la dissolution des mélanges [sulfate de calcium / ciment alumineux] est également réalisé sur les éprouvettes en pâte pure de forme « plaquette » pour éviter le phénomène de diffusion.

La démarche des essais de caractérisation de la microstructure est résumée sur le schéma présenté sur la *Figure 2.10*.

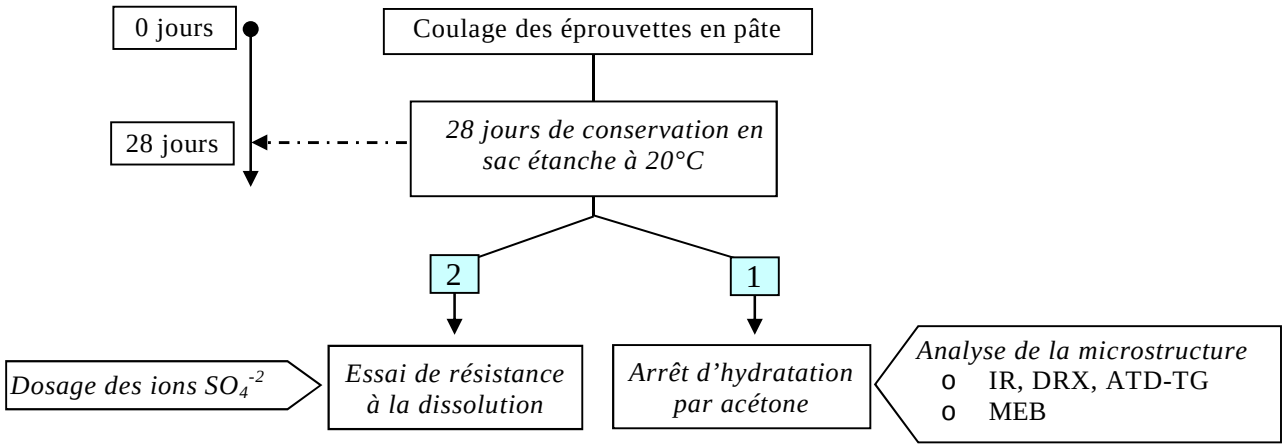


Figure 2.10. Démarche de caractérisation de la microstructure

Procédure d'arrêt d'hydratation

Le protocole d'arrêt d'hydratation varie selon les auteurs. **Rossetti et Medici** (1995) effectuent l'arrêt d'hydratation en plaçant les échantillons aux échéances souhaitées dans un mélange (acétone – éther), le matériau est ensuite filtré sur un Buchner puis placé dans un dessiccateur. **Zhang et Odler** (1996) effectuent un premier séchage à l'acétone, puis rincent les échantillons avec un mélange (acétone – éther).

Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode d'arrêt d'hydratation à l'aide d'acétone uniquement (**Peysson S.**, 2005). Elle a comparé dans sa thèse sa méthode avec les deux méthodes citées précédemment. Aucune différence n'a été observée.

Le protocole d'hydratation est donc le suivant :

1. Broyer grossièrement une microéprouvette avec un marteau ;
2. Plonger les échantillons cassés dans l'acétone ;
3. Conserver dans l'acétone pendant 48 heures ;
4. Filtrer la solution sur un Buchner afin d'extraire l'acétone excédentaire ;
5. Placer les échantillons dans un dessiccateur afin d'éviter leur carbonatation.

Après conservation des échantillons dans un dessiccateur pendant 48 heures, ils sont broyés à un diamètre inférieur à 100 µm pour être analysés.

2.2.2.2. Spectrométrie infrarouge à transformées de Fourier

La spectrométrie infrarouge à transformées de Fourier (IRTF) permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identification de certaines bandes d'absorption présentes sur son spectre. Chaque bande d'absorption correspond à un mode de vibration d'une liaison

chimique entre deux atomes, et si une liaison chimique est caractéristique d'un constituant, elle peut être considérée comme un traceur de celui-ci.

La spectrométrie infrarouge est réalisée sur un Spectromètre Perkin Elmer Spectrum One. Les analyses sont réalisées sur des poudres de l'échantillon à analyser qui a été broyé au préalable jusqu'à l'obtention de particules passant au tamis de 100 μm. L'échantillon est ensuite co-broyé avec du bromure de potassium (KBr) puis pastillé par pressage à 10 tonnes.

Les proportions suivantes ont été utilisées :

- 5 mg du matériau à analyser ;
- 300 mg de bromure de potassium (KBr) ;
- Prélèvement de 30 mg de ce mélange (KBr + échantillon) pour réaliser la pastille.

Le bromure de potassium joue le rôle de support pour le matériau testé : il est transparent sur la gamme des longueurs d'onde sur laquelle nous travaillons (450 à 4000 cm^{-1}).

La pastille est ensuite placée sur le parcours du faisceau infrarouge. Après avoir traversé l'échantillon, le faisceau est analysé, le rapport entre l'intensité incidente et l'intensité transmise est calculée. Chaque longueur d'onde correspond à un taux d'absorption et l'ensemble des taux d'absorption constitue le spectre.

Par IRTF, le suivi de l'hydratation des ciments peut être effectué. Cette technique permet d'identifier les produits mal cristallisés comme l'hydroxyde d'aluminium (AH_3) ou les produits présents en faible quantité, et donc non détectable en DRX.

Les nombres d'ondes correspondant aux différentes phases anhydres et hydratées susceptibles d'être analysées dans la suite des travaux sont présentés dans le *Tableau 2.4*. Ils sont issus des études de **R. A. Schroeder et L. L. Lyons** (1965), **Kuryatnyk T.** (2007), **Michel M.** (2009).

La *Figure 2.11* présente les spectres infrarouges de l'hémi-hydrate β, du gypse anhydre et de l'hémi-hydrate β hydraté après 28 jours d'hydratation. Le gypse $C\hat{S}H_2$ peut être dans un cas une phase anhydre, dans un autre cas une phase hydratée parce que l'hydratation de l'hémi-hydrate β forme du gypse comme l'indique la *Figure 2.11*.

On observe que les bandes d'absorption à (**3603, 3541**) cm^{-1} de la liaison O-H, (**1619**) cm^{-1} de $\nu_2 H_2O$; (**1143, 1090**) cm^{-1} et (**657, 599**) cm^{-1} de la liaison SO_4, caractéristique de l'hémi-hydrate, se transforme respectivement aux bandes d'absorption à (**3536, 3339**) cm^{-1} ; (**1621, 1685**) cm^{-1} ; (**1113, 1135**) cm^{-1} et (**600, 668**) cm^{-1}, caractéristiques du gypse, après l'hydratation du plâtre.

Tableau 2.4. Identification des principales phases anhydres et des hydrates par IRTF

Phases principales			***Notation***	***Nombre d'onde (cm^{-1})***
Phases anhydres	**Ciment alumineux**	Calcium Aluminate	CA	**(900 – 700)** « condensé » ν AlO_4 **(800 – 650)** « isolé » ν AlO_4 **(680 – 500)** « condensé » ν AlO_6 **(530 – 400)** « isolé » ν AlO_6
		Grossite	CA_2	
		Mayenite	$C_{12}A_7$	
		Ferrite	C_4AF	**530, 610, 650, 720** ν Fe-O 780, **720-530**, 810, 1200
		Gehlénite	C_2AS	459, 528, **626,** 655, 655, 796, 841, 914, 977, 998, 1005
	Sulfate de calcium	Gypse	$C\hat{S}H_2$	**461** ν_2 SO_4 ; **(668, 602)** ν_4SO_4 ; **(1135, 1116)** ν_3 SO_4 **1004** ν_1 SO_4 ; **(1621, 1685)** ν_2H_2O (doublet) ; **3404** ν_1H_2O ; **(3545, 3493)** ν_3H_2O
		Hémi-hydrates	$C\hat{S}H_{0.5}$	**(470, 425, 325)** ν_2 SO_4 ; **(660, 627, 600)** ν_4SO_4 **1004** ν_1 SO_4 ; **(1170, 1135, 1115, 1095)** ν_3SO_4 **1618** ν_2H_2O ; **(3515, 3400)** ν_1H_2O ; **3615** ν_3H_2O
		Anhydrite	$C\hat{S}$	**(594, 614, 674)** ν_4SO_4 ; **(1122, 1155)** ν_3SO_4
Phases hydratées		Ettringite	$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	**420, 412** ν_2 SO_4 ; **1120** ν_3 SO_4 ; **620, 607** ν_4 SO_4 **550** ν AlO_6 ; **855** Al-OH **1675-1640** ν_2 H_2O ; **3420** ν_1 et ν_3 H_2O ; **3640** ν OH
		Hydroxyde d'aluminium	AH_3	3620, 3527, 3464, 3380, **1023-1017**, 965, 937, 912, 797, 745, 665, 580, 557, 515, 500, 449
		Calcite	$C\hat{C}$	**712, 875, 1459** ν C-O

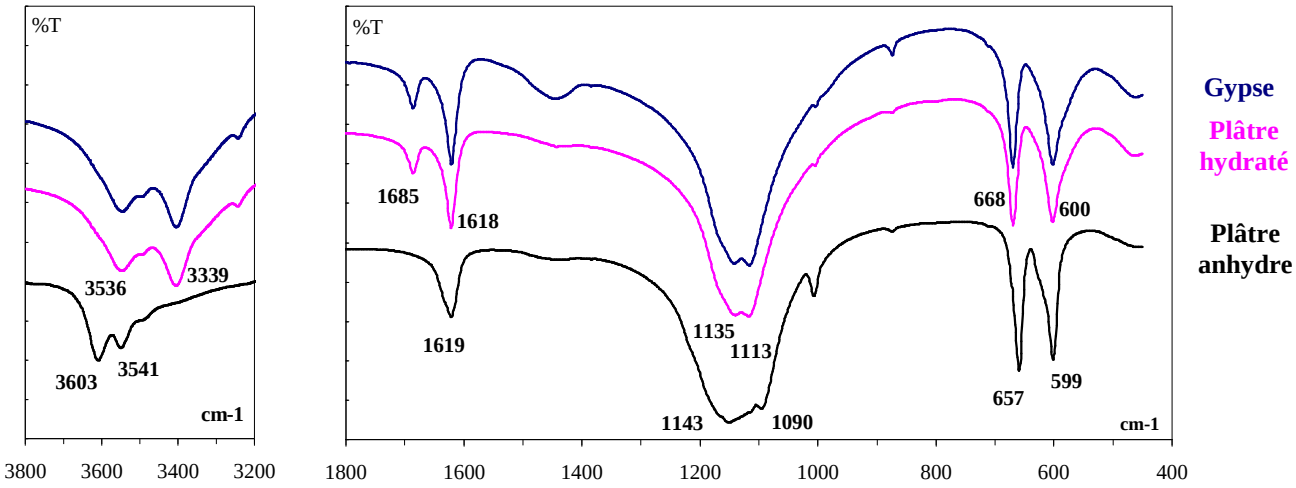


Figure 2.11. Spectres infrarouges de l'hémi-hydrate β, du gypse et de l'hémi-hydrate β hydraté

2.2.2.3. Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode d'analyse cristallographique qui permet d'accéder à la nature des réseaux cristallins des produits analysés et d'identifier une phase minérale sous réserve qu'elle soit bien cristallisée et qu'elle soit présente à des teneurs de 2 à 3 % en volume au minimum. Cette technique est utilisée par la suite pour suivre la consommation des principales phases anhydres cristallisées telles que les sulfates de calcium et

les aluminates de calcium, et plus particulièrement les phases anhydres résiduelles à 28 jours avant les essais de dissolution.

L'analyse a été réalisée au Centre de Diffraction de l'Université Claude Bernard Lyon 1. Le matériel utilisé est un diffractomètre Bruker D8 Advance piloté par un ordinateur couplé à un système informatique qui permet l'exploitation automatique des résultats. La longueur d'onde employée est la raie Kα = 1,54 Å. La gamme analysée est de 2θ = 4° à 2θ = 70° avec un pas de 0,022°.

Le *Tableau 2.5* présente les raies caractéristiques des phases identifiées par la DRX.

Tableau 2.5. Principales raies caractéristiques des phases identifiées par DRX

Phases principales			***Notation***	***2θ °***
Phases anhydres	**Ciment alumineux**	Calcium Aluminate	CA	**30,0** ; 35,5 ; 35,6 ; 37,3 ; 47,1.
		Grossite	CA_2	20 ; **25,4** ; 32,5 ; **34,7** ; 47.1
		Mayenite	$C_{12}A_7$	**18.0** ; 29,8 ; **33,4** ; 36,6 ; 41,1
		Ferrite	C_4AF	12,1 ; **33,9** ; 49,8
		Gehlénite	C_2AS	**31,3**
	Sulfate de calcium	Gypse	$C\hat{S}H_2$	**11,6** ; **20,7** ; 23,4 ; **29,1** ; 31,1 ; 33,3
		Hémi-hydrates	$C\hat{S}H_{0.5}$	**14,7** ; **25,7** ; **29,7** ; 32,2 ; 49,4
		Anhydrite	$C\hat{S}$	**25.4 ; 31.3 ; 38.6**
Phases hydratées		Ettringite	$C_6A\hat{S}_3H_{32}$	**9,1**; 15,8 ; 18,9 ; 22,9 ; 25,6 ; 32,2
		Hydroxyde d'aluminium	AH_3	**18,3** ; 20,2
		Calcite	$C\hat{C}$	**29,9** ; 31,0

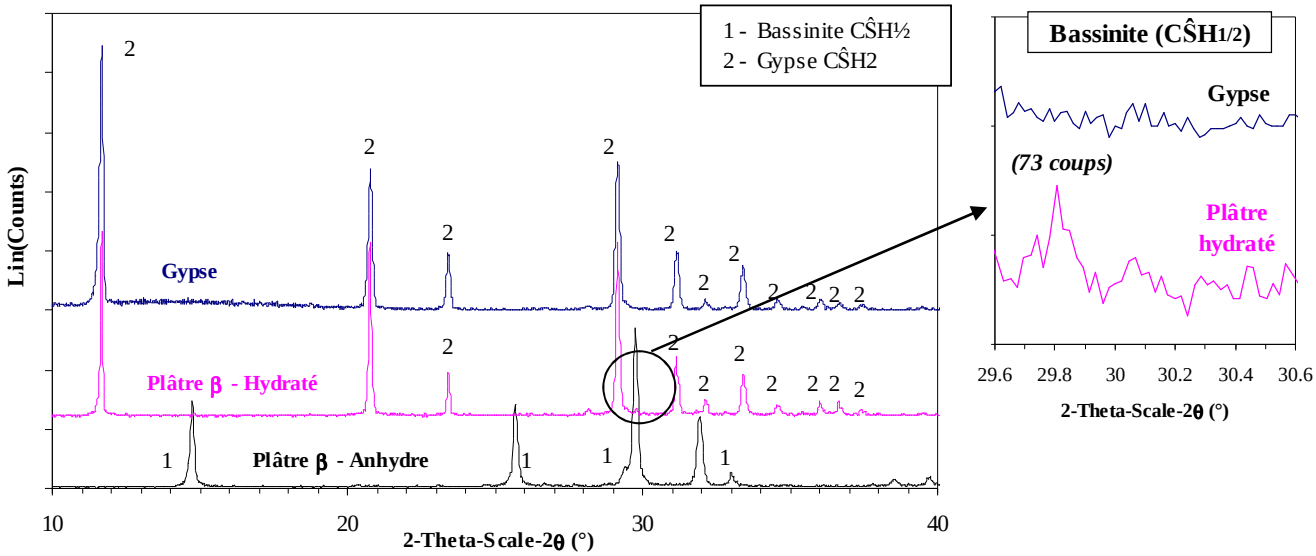


Figure 2.12. Diffractogrammes de l'hémi-hydrate β, du gypse et de l'hémi-hydrate β hydraté

La *Figure 2.12* présente les diffractogrammes de l'hémi-hydrate β, du gypse anhydre et de l'hémi-hydrate β après 28 jours d'hydratation ce qui confirme la formation de gypse après l'hydratation de l'hémi-hydrate β. Après 28 jours d'hydratation de l'hémi-hydrate β, on enregistre également la présence de la bassanite résiduelle $C\hat{S}H_{1/2}$, phase principale de l'hémi-hydrate, dont la raie principale est à 2θ = 29.8°.

Il faut préciser que le suivi de la formation des hydrates mal cristallisés comme l'hydroxyde d'aluminium AH_3, n'est pas fiable par diffraction des rayons X. Cela nécessite l'utilisation d'autres méthodes d'analyses telles qu'ATD-TG, IRTF ou MEB.

2.2.2.4. Analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermo-gravimétrique

L'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-TG) permet de suivre les effets thermiques (endothermique ou exothermique) ainsi que les pertes de masse associées à la déshydratation qui se produisent au sein d'un matériau soumis à un cycle de température imposé dans une atmosphère contrôlée.

L'appareillage utilisé est de type Setaram Setsys Evolution couplé à un logiciel de pilotage, d'analyse et de traitement des données : Setsoft 2000. L'équipement est composé d'une microbalance électronique (variation de masse +/- 20 mg) à laquelle est connecté et suspendu un capteur ATD afin d'obtenir une mesure simultanée ATD-TG. Le four du thermoanalyseur est équipé d'un résistor en graphite pouvant travailler de la température ambiante jusqu'à 1700°C, le thermocouple est de type « S » et sa gamme de mesure varie de -50 à 1600°C. Les creusets de mesure sont en alumine.

Les échantillons à analyser sont broyés à une granulométrie inférieure à 100µm. L'analyse s'effectue sur 50 mg de produit. La montée en température varie de la température ambiante jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 10°C/ minute, sous atmosphère d'azote.

Les températures de décomposition sont très variables d'un hydrate à l'autre et selon les procédures utilisées, comme le montre le *Tableau 2.6*.

*Tableau 2.6. Températures de décomposition des produits de l'hydratation du ciment (tiré de **Michel M.** (2009) et de **Murat M.** (1982))*

Composants	***Température de décomposition (°C)***	
	Murat M. (1982)	**Michel M.** (2009)
Ettringite	**120-155°C**	**130-150°C**, pic endothermique
Gypse	**130-170°C** perte de 1.5 H_2O **170-215°C** perte de 0.5 H_2O	**143°C**, perte de 1.5 H_2O, pic endothermique **170°C**, perte de 0.5 H_2O, pic endothermique **360°C**, $CaSO_4$ hexagonal → rhombique, Pic exothermique
Hydroxyde d'aluminium	**90-110°C** - AH_3 gel **280-310°C** - AH_3 cristallisé	**250-270°C**, pic endothermique
Calcite	-	**750°C**, pic endothermique

L'hydroxyde d'aluminium (AH_3) peut exister sous une forme amorphe et sous trois formes cristallines : la gibbsite, la bayérite et la nordstrandite (**Berger S.**, 2009). Les températures de décomposition de l'hydroxyde d'aluminium en ATD-TG sont différentes entre la phase amorphe et la phase cristallisée (**Murat M.**, 1982) (*Tableau 2.6).*

Les diagrammes d'ATD-TG de l'hémi-hydrate anhydre, du gypse et de l'hémi-hydrate après 28 jours d'hydratation, présentés sur la *Figure 2.13*, mettent en évidence la transformation quasiment totale de l'hémi-hydrate en gypse après l'hydratation.

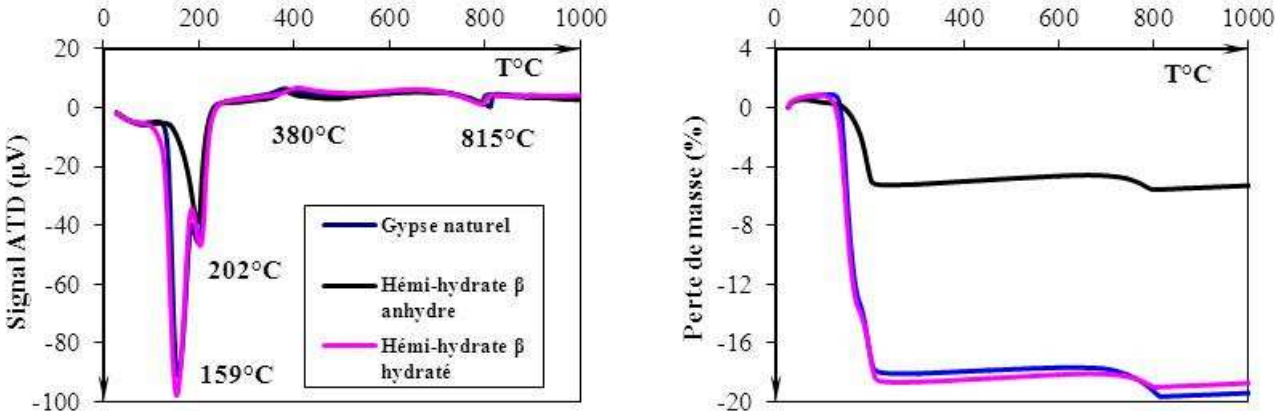


Figure 2.13. ATD-TG de l'hémi-hydrate β, du gypse et de l'hémi-hydrate β hydraté

2.2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage apporte des informations sur les hydrates formés au cours du durcissement (le gypse $C\hat{S}H_2$, l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$, l'hydroxyde d'aluminium AH_3)

Le principe de base de la MEB consiste à utiliser les électrons émis par la surface d'un solide lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques Kev. Le faisceau d'électrons émis par un ESEM est d'abord accéléré puis concentré. La tension d'accélération du faisceau est de 15 KV. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Les échantillons sont collés sur un portoir avec de la laque d'argent conductrice.

Le microscope utilisé est un Philips XL30 ESEM-FEG. Les observations ont été réalisées au Centre Technologique des Microstructures à l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Dans notre étude, le MEB donne un accès à des informations sur :

- l'arrangement des cristaux de gypse, des hémi-hydrates, de l'anhydrite et de l'ettringite dans la matrice cimentaire
- la morphologie des hydrates formés : l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium

L'observation au Microscope Electronique à Balayage met en évidence une structure d'aiguilles de gypse dans la matrice cimentaire de l'hémi-hydrate β hydraté (*Figure 2.14*).

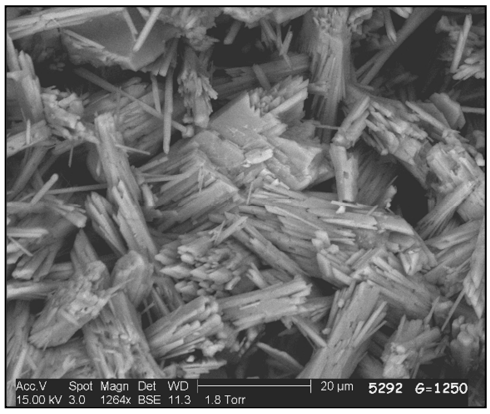


Figure 2.14. Observation au MEB de l'hémi-hydrate β hydraté à 28 jours

2.2.2.6. Essai de résistance à la dissolution

Dans sa thèse, **Kuryatnyk T. (2007)** a utilisé un essai Soxhlet pour évaluer la résistance à la lixiviation des mélanges à base de sulfates de calcium en suivant la cinétique de dissolution et la quantité de sulfate de calcium dissous au cours de l'essai de lixiviation. Les essais ont été effectués sur les mortiers. Cet essai est difficile à mettre en œuvre et notamment par son appareillage. Dans notre étude, nous avons développé un essai de lixiviation plus simple.

Protocole de l'essai de lixiviation:

L'essai de lixiviation sera réalisé sur pâte pure. Les échantillons de pâte pure, plaquettes (3×5×0.4cm), ont été coulées avec un rapport eau sur liant (E/L) égal à 0.35 pour les mélanges [Anhydrite / ciment alumineux] et un rapport eau sur solide égal à 0.55 pour les mélanges [Plâtre β / ciment alumineux]. Elles ont été conservées en sac étanche pendant 28 jours. Les échantillons sont soumis à l'essai de lixiviation. Les échantillons « plaquette » ont été choisis, par rapport à des microéprouvettes, pour diminuer l'effet de la diffusion dans le matériau.

Les échantillons sont maintenus suspendus de telle sorte que toutes les faces soient exposées. Ils sont immergés dans l'eau déminéralisée avec un rapport de masse **Eau sur Solide de 40** pour éviter le problème de la saturation des ions sulfates dans la solution.

Le flacon contenant les échantillons est soumis à l'agitation avec une fréquence de 90 aller-retour/min (*Figure 2.15*).

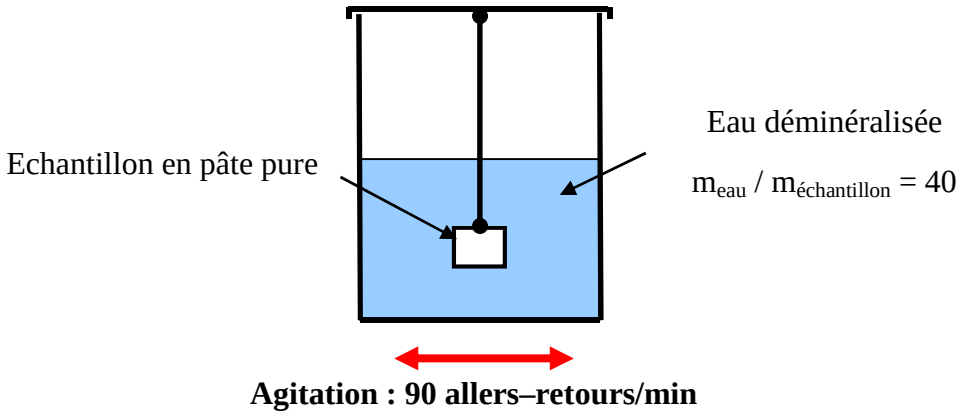


Figure 2.15. Protocole de l'essai de lixiviation

Les échéances d'analyse ont été fixées à **1 heure, 7 heures, 24 heures, 48 heures et 72 heures**. Après chaque échéance, l'eau est renouvelée, la solution est récupérée pour être analysée. Les teneurs de sulfate SO_4^{-2} (mg/l) sont dosés par chromatographie ionique.

La *Figure 2.16* présente l'évolution de la teneur en SO_4^{-2} cumulée et l'état des plaquettes fabriquées avec 100% de l'hémi-hydrate β au cours de l'essai de lixiviation.

La forte dégradation des éprouvettes ne permet pas de poursuivre l'essai de lixiviation au de là de 72 heures.

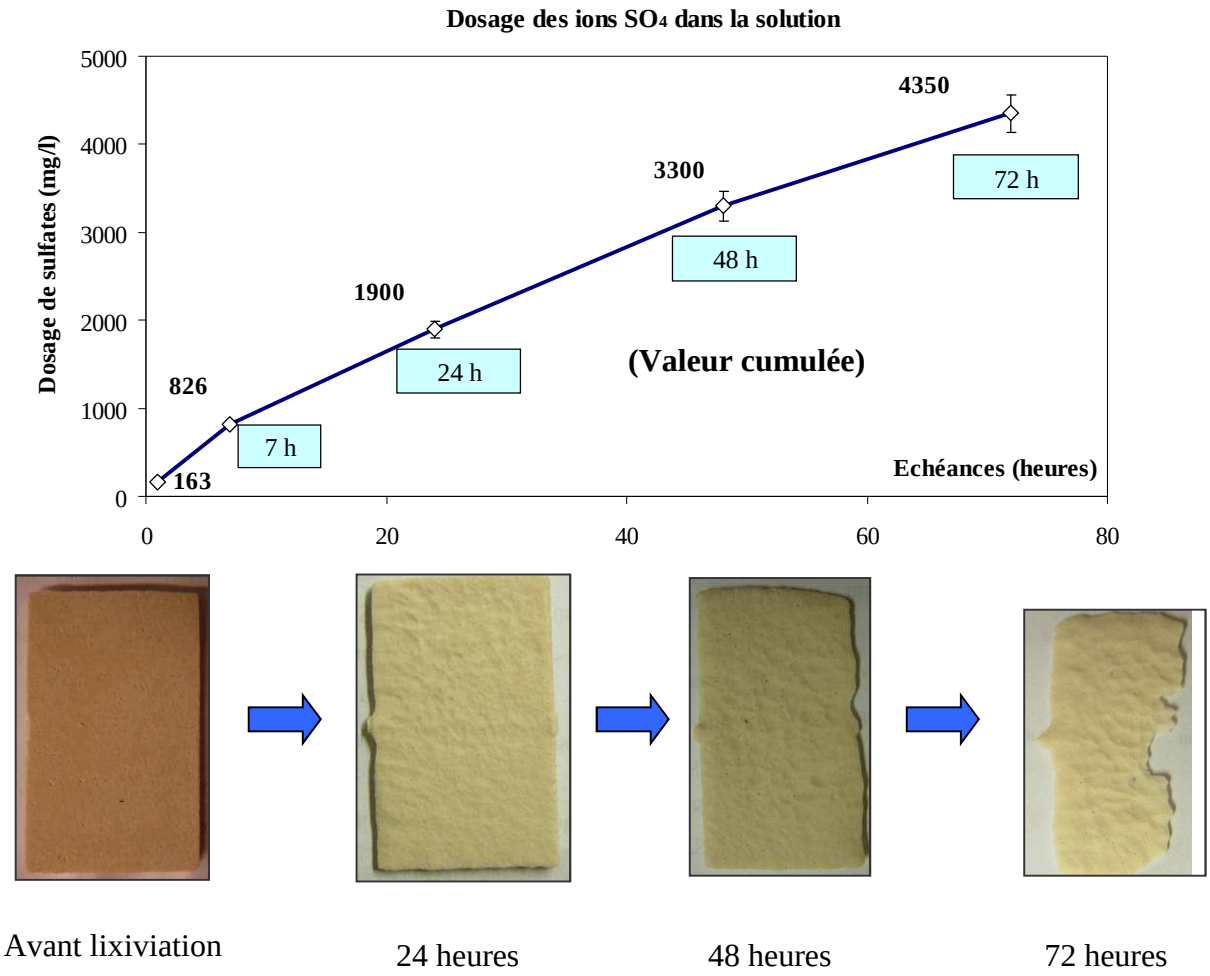


Figure 2.16. Résultat de l'essai de lixiviation du mélange 100% hémi-hydrate β

2.3. Caractérisation des matières premières

Ce paragraphe présente la caractérisation des matières premières utilisées dans la thèse.

Quatre sulfates de calcium de natures différentes sont utilisés :

- un gypse naturel - $C\hat{S}H_2$
- Deux hémi-hydrates : α et β - $C\hat{S}H_{1/2}$
- une anhydrite synthétique - $C\hat{S}$

Cinq ciments alumineux sont étudiés qui diffèrent par leur finesse ou la nature des phases cristallochimiques qui les composent (*Tableau 2.7*) :

Tableau 2.7. Phases cristallochimiques principales des ciments alumineux

Ciment alumineux	Phases cristallochimiques	Notation
Fondu Fondu broyé	Aluminate de calcium	CA
Ternal White	- Aluminate de calcium - Grossite	CA CA_2
CAC-3	Aluminate de calcium	CA (sans $C_{12}A_7$)
CAC-4	Mayenite	$C_{12}A_7$

Les caractéristiques suivantes ont été mesurées.

- concernant les caractéristiques physiques : la masse volumique, les surfaces spécifiques Blaine et B.E.T, l'analyse granulométrique ont été réalisées.

- concernant les caractéristiques minéralogiques : la diffraction des rayons X, la spectrométrie infrarouge à transformées de Fourier, l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique ainsi que la microscopie électronique à balayage ont été réalisées.

2.3.1. Caractéristiques physiques

La finesse du liant est une caractéristique importante : lors du gâchage, plus la surface des grains du liant en contact avec l'eau est grande, plus la dissolution est en principe rapide. La finesse du liant peut être caractérisée par la surface spécifique : c'est la surface totale des grains contenus dans une masse unitaire de poudre. Les deux méthodes permettant de déterminer la surface spécifique sont la surface spécifique Blaine et la surface spécifique B.E.T.

La mesure de la surface spécifique Blaine, réalisée avec l'appareil appelé « perméabilimètre de Blaine (EN 196- 6), est basée sur l'arrangement granulaire. Elle repose sur le principe que le temps nécessaire à un volume d'air donné pour traverser une poudre testée est lié à la surface spécifique de la poudre.

Les surfaces spécifiques B.E.T sont évaluées à l'aide d'un dispositif BET COULTRONICS Micromerictics 2100E à l'azote qui permet d'évaluer la totalité de la surface des particules de poudre y compris la surface des pores ouverts ou criques sur laquelle des molécules de gaz d'azote viennent s'absorber.

L'analyse granulométrique laser permet d'établir la répartition granulométrique d'une poudre. Nous tiendrons comme valeurs significatives le diamètre moyen D_{50}, qui correspond au

diamètre pour lequel 50% des grains (en volume) ont un diamètre inférieur, et la répartition granulométrique. L'appareil utilisé est un Mastersizer Micro de MALVERN couplé à un ordinateur équipé d'un logiciel permettant d'effectuer les commandes. Les poudres à analyser sont introduites par voie liquide. La poudre est dispersée dans un bécher de 600 ml à 1000 ml contenant de l'éthanol, la pompe fonctionne à 2500 tours par minute. L'obscuration visée est comprise entre 10 et 30 %. La gamme des diamètres mesurables s'étend de 0.3 à 300 microns.

2.3.1.1. Les sulfates de calcium

Les paramètres physiques des sulfates de calcium avec la présence des surfaces spécifiques et le diamètre moyen D_{50} sont présentés dans le *Tableau 2.8*.

Tableau 2.8. Caractéristiques physiques des sulfates de calcium

Paramètre		***Gypse***	***Hémi-hydrate α***	***Hémi-hydrate β***	***Anhydrite synthétique***
Masse volumique *(g/cm³)*		2.30	2.75	2.60	2.86
Surface spécifique	Blaine *(cm²/g)*	5474	3120	7180	3240
	BET *(m²/g)*	2.1	0.98	3.03	0.99
Diamètre moyen *(µm)*		16	33	19	39

Les grains du gypse et de l'hémi-hydrate β sont plus petits que ceux de l'anhydrite synthétique et de l'hémi-hydrate α avec les diamètres moyens plus faibles, respectivement de 16 et 19µm contre 39 et 33µm.

Les surfaces spécifiques, mesurées avec le Blaine et le BET, du gypse et du plâtre β sont aussi plus élevées que celles de l'hémi-hydrate α et de l'anhydrite.

Les surfaces spécifiques très importantes de l'hémi-hydrate β par rapport aux autres sulfates de calcium entraînent une demande en eau plus élevée des mélanges à base de plâtre β. Le taux de gâchage des mélanges utilisé dans la suite de la thèse est donc de 0.8 pour l'hémi-hydrate β et de 0.5 pour le gypse, l'hémi-hydrate α et l'anhydrite synthétique (réglé à iso consistance).

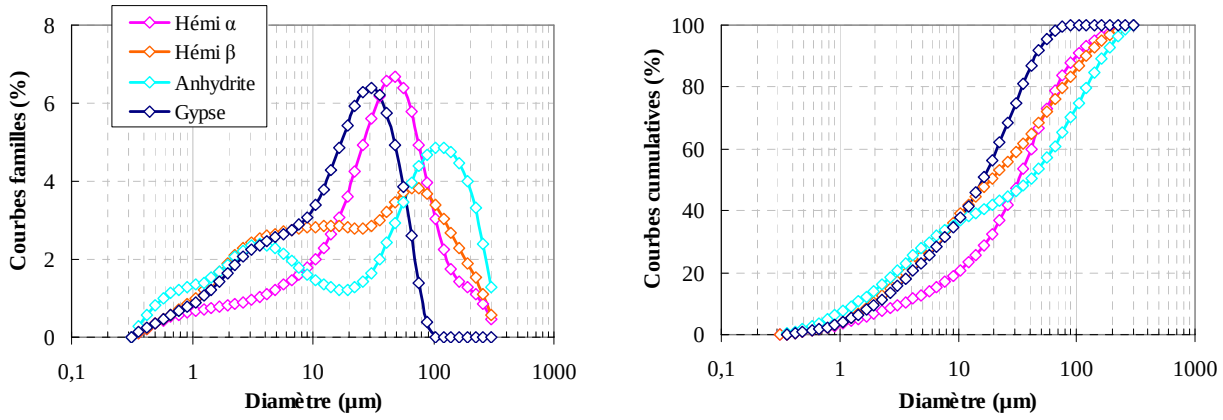


Figure 2.17. Analyse granulométrique des sulfates de calcium

La répartition granulométrique des sulfates de calcium est présentée sur la *Figure 2.17*. Nous constatons que les courbes granulométriques du gypse naturel, de l'hémi-hydrate α et de

l'anhydrite synthétique ont une famille centrée à 20µm pour le gypse et à 40µm pour l'hémi-hydrate α et anhydrite synthétique. La répartition des grains de l'hémi-hydrate β est étalée entre 3µm à 100µm.

Pour les diamètres inférieurs à 10µm, les répartitions granulométriques de l'anhydrite synthétique et de l'hémi-hydrate α sont identiques. La même distribution granulométrique est également observée sur l'hémi-hydrate β et le gypse pour les diamètres inférieurs à 10µm

Concernant la répartition granulométrique du gypse, on observe un épaulement qui se trouve vers 4µm. Par ailleurs, tous les grains passent au tamis de 100µm.

2.3.1.2. Les ciments alumineux

Le *Tableau 2.9* présente les paramètres physiques des ciments alumineux : des surfaces spécifiques et le diamètre moyen D_{50} des ciments alumineux utilisés dans notre étude.

Tableau 2.9. Caractéristiques physiques des ciments alumineux

Paramètre		***Fondu***	***Fondu broyé***	***Ternal White***	***CAC-3***	***CAC-4***
Masse volumique *(g/cm³)*		3.19	3.14	2.87	3.14	2.95
Surface spécifique	Blaine *(cm²/g)*	3180	4210	3965	4640	3274
	BET *(m²/g)*	0.83	1.00	1.02	1.21	0.88
Diamètre moyen *(µm)*		44	33	20	14	30

Les courbes granulométriques du Fondu et du Fondu broyé, obtenues par analyse granulométrique laser, sont présentées sur la *Figure 2.18*.

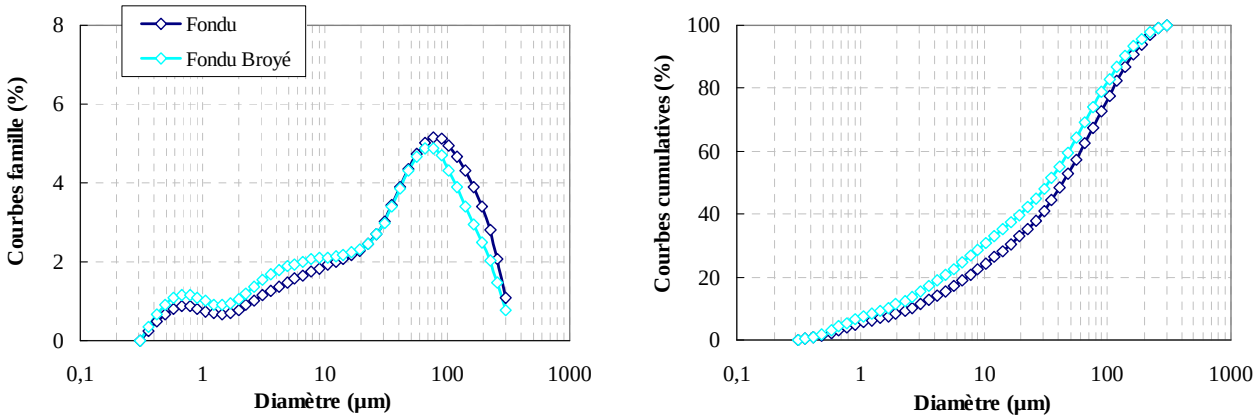


Figure 2.18. Analyse granulométrique du ciment Fondu et Fondu broyé

Les répartitions granulométriques du Fondu et du Fondu broyé sont trimodales :

- la première population est centrée sur 0,8 µm ;
- la deuxième population est sur 6 µm ;
- la troisième population est centrée sur 55 µm.

Le broyage du Fondu a réduit la proportion des gros grains et a augmenté la quantité de grains qui concernent les deux familles centrées à 0,8 et 6 µm.

Le broyage du Fondu a pour effet (*Tableau 2.9*) :

- de réduire le diamètre moyen déterminé sur la courbe cumulée ;
- d'augmenter la surface spécifique BET par adsorption d'azote
- d'augmenter la surface spécifique Blaine donc de changer l'arrangement granulaire.

Les courbes granulométriques des ciments alumineux, obtenues par analyse granulométrique laser, sont présentées sur la *Figure 2.19*.

La répartition granulométrique est bimodale avec le CAC-4 : les populations sont centrées sur 0.8 µm et 48 µm. La distribution granulométrique du ciment Ternal White s'établit en 3 populations, centrées sur 0.8 µm, 6 µm et 48 µm. La granulométrie du ciment CAC-3 est constituée de quatre populations des grains, centrées respectivement sur 0.8 µm, 6 µm, 30 µm et 222µm.

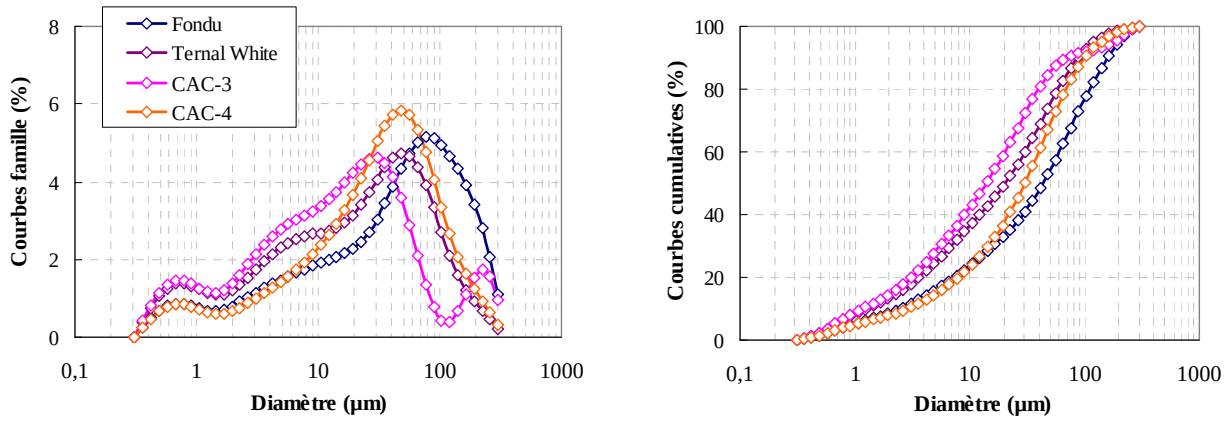


Figure 2.19. Analyse granulométrique des ciments alumineux

2.3.2. Caractéristiques chimiques et minéralogiques

Les caractéristiques chimiques et minéralogiques sont obtenues au moyen des analyses suivantes : une analyse chimique par ICP-OES (Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma à Couplage Inductif), les analyses par diffraction des rayons X et par spectrométrie infrarouge à transformées de Fourier.

L'analyse chimique des matières premières a été réalisée par le Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy. La préparation de l'échantillon se fait par calcination (avec du $LiBO_2$) suivie d'une dissolution par HNO_3. La solution obtenue est analysée directement par ICP-OES (Spectrométrie d'Emission Optique à Plasma à Couplage Inductif) pour le dosage des éléments majeurs et mineurs (+perte au feu) et par ICP-MS (Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif) pour l'analyse de traces (43 éléments).

2.3.2.1. Les sulfates de calcium

a. Analyse chimique

L'analyse chimique des sulfates de calcium est présentée dans le *Tableau 2.10*

La *Figure 2.20* présente les teneurs des oxydes CaO et SO_3 mesurées par analyse chimique et les valeurs théoriques calculées avec les formules chimiques des sulfates de calcium. Les teneurs en SO_3 des sulfates de calcium mesurées par analyse chimique, sont moins

importantes que celles théoriquement calculées. En revanche, les dosages d'oxyde de calcium CaO mesurés sont légèrement plus élevés que ceux calculés.

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'impureté des sulfates de calcium : la présence de la calcite $CaCO_3$ contenant le CaO dans le gypse et les hémi-hydrates ; la présence de la chaux $Ca(OH)_2$ dans l'anhydrite synthétique.

Les phases principales des sulfates de calcium ainsi que la présence des impuretés seront étudiées avec les analyses minéralogiques IR, DRX et ATD-TG.

Tableau 2.10. Analyse chimique des sulfates de calcium

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	**CaO**	MgO	K_2O	Na_2O	**SO_3**	TiO_2	MnO	P_2O_5
Gypse	0.55	0.11	0.05	**33.1**	0.47	<l.d	<l.d	**43.6**	0.008	0.002	<l.d
Hémi α	0.27	<l.d	0.03	**38.7**	0.1	<l.d	<l.d	**52.4**	0.003	<l.d	<l.d
Hémi β	0.22	<l.d	<l.d	**38.7**	0.11	<l.d	<l.d	**52.0**	0.004	<l.d	<l.d
Anhydrite	<l.d	0.05	0.06	**41.6**	0.07	0.01	0.03	**57.8**	0.013	0.0023	<l.d

l.d : Limite de détermination
n.d : non dosé

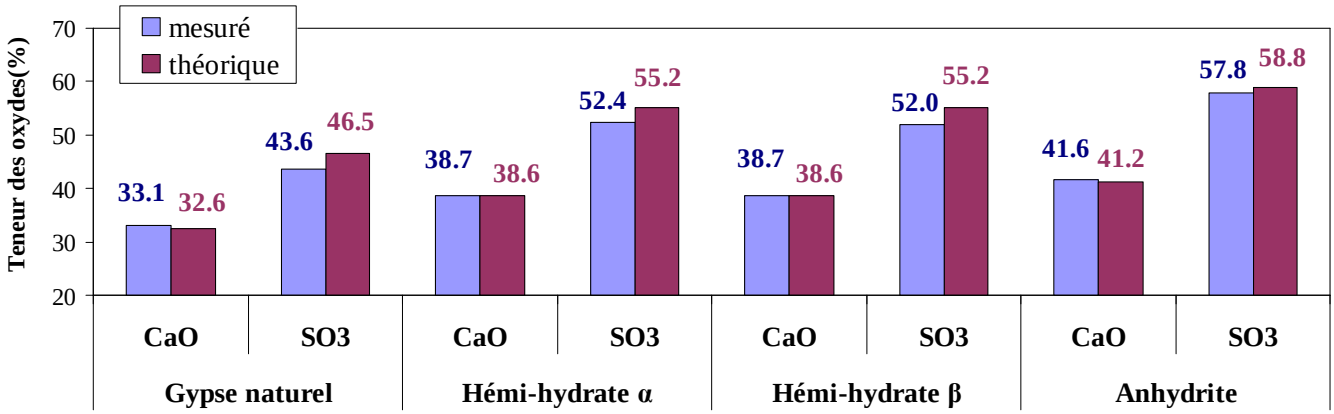


Figure 2.20. Teneur des oxydes CaO et SO_3 mesurés et théoriques

b. Spectrométrie infrarouge à transformées de Fourier

La spectroscopie infrarouge a été appliquée à l'étude des phases du système $CaSO_4.H_2O$, par plusieurs chercheurs. Compte tenu de la complexité des spectres, considérons les bandes infrarouges qui correspondent aux modes fondamentaux de vibration des ions SO_4 et de l'eau représentés sur le schéma suivant:

Molécules d'eau: ν_3 = νa vibration de valence antisymétrique;

ν_1 = νs vibration de valence symétrique;

ν_2 = δ vibration de déformation;

Ions tétraédriques: ν_3 = νa vibration de valence antisymétrique;

(SO_4) ν_1 = νs vibration de valence symétrique;

ν_2 = δs vibration de déformation symétrique;

ν_4 = δa vibration de déformation antisymétrique;

Dans le *Tableau 2.11*, sont reportées les données de la littérature qui varient légèrement suivant la source (**Murat M.**, 1977). Puisque le système est très complexe il est préférable de faire une discussion séparée pour chaque spectre.

Bibliographique : - Pour le gypse, les hémi-hydrates : **A. BACHIORRINI.** Ist. Chimica Generale ed Applicata Politecnici di Torino - Italie, 25-27 mai 1977, 181.

- Pour l'anhydrite : **P. A. ESTEP, J. J. KOVACH, C. KARR** J. Anal. Chem., 1968, 40, 358;

Tableau 2.11. Données infrarouge pour les sulfates de calcium

Source	**ν_3 H_2O (cm^{-1})**	**ν_1 H_2O (cm^{-1})**	**ν_2 H_2O (cm^{-1})**	**ν_3 SO_4 (cm^{-1})**	**ν_1 SO_4 (cm^{-1})**	**ν_4 SO_4 (cm^{-1})**	**ν_2 SO_4 (cm^{-1})**
Gypse	3540 3490	3420 3400	1680 1618	1160 1142 1118	1003	668 604 592	460 318
Plâtre α	3615	3550 3400	1620	1160 1140 1115 1097	1006	665 630 597	455 420 370
Plâtre β	3615	3545 3400	1618	1170 1135 1115 1095	1006	660 627 600	470 425 325
Anhydrite II				1175 1148 1115	1008	669 606 587	502 240

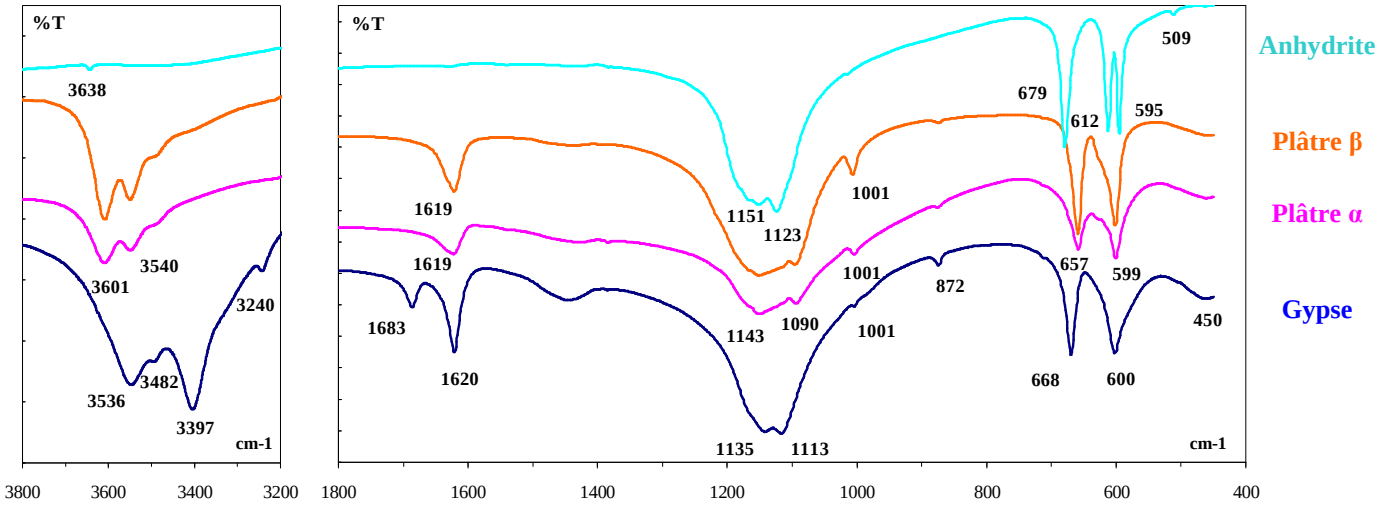


Figure 2.21. Spectres infrarouges des sulfates de calcium

Les spectres infrarouges des sulfates de calcium étudiés dans notre étude sont présentés sur la *Figure 2.21*. Les bandes d'absorption attribuées aux liaisons inter-atomiques dans les sulfates de calcium sont présentées dans le *Tableau 2.12*.

En analysant les spectres infrarouges et le tableau récapitulatif, nous observons certainement des différences entre le spectre infrarouge des hémi-hydrates avec celui du gypse :

le doublet de l'hémi-hydrate (1143-1090 cm^{-1}) se transforme en doublet du gypse (1113, 1135 cm^{-1}) ; le doublet de l'hémi-hydrate (3601, 3540 cm^{-1}) se transforme en triplet du gypse (3536, 3482, 3397 cm^{-1}) et particulièrement la bande à 1619 cm^{-1} de l'hémi-hydrate se transforme en doublet d'eau (1683, 1620 cm^{-1}) du gypse.

Les pics représentant la calcite (872-1432 cm^{-1}) sont plus intenses pour le gypse que pour les hémi-hydrates. Pour l'anhydrite, on observe les bandes de vibrations des ions SO_4 à (679, 612, 595cm^{-1}) de ν_4 SO_4 et à (1151-1123 cm^{-1}) de ν_3 SO_4. La présence de la chaux CH est également détectée sur le spectre infrarouge d'anhydrite synthétique, la bande d'absorption est à 3638 cm^{-1}.

Tableau 2.12. Bandes d'absorption infrarouge des sulfates de calcium

Source	ν_3 H_2O (cm^{-1})	ν_1 H_2O (cm^{-1})	ν_2 H_2O (cm^{-1})	ν_3 SO_4 (cm^{-1})	ν_1 SO_4 (cm^{-1})	ν_4 SO_4 (cm^{-1})	ν_2 SO_4 (cm^{-1})
Gypse	3536 3482	3397 3240	1683 1620	1135 1113	1001	668 600	450
Plâtre α Plâtre β	3601	3540	1619	1143 1090	1001	657 599	450
Anhydrite II				1151 1123		679 612 595	502 240

c. Diffraction des rayons X des sulfates de calcium

Les diagrammes de diffraction des rayons X des sulfates de calcium permettent d'identifier les raies principales qui les composent (*Figure 2.22*).

Les trois raies principales qui se situent à 2θ = **11.58°, 20.68° et 29.06°** sont attribuées au gypse $C\hat{S}H_2$. La phase principale des hémi-hydrates α et β est la bassanite $C\hat{S}H_{0.5}$. Ses raies principales se trouvent à 2θ = **14.74°, 25.67° et 29.72°.** Pour l'anhydrite synthétique, les raies principales se situant à 2θ = **25.4°, 31.3° et 38.6°** sont attribuées à l'anhydrite $C\hat{S}$.

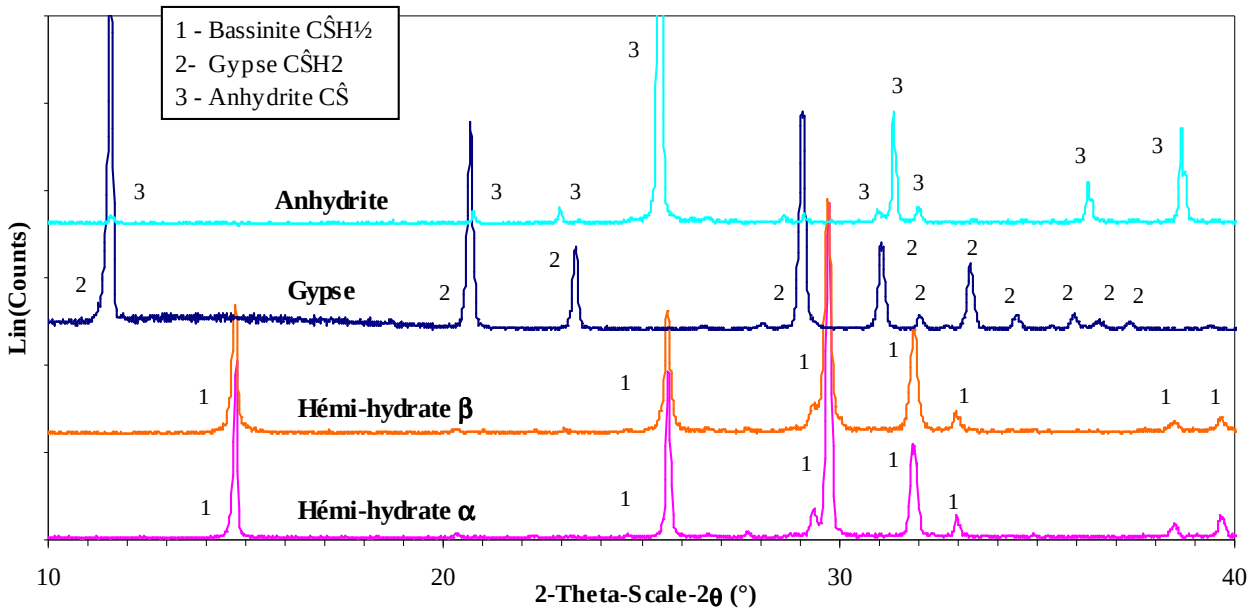


Figure 2.22. Diffraction des Rayons X des sulfates de calcium

d. Analyse thermique différentielle des sulfates de calcium

Les courbes de l'analyse thermique différentielle (*Figure 2.23*) des sulfates de calcium mettent en évidence la présence de gypse $C\hat{S}H_2$ dans le gypse naturel (pics endothermiques à 159°C pour la décomposition de 1.5 molécules d'eau et à 202°C pour la décomposition de 0.5 molécules d'eau) et de la bassanite $C\hat{S}H_{0.5}$ dans les hémi-hydrates (pic endothermique 202°C).

Le changement de l'anhydrite hexagonale en anhydrite orthorhombique est observé sur les courbes ATD du gypse et de l'hémi-hydrate β à 380°C. L'analyse thermique différentielle révèle également la présence de la calcite dans les sulfates de calcium – pic endothermique à 815°C sauf dans le cas de l'anhydrite synthétique.

La quantité d'eau liée mesurée est de 18.96 % avec le gypse, de 5.57% avec l'hémi-hydrate α et de 5.62% avec l'hémi-hydrate β. A partir de la quantité d'eau liée, on peut déterminer la quantité de gypse $C\hat{S}H_2$ dans le gypse naturel et de bassanite $C\hat{S}H_{0.5}$ dans l'hémi-hydrate α et β par les équations suivantes :

- $$[\%\ \text{gypse}] = \frac{M_{C\bar{S}H_2}}{M_{2H}}[\%\ \text{eau liée}] = \frac{172}{36}[\%\ \text{eau liée}]$$
- $$[\%\ \text{hémi-hydrate}] = \frac{M_{C\bar{S}H_{0.5}}}{M_{0.5H}}[\%\ \text{eau liée}] = \frac{145}{9}[\%\ \text{eau liée}]$$

La quantité de gypse $C\hat{S}H_2$ dans le gypse naturel est de 90.6%.

La quantité de bassanite $C\hat{S}H_{0.5}$ dans l'hémi-hydrate α et β est de 89.7% et de 90.5%.

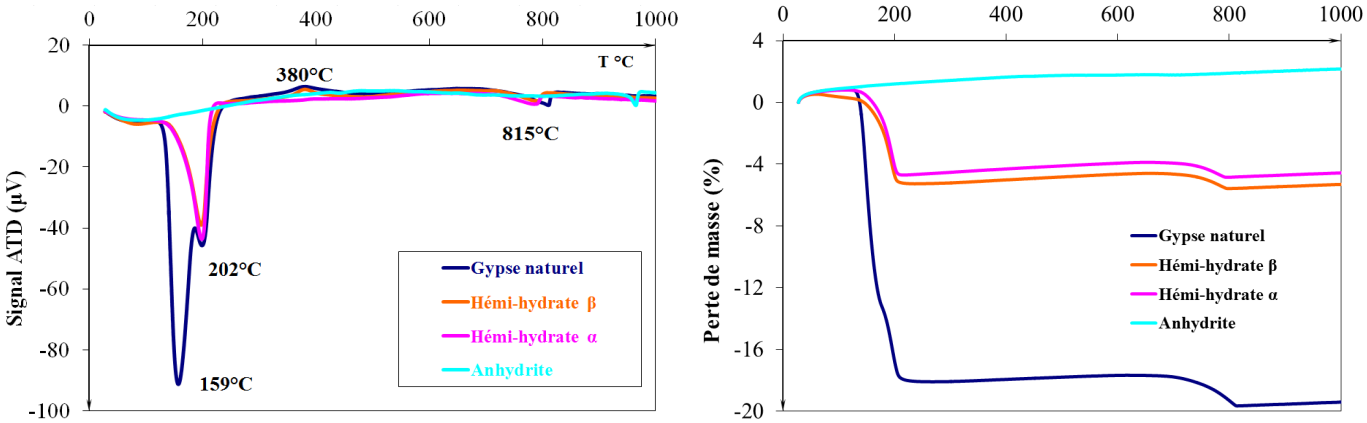


Figure 2.23. Analyse thermique différentielle des sulfates de calcium

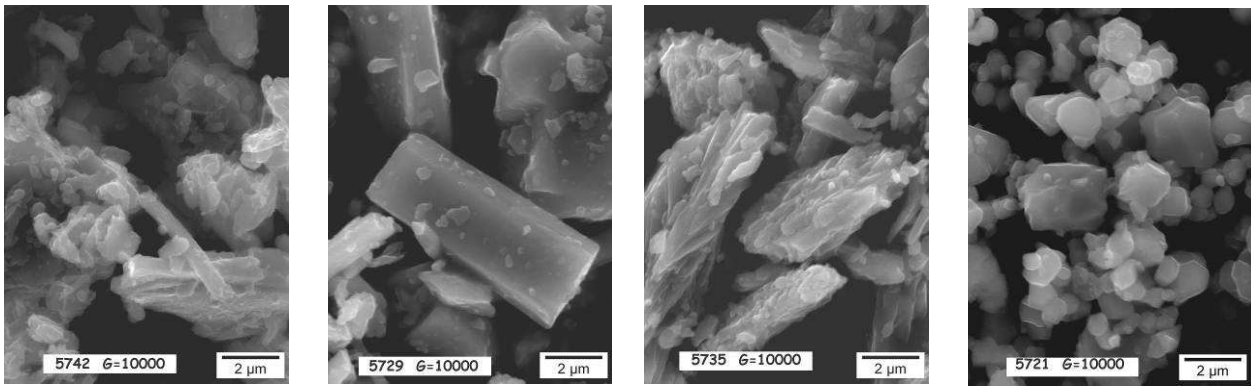
e. Observation au MEB

L'observation des échantillons anhydres de sulfate de calcium est présentée sur la *Figure 2.24*.

La morphologie du gypse naturel est un exemple de la structure feuilletée en couches parallèles avec des inclusions de cristaux composés (*Figure 2.24-a*).

L'hémi-hydrate α se compose de cristaux nets (*Figure 2.24-b*) tandis que la structure de l'hémi-hydrate β contient des cristaux dont la surface est très irrégulière (*Figure 2.24-c*) ce qui explique le fait que les valeurs de la surface spécifique BET et de la finesse Blaine sont les plus importantes.

La structure de l'anhydrite synthétique se compose de petits cubes (*Figure 2.24-d*).



(a) – Gypse **(b) – Hémi-hydrate α** **(c) – Hémi-hydrate β** **(d) – Anhydrite**

Figure 2.24. Observation au MEB des échantillons de sulfate de calcium

2.3.2.2. Les ciments alumineux

a. Analyse chimique

L'analyse chimique des ciments alumineux est présentée dans le *Tableau 2.13*.

Tableau 2.13. Analyse chimique des ciments alumineux

	SiO_2	**Al_2O_3**	Fe_2O_3	**CaO**	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2	MnO	P_2O_5
Fondu	4.15	**39.86**	15.96	**37.19**	0.60	0.1	0.06	0.10	1.88	0.35	0.27
TW	0.26	**69.68**	0.16	**29.78**	0.15	0	0.23	0.27	0.04	0.01	-
CAC-3	5.0	**42**	15.5	**34.6**	0.50	0.1	0.4	0.30	1.9	-	-
CAC-4	4.04	**37.80**	7.52	**47.68**	0.50	0.19	0.05	0.17	1.54	0.03	0.07

En comparant les ciments alumineux, nous observons que le Ternal White contient la plus forte teneur en oxyde d'alumine Al_2O_3 mais il comporte très peu de silice (SiO_2) et d'oxyde de fer (Fe_2O_3). Les compositions chimiques du ciment Fondu et du CAC-3 sont similaires.

Concernant les alcalins, le CAC-4 contient le plus d'oxyde de potassium K_2O tandis que le Ternal White contient le plus d'oxyde de sodium Na_2O mais pas de K_2O.

b. Spectrométrie infrarouge à transformées de Fourier

Les spectres d'infrarouge des ciments alumineux et les bandes caractéristiques des liaisons Al-O, citées par **R. A. Schroeder et L. L. Lyons** en 1965, sont présentés sur la *Figure 2.25*. Les bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Al-O sont résumées dans le *Tableau 2.14*.

Les spectres infrarouges des ciments Fondu et CAC-3 sont presque confondus car les deux ciments contiennent la même phase hydraulique principale : l'aluminate monocalcique CA. Le CA est caractérisé par les bandes d'absorption caractéristiques à 867, 838, 802, 778, 720 cm^{-1} de la liaison νAlO_4 « condensé » ; 681 cm^{-1} de la liaison νAlO_4 « isolé » ; 637, 574 cm^{-1} de la liaison νAlO_6 « condensé » et 525 cm^{-1} de la liaison νAlO_6 « isolé ».

Avec le CAC-3, on observe, sur la *Figure 2.25*, la présence de la gehlénite C_2AS dont les bandes d'absorption sont à 1010, 968 cm^{-1} de la liaison SO_4.

Avec le ciment Ternal White, les bandes d'absorption caractéristiques de CA sont également observées. Les bandes d'absorption à 818 cm^{-1} de la liaison νAlO_4 « condensé », à 654 cm^{-1} de la liaison νAlO_4 « isolé » et à 537 cm^{-1} de la liaison νAlO_6 « condensé » peuvent être attribuées à la grossite CA_2.

Avec le CAC-4, les bandes d'absorption à **837**, 778, 607 cm^{-1}, de la liaison νAlO_4 ; **572** et **459** cm^{-1}, de la liaison νAlO_6, sont attribuées à la mayenite $C_{12}A_7$.

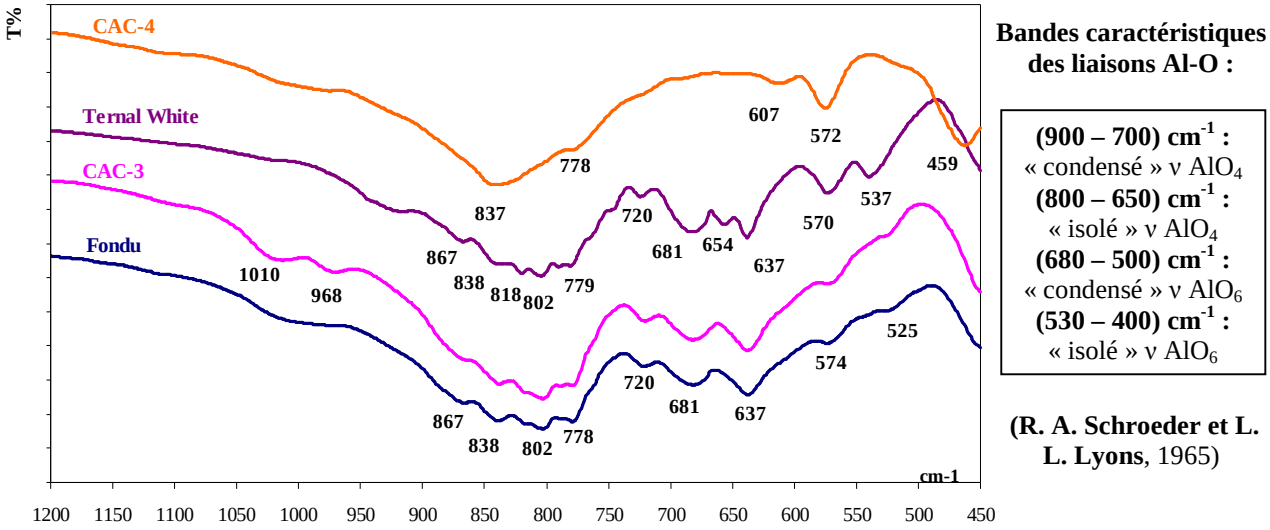


Figure 2.25. Spectres infrarouges des ciments alumineux

Tableau 2.14. Bandes d'absorption caractéristiques des liaisons Al-O des ciments alumineux

	ν AlO_4 *« condensé »*	ν AlO_4 *« isolé »*	ν AlO_6 *« condensé »*	ν AlO_6 *« isolé »*
Fondu	867 ; 838 ; 802 ; 778 ; 720	681	637 ; 574	525
TW	867 ; 838 ; 818 ; 802 ; 779 ; 720	681 ; 654	637 ; 570 ; 537	-
CAC-3	867 ; 838 ; 802 ; 778 ; 720	681	637 ; 574	525
CAC-4	837 ; 778	607	572	459

c. Diffraction des rayons X

L'analyse de diffraction des rayons X des ciments alumineux est présentée sur la *Figure 2.26*. Elle confirme les phases principales des ciments alumineux présentées dans le *Tableau 2.6*.

Les phases minéralogiques détectées par la diffraction des rayons X sont résumées dans le *Tableau 2.15*. Les raies principales et la quantité des phases, déterminée au Centre de Recherche de Kerneos (KRC) par la méthode Rietveld y sont également présentées.

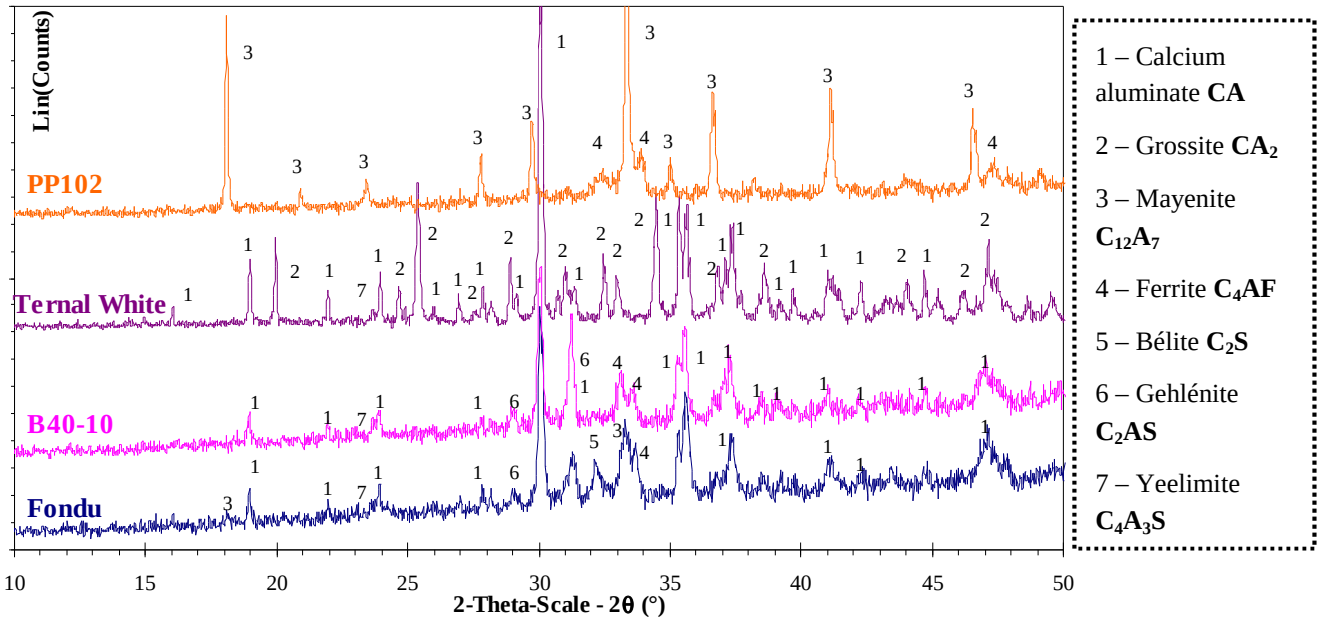


Figure 2.26. Diffraction des Rayons X des ciments alumineux

Tableau 2.15. Phases cristallochimiques principales des ciments alumineux en DRX

Eléments (%)	Raies principales (2θ°)	Fondu	TW	CAC-3	CAC-4
CA	19,0 **; 30,1** ; 35,5 ; 35,6 ; 37,3	50.2	57.7	50.9	0.9
CA_2	20 ; **25,4** ; 32,5 ; **34,7** ; 47.1	-	37.5	-	-
$C_{12}A_7$	**18,1** ; 29,8 ; **33,4** ; 36,6 ; 41,1	7.1	0.35	-	57
$C_4A_3\hat{S}$	23,6	0.81	1.07	1.1	1.2
C_2S	32,3	7.20	-	-	9.8
C_2AS	29,3 ; **31,3**	6.45	0.65	22.4	0.4
C_4AF	12,1 ; 32,5 ; 33,9 ; 47,4	11.3	-	10.7	24.8

Pour conclure, les phases principales hydrauliques des différents ciments alumineux sont :

- pour le Fondu : aluminate monocalcique CA (50.2%) ; mayenite $C_{12}A_7$ (7.1%) et ferrite C_4AF (11.3%) ;
- pour le Ternal White : aluminate monocalcique CA (57.7%) et grossite CA_2 (37.5%) ;
- pour le CAC-3 : aluminate monocalcique CA (50.9%) ; ferrite C_4AF (10.7%) ;
- pour le CAC-4 : mayenite $C_{12}A_7$ (57%) et ferrite C_4AF (24.8%).

d. Observation au MEB

L'observation globale des échantillons de ciment alumineux au MEB est présentée sur la *Figure 2.27*. Le ciment Fondu et Ternal White contiennent des grains de tailles différentes (*Figure 2.27-a et b*).

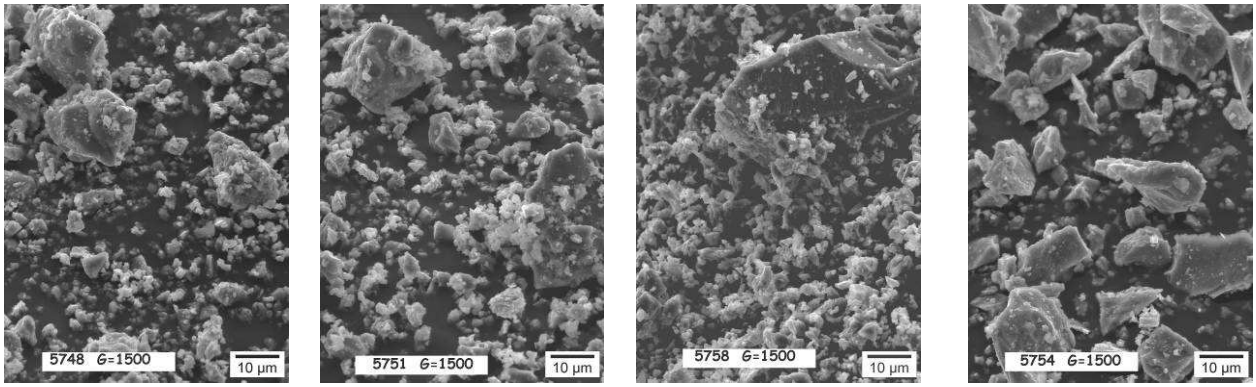
Avec le CAC-3, on observe des grains très petits qui entourent un grain très gros (*Figure 2.27-c*). Ce résultat est en concordance avec le résultat de l'analyse granulométrique : le CAC-3 contient d'une famille de grains à 222 µm.

Le CAC-4 contient moins de petits grains que les autres ciments alumineux. La structure de CAC-4 se compose plus des grains de taille supérieure à 10µm (*Figure 2.27-d*).

La présence des grains d'aluminate de calcium CA est détectée dans les échantillons de ciment Fondu et de CAC-3 (*Figure 2.28-a et c*).

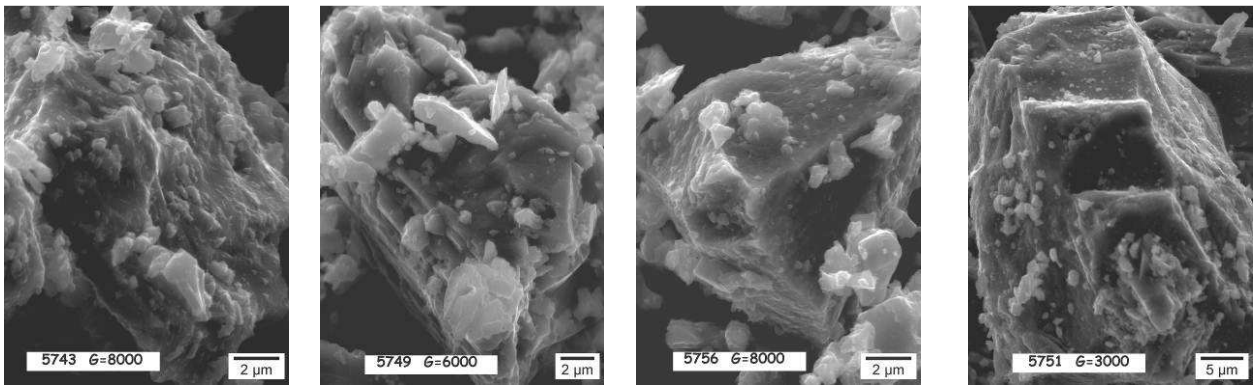
Dans le ciment Ternal White, on observe des grains de grossite CA_2 (*Figure 2.28-b*).

Les grains de mayenite sont observés dans le ciment CAC-4 (*Figure 2.28-d*).



(a) – Fondu **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-3** **(d) – CAC-4**

Figure 2.27. Observation globale au MEB des échantillons de ciment alumineux



(a) – Fondu **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-3** **(d) – CAC-4**

Figure 2.28. Observation des grains au MEB des échantillons de ciment alumineux

2.4. Conclusion

Les techniques expérimentales utilisées dans ce travail sont de deux types : les méthodes de caractérisation macroscopique et les méthodes d'analyse de la microstructure.

Les méthodes de caractérisation macroscopique vont nous permettre d'évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges [sulfates de calcium/ciment alumineux]. Les essais seront réalisés sur mortier. Les indicateurs d'évaluation seront les suivants :

- la mesure des résistances mécaniques à 28 jours
- la porosité et la distribution poreuse et la connectivité des pores
- la dissolution de surface en immersion dans l'eau
- la dégradation des performances mécaniques après les vieillissements accélérés et le vieillissement naturel.

Les résultats obtenus sur 100% d'hémi-hydrate β, présentés dans ce chapitre, ont mis en évidence la faible résistance de l'hémi-hydrate β hydraté à 28 jours, une porosité élevée (29.8%), une distribution poreuse monomodale avec une famille principale des pores dans la zone des macropores. Les pores bien connectés et la solubilité importante du gypse semblent causer la dissolution de surface des éprouvettes fabriquées avec du plâtre quand elles sont immergées dans l'eau ou soumises à des cycles d'immersion-séchage.

Les méthodes de caractérisation de la microstructure ont pour but d'étudier les mécanismes qui conduisent à l'insensibilisation à l'eau quand on ajoute du ciment alumineux dans les mélanges à base de sulfate de calcium. Les caractérisations, effectuées sur pâte pure, concernent :

- l'identification des hydrates formés, en particulier l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium à l'aide de la spectrométrie infrarouge (IR), de la diffraction des rayons X (DRX) et de l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-TG) ;

- le suivi de la consommation et de l'épuisement des phases anhydres, notamment les aluminates de calcium au moyen de la DRX ;

- l'observation de la microstructure des mélanges hydratés en particulier : l'arrangement des cristaux de gypse, la morphologie des hydrates formés (ettringite et l'hydroxyde d'aluminium) par la microscopie électronique à balayage (MEB) ;

- le suivi du dosage des ions sulfates libérés au cours de l'essai de lixiviation par chromatographie ionique.

Les études de la microstructure sur le mélange 100% plâtre β mettent en évidence la transformation de l'hémi-hydrate en gypse après l'hydratation. L'essai de lixiviation confirme la dégradation importante de l'hémi-hydrate hydraté dans l'eau.

La caractérisation des matières premières a mis en évidence des phases principales hydrauliques des ciments alumineux :

- le ciment Fondu contient 50.2% d'aluminate de calcium CA ; 7.1%$C_{12}A_7$;
- le Ternal White : 57.7% CA, 37.5% CA_2 ;
- le CAC-3 : 50.9% CA
- et le CAC-4 : 57% $C_{12}A_7$, 24.8% C_4AF.

Pour les sulfates de calcium, l'hémi-hydrate β contient les grains les plus fins avec une surface spécifique B.E.T la plus importante par rapport aux autres sulfates de calcium. La phase principale du gypse naturel est le gypse $C\hat{S}H_2$, celle des hémi-hydrates est la bassanite $C\hat{S}H_{1/2}$ et celle de l'anhydrite synthétique est l'anhydrite $C\hat{S}$. La présence de la calcite $C\hat{C}$ a été observée dans le gypse et les hémi-hydrates α et β tandis que dans l'anhydrite synthétique, on a observé la chaux CH.

Chapitre 3. Evaluation du potentiel d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu

3.1. Introduction

Dans le chapitre 2, nous a mis en évidence la sensibilité à l'eau de l'hémi-hydrate β par la mesure de l'endommagement de mortiers (4×4×16) en immersion ou soumis à des cycles d'immersion-séchage.

L'objectif du chapitre 3 portera donc sur l'évaluation de l'apport de l'ajout de ciment Fondu sur cette sensibilité à l'eau des sulfates de calcium hydratés selon la méthodologie développée dans le chapitre 2.

Quatre types de sulfates de calcium ont été étudiés :

- un gypse naturel : Sulykal Bleu
- un hémi-hydrate α : Lafarge Prestia SH Alpha
- un hémi-hydrate β : Lafarge Prestia Selecta
- une anhydrite synthétique : Francis Flower

Dans sa thèse, **Kuryatnyk T.** a étudié des mélanges contenant 30%, 50% et 70% de sulfates de calcium. Dans ce travail de thèse, seuls les liants majoritaires en sulfates de calcium seront étudiés : 70%, 80%, 90% et 95% en sulfate de calcium.

Pour les dosages supérieurs en sulfates de calcium : 90% et 95%, les essais seront menés uniquement avec les hémi-hydrates, le dosage de Fondu étant insuffisant pour que les mélanges [gypse ou anhydrite / Fondu] acquièrent des résistances mécaniques significatives.

La phase minéralogique principale du ciment Fondu est l'aluminate de calcium CA (50,2%). L'hydratation de cette phase en présence du gypse conduit à la formation d'ettringite ($C_6A\hat{S}_3H_{32}$) et d'hydroxyde d'aluminium (AH_3) selon l'équation suivante :

$$3CA + 3C\hat{S}H_2 + 32H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 \qquad \textbf{Equation 3.1}$$

(3×158 g) (3×172 g)

Avec les mélanges [hémi-hydrate / Fondu] et [anhydrite / Fondu], les équations d'hydratation sont les suivantes :

$$3CA + 3C\hat{S}H_{0.5} + 36.5H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 \qquad \textbf{Equation 3.2}$$

(3×158 g) (3×145 g)

$$3CA + 3C\hat{S} + 38H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 \qquad \textbf{Equation 3.3}$$

(3×158 g) (3×136 g)

Pour hydrater 100g de ciment Fondu contenant 50.2g CA, afin que la stœchiométrie soit respectée, il faut :

- $\left\{50{,}2 \times \frac{172}{158}\right\}$ = 55g de gypse soit rapporté au mélange [gypse / Fondu] : 36% de gypse ;
- avec les hémi-hydrates α et β, il faut : $\left\{50{,}2 \times \frac{145}{158}\right\}$ = 46g d'hémi-hydrate soit rapporté au mélange [hémi-hydrate / Fondu] : 32% d'hémi-hydrate ;

- avec l'anhydrite synthétique, il faut : $\left\{50{,}2\times\frac{136}{158}\right\}$ = 43g d'anhydrite soit rapporté au mélange [anhydrite / Fondu] : 22% d'anhydrite.

Dans notre cas, le dosage maximal de Fondu est de 30%. Cela signifie qu'en théorie, la totalité de CA doit réagir quel que soit la nature du sulfate de calcium, et il reste du sulfate de calcium résiduel quelle que soit sa forme.

3.2. Mélanges [70-80%] Sulfates de calcium – [30-20%] Fondu

L'étude de sensibilité à l'eau a été menée sur mortier avec les quatre sulfates de calcium : gypse, hémi-hydrate α et β, anhydrite synthétique. Dans un premier temps, nous étudions les mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] de 70/30 et 80/20 car avec 20% et 30% de ciment Fondu, tous les mélanges acquièrent de la résistance mécanique. Les compositions des mortiers ont été présentées dans le paragraphe 2.2.1.1 – *Tableau 2.1*.

Les indicateurs utilisés dans la suite du chapitre pour l'évaluation de la sensibilité sont rappelés :

- les résistances mécaniques à 28 jours
- la porosité, la distribution poreuse et la connectivité des pores à 28 jours
- la dégradation physique : dissolution dans l'eau
- la dégradation des résistances mécaniques après vieillissement accéléré et naturel.

3.2.1. Résistances mécaniques à 28 jours

Les résistances mécaniques des mélanges sulfates de calcium/ciment Fondu sont présentées sur la *Figure 3.1*.

Une augmentation des résistances en traction par flexion (*Figure 3.1-a*) et en compression (*Figure 3.1-b*) en fonction du dosage en ciment Fondu est enregistrée sur tous les mélanges à base de sulfate de calcium.

L'accroissement des résistances en compression des mélanges [gypse, hémi-hydrate α et anhydrite / ciment Fondu] est identique. L'accroissement de résistance en compression en fonction de l'accroissement du dosage en Fondu $v=\frac{\Delta(Rc)}{\Delta(\%Fondu)}$ est environ de 1. Pour les mélanges avec l'hémi-hydrate β, cet accroissement est de $v=0.43$. L'accroissement plus faible s'explique par le taux de gâchage plus élevé : eau sur liant E/L = 0.8 au lieu de E/L = 0.5 pour les mélanges avec le gypse naturel, l'hémi-hydrate α et l'anhydrite synthétique.

L'influence du taux de gâchage a été mesurée en abaissant le taux de gâchage à 0.5 à l'aide d'un superplastifiant formulé à base des polycarboxylates.

Sur la *Figure 3.1*, nous observons que les résistances mécaniques à base des mélanges d'hémi-hydrate β augmentent considérablement. En comparaison avec les mélanges à base d'hémi-hydrate α, les résistances sont légèrement plus faibles, par contre, l'accroissement en fonction du dosage en Fondu est identique $v=1$.

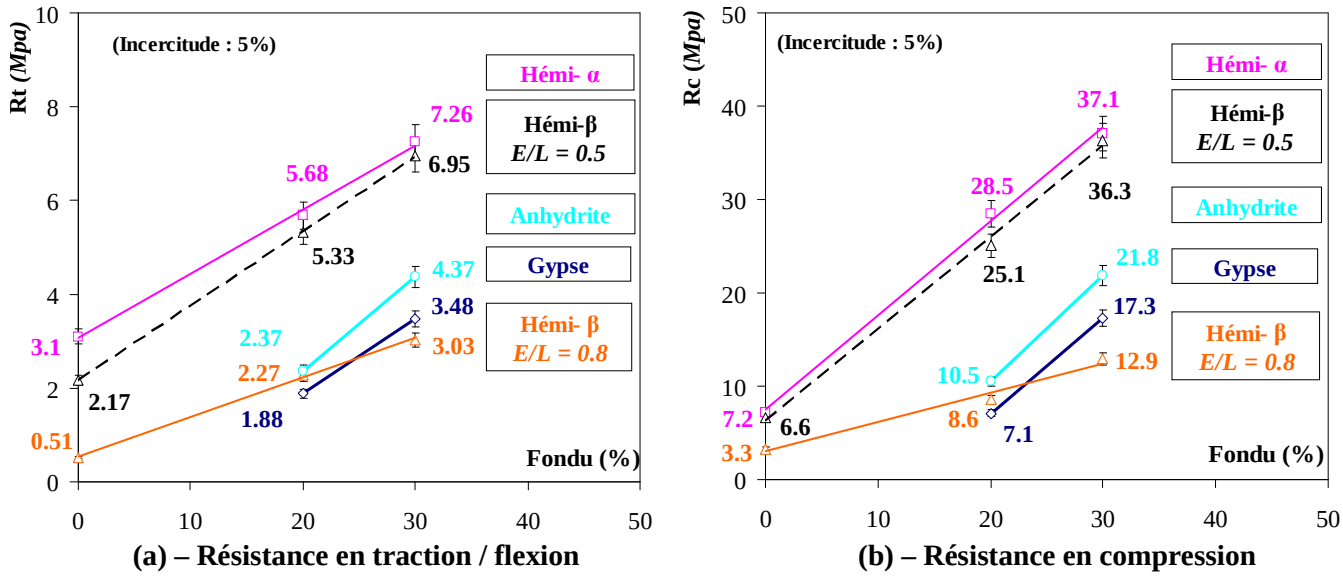


Figure 3.1. Résistances mécaniques à 28 jours des mortiers sulfates de calcium-Fondu

La *Figure 3.1* qui représente l'évolution des résistances en fonction du dosage en ciment Fondu montre que les résistances mécaniques obtenues avec les hémi-hydrates, à même taux de gâchage E/L=0.5, sont plus élevées que celles mesurées avec le gypse naturel et l'anhydrite synthétique. Ce phénomène s'explique par la résistance mécanique intrinsèque des sulfates de calcium présenté ci-dessous :

Nous supposons que la résistance mécanique des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] se compose de deux parties : la résistance intrinsèque de sulfate de calcium $R_{[sulfate]}$ et la résistance due à la réaction entre le sulfate de calcium et le Fondu $R_{[sulfate + Fondu]}$.

$$\mathbf{R}_{[\text{sulfate de calcium / ciment Fondu}]} = \mathbf{R}_{[\text{sulfate}]} + \mathbf{R}_{[\text{sulfate + Fondu}]}$$

Avec les hémi-hydrates, la résistance intrinsèque $\mathbf{R}_{[\text{hémi-hydrates}]}$ est de l'ordre 7 MPa tandis qu'avec le gypse naturel et l'anhydrite synthétique, elle n'est pas significative $\mathbf{R}_{[\text{gypse ou anhydrite}]}$ = 0. Cela peut expliquer la résistance plus importante des mélanges avec hémi-hydrates par rapport à ceux avec le gypse et l'anhydrite synthétique.

$$\mathbf{R}_{[\text{hémi-hydrates / ciment Fondu}]} > \{\mathbf{R}_{[\text{gypse / ciment Fondu}]} \approx \mathbf{R}_{[\text{anhydrite / ciment Fondu}]}\}$$

Suivant la Norme NF EN 1992–1 (2005) Eurocode 2 - Calcul des structures en béton, la résistance en traction peut être estimée à partir de la résistance en compression selon une loi de puissance : $f_t = \dfrac{0.3 fc^{2/3}}{0.9}$.

La *Figure 3.2* mettent en évidence que la relation entre la résistance en compression et la résistance en traction par flexion des mélanges à base de sulfate de calcium respecte aussi la loi de puissance avec le coefficient de détermination R^2 = 0.98.

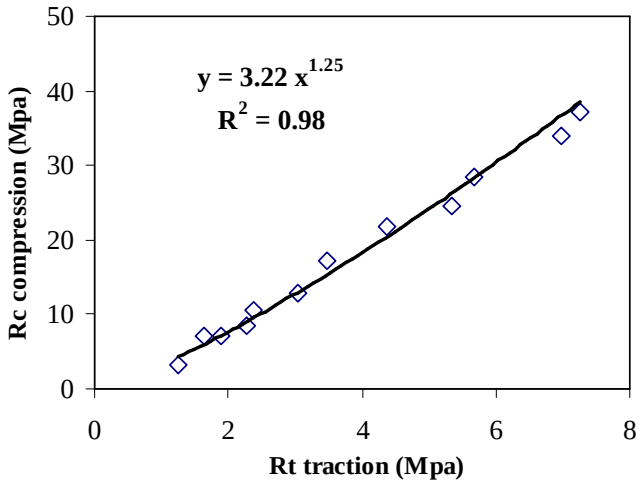


Figure 3.2. Corrélation Rc – Rt

3.2.2. Porosité et distribution poreuse

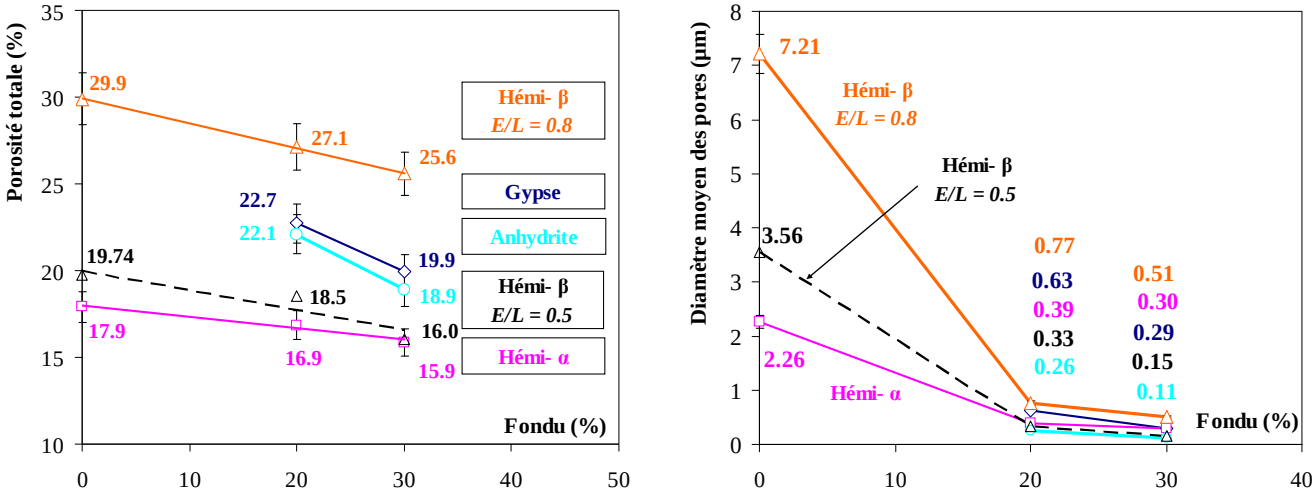
3.2.2.1. Porosité – analyse globale

La porosité est un paramètre important qui conditionne la résistance, la durabilité des mélanges à base de sulfate de calcium (**Singh M. et Garg M.**, 1996).

La *Figure 3.3* présente l'évolution de la porosité totale et du diamètre moyen des pores en fonction du dosage en ciment Fondu dans les différents mélanges à base de sulfate de calcium. Les deux facteurs diminuent avec l'augmentation de la quantité de ciment Fondu dans le mélange quelle que soit la nature du sulfate de calcium.

Avec les hémi-hydrates α et β, lors d'un ajout de 20% de ciment Fondu, on n'a pas une diminution significative de la porosité totale (*Figure 3.3-a*). Par contre, on mesure une réduction importante du diamètre moyen des pores D_{50} (*Figure 3.3-b*).

A même taux de gâchage (E/L = 0.5), on distingue deux familles de porosité : mélanges [gypse naturel ou anhydrite synthétique / ciment Fondu] et [hémi-hydrate α ou β / ciment Fondu]. Ces résultats sont cohérents avec l'évolution de la résistance en compression en fonction du dosage de ciment Fondu.



(a) – Porosité totale **(b) – Diamètre moyen**

Figure 3.3. Porosité et diamètre moyen des pores des mélanges [sulfates de calcium-Fondu]

Pour tous les mélanges [sulfate de calcium / Fondu], il existe une corrélation entre la porosité totale et la résistance en compression (*Figure 3.4*). La diminution de la porosité, liée à l'augmentation du dosage en ciment Fondu, entraîne un accroissement des résistances mécaniques.

A même taux de gâchage, E/L = 0.5, la relation entre la résistance en compression et la porosité totale des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] est linéaire. Le coefficient de détermination R^2 est égal à 0.98.

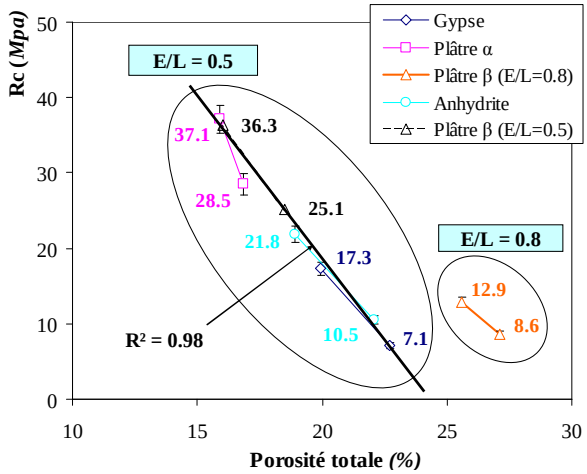


Figure 3.4. Corrélation Rc - Porosité totale

3.2.2.2. Distribution poreuse

L'absorption de l'eau et sa migration dans le matériau sont facilitées si le système poreux est interconnecté. La porosité et la distribution des pores gouvernent la perméabilité du matériau et la diffusion de l'eau dans le matériau (**Pradhan B.**, 2005).

La classification des familles des pores utilisée dans notre étude est la classification qui a été proposée par **Le Bihan T.** (2010) :

- famille des micropores : rayon d'accès aux pores < **0.05µm** ;
- famille des mésopores : rayon d'accès aux pores compris **entre 0.05 et 0.7µm** ;
- famille des macropores : rayon d'accès aux pores > **0.7µm**.

On peut considérer que l'eau présente dans les micropores a plus de difficulté à se mouvoir que l'eau présente dans les mésopores. Les forces d'interactions sont de nature différente.

Les distributions des pores des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] sont présentées sur la *Figure 3.5*.

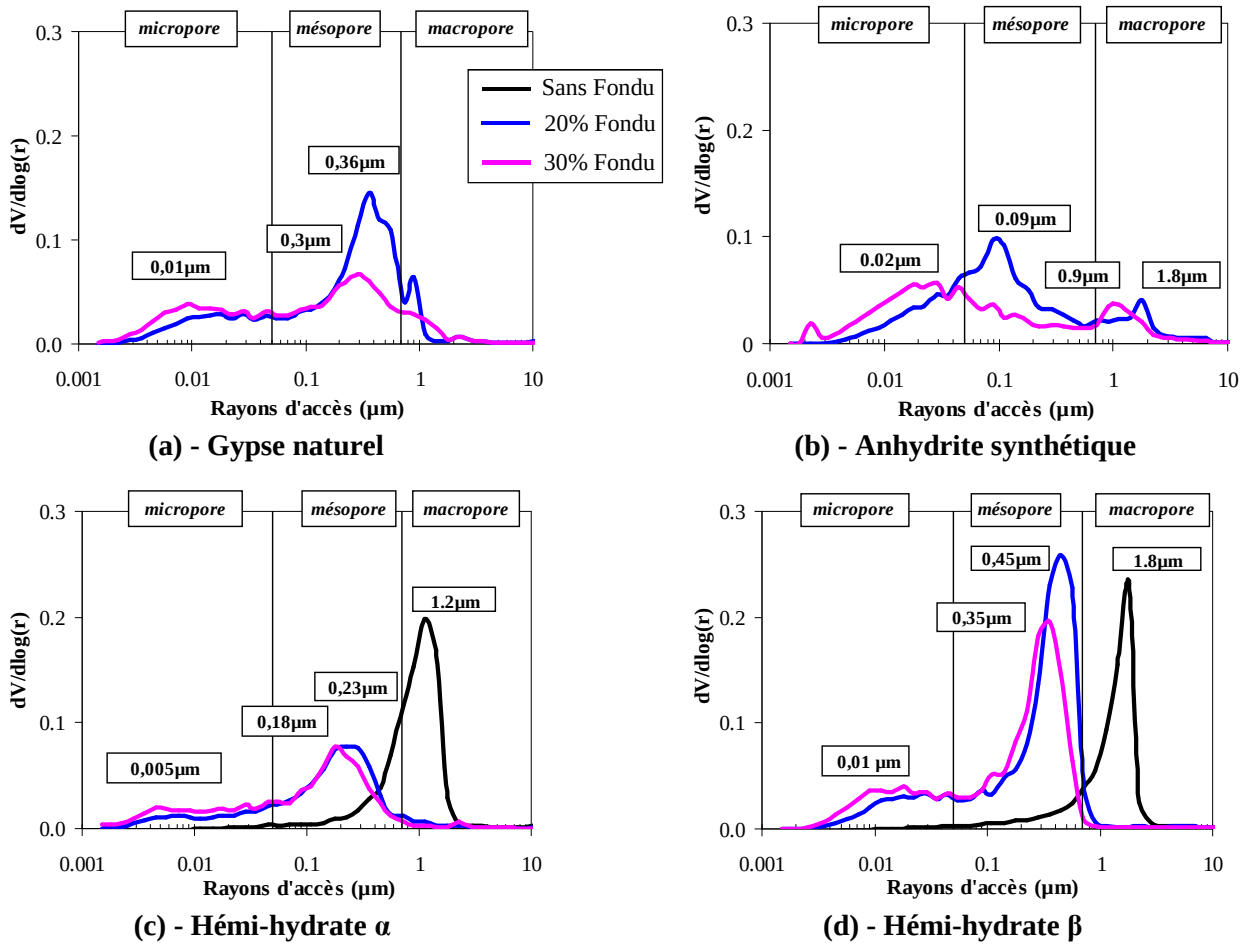


Figure 3.5. Distribution poreuse des mortiers [sulfate de calcium / ciment Fondu] à 28 jours

Globalement, les mélanges [gypse naturel / Fondu] et [hémi-hydrate α et β / Fondu] présentent deux familles de pores : la première se situe dans la zone des micropores (rayon d'accès < 0.05 µm) et la deuxième est dans la zone des mésopores (0.05 µm < r < 0.7 µm).

L'augmentation du dosage en ciment Fondu, de 20% à 30%, s'accompagne d'un déplacement de la distribution poreuse : de la mésoporosité vers la microporosité.

La distribution poreuse des mélanges [anhydrite synthétique / ciment Fondu], *Figure 3.5-b*, fait apparaître une famille de pores supplémentaire dans la zone de la macroporosité. La deuxième famille se situe à 0.09 µm dans la zone des mésopores avec le mélange 80/20 et à 0.02 µm dans la zone des micropores avec le mélange 70/30.

Sur la *Figure 3.5 – c et d*, on observe également une évolution identique de la distribution poreuse des mélanges à base des hémi-hydrates α et β lors d'un ajout de ciment Fondu.

Les éprouvettes fabriquées avec 100% d'hémi-hydrate α et β ont une distribution poreuse monomodale, centrée à 1.2 µm avec le plâtre α et à 1.8 µm avec le plâtre β. L'introduction de ciment Fondu s'accompagne de la suppression de la macroporosité, de l'augmentation de la mésoporosité et de l'apparition d'une microporosité.

L'évolution de microporosité, de mésoporosité et de macroporosité dans les mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] est résumée sur la *Figure 3.6*.

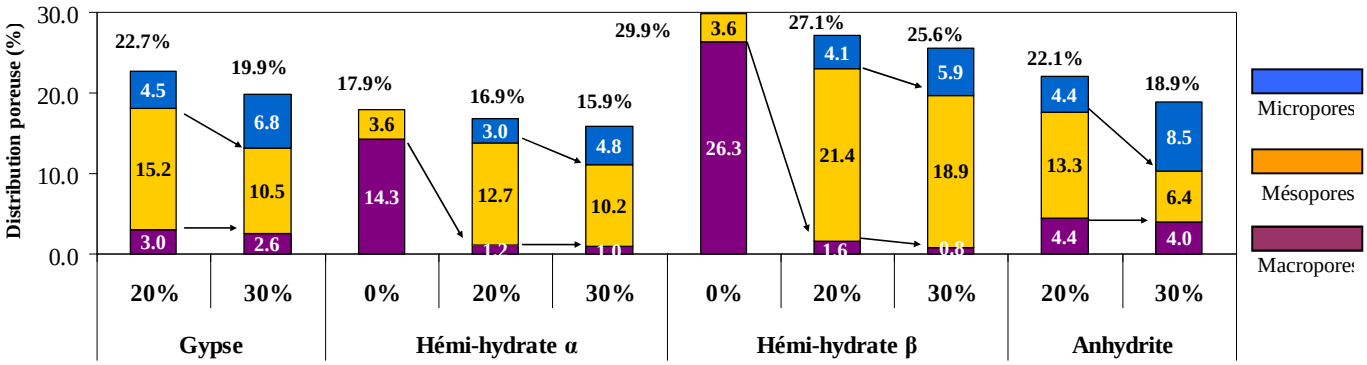


Figure 3.6. Proportion des familles des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]

En conclusion, quel que soit la nature du sulfate de calcium, l'augmentation du dosage en ciment Fondu dans les mélanges [sulfate de calcium / Fondu] n'influence pas la macroporosité. Elle s'accompagne par contre d'une diminution de la mésoporosité et d'une augmentation de la microporosité.

En comparant les quatre sulfates de calcium, on observe que la macroporosité des mélanges avec anhydrite synthétique est plus importante que celle des mélanges avec gypse et hémi-hydrates. Les microporosités des mélanges 80/20 sont identiques. Avec les mélanges 70/30, la plus forte proportion de microporosité a été enregistrée avec l'anhydrite synthétique.

Influence du taux de gâchage sur les mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

L'influence de la quantité de l'eau de gâchage sur la distribution poreuse des mélanges [hémi-hydrate β / ciment Fondu] a été également étudiée.

La *Figure 3.7* présente la distribution poreuse des mélanges [80% hémi-hydrate β / 20% Fondu] ainsi que celle du mélange avec l'hémi-hydrate α, à titre de comparaison.

La diminution du taux de gâchage des mélanges avec l'hémi-hydrate β s'accompagne d'une modification de la porosité et de la distribution des pores. La porosité totale chute de 27.12% à 18.51%, la famille principale des pores se déplace de 0.45 µm à 0.23 µm, où se situe la population principale des pores du mélange avec le plâtre α. La porosité totale du mélange

[plâtre β / Fondu] à E/L=0.5, 18.51%, est légèrement plus élevée que celle du mélange avec plâtre α, 16.85%, ce qui explique les résistances mécaniques plus faibles observées sur la *Figure 3.1*. A taux de gâchage identique, les distributions poreuses des mélanges [plâtre α et β / Fondu] sont similaires.

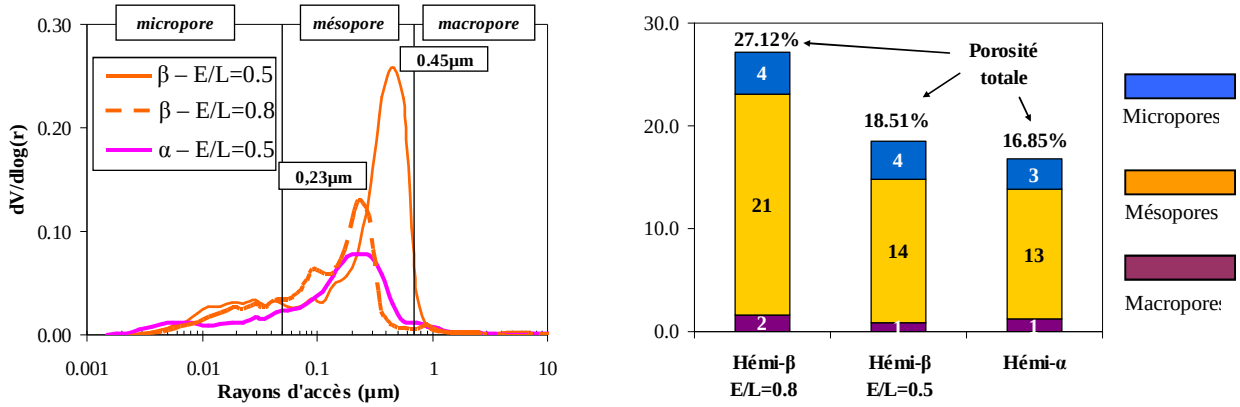


Figure 3.7. Influence du taux de gâchage sur la distribution poreuse du mélange [plâtre β / Fondu]

3.2.2.3. Corrélation entre la microporosité et la quantité de AH_3 formée

Selon la classification des pores, proposée par **Le Bihan T.** (2010), la famille des micropores est caractéristique des produits d'hydratation ayant une structure dense sous forme de gel. Dans notre cas, il s'agit de l'hydroxyde d'aluminium AH_3.

La quantité des hydrates formés après l'hydratation des mélanges [sulfate de calcium/Fondu] est déterminée par les équations théoriques. Les équations stœchiométriques d'hydratation des liants - 450g : [80% sulfates de calcium / 20% Fondu] sont présentées comme les suivantes en sachant que dans le ciment Fondu il y a 50.2% d'aluminate de calcium, soit 45.2g CA :

Pour le gypse naturel :

$$3CA + 22C\hat{S}H_2 + 32H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 + 19C\hat{S}H_2 \qquad \textbf{Equation 3.4}$$

45.2g 360g 119.6g 29.8g 312g

Pour les hémi-hydrates :

$$3CA + 26C\hat{S}H_{0.5} + 71H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 + 23C\hat{S}H_2 \qquad \textbf{Equation 3.5}$$

45.2g 360g 119.6g 29.8g 377g

Pour l'anhydrite :

$$3CA + 28C\hat{S} + 38H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 + 25C\hat{S} \qquad \textbf{Equation 3.6}$$

45.2g 360g 119.6g 29.8g 324g

Les *équations d'hydratation 3.4-3.6* montrent que la quantité d'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ et la quantité d'hydroxyde d'aluminium AH_3 sont identiques quel que soit le sulfate de calcium. Par contre, le niveau de gypse résiduel est différent. La quantité de gypse résiduel dans les mélanges [plâtres / Fondu] est plus importante que dans le mélange [gypse / Fondu]. Pour le mélange

[anhydrite synthétique / Fondu], après l'hydratation, il reste l'anhydrite résiduelle parce que à l'échéance de 28 jours, il faut des catalyseurs pour hydrater de l'anhydrite en gypse (**El Hadjouji A.,** 1986).

Les quantités des phases formées après hydratation sont présentées dans le *Tableau 3.1*. Les calculs sont effectués en supposant que les ciments alumineux réagissent totalement avec les sulfates de calcium.

Le *Tableau 3.1* présente également les volumes occupés par les différentes phases après l'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu]. Les volumes sont calculés à partir des masses (en g) des phases: v = $\frac{masse(g)}{densité(g/cm^3)}$.

Les densités des phases sont : 1.78 (g/cm^3) pour l'ettringite ; 2.42 (g/cm^3) pour l'hydroxyde d'aluminium. Les données sont tirées de la thèse de **Berger S.** (2009). Pour le gypse : 2.30 (g/cm^3), et l'anhydrite : 2.86 (g/cm^3) les densités sont mesurées au pycnomètre.

Tableau 3.1. Quantité et volume des hydrates formés

		Quantité des hydrates *(g)*			**Volume d'hydrates formés** *(cm^3)*		
		Sulfate	**Ettringite**	**AH_3**	**Sulfate**	**Ettringite**	**AH_3**
80/20	Gypse	312	120.9	29.7	136	67	12.3
	Plâtres	377	120.9	29.7	164	67	12.3
	Anhydrite	324	120.9	29.7	113	67	12.3
70/30	Gypse	242	181.4	44.6	105	102	18.4
	Plâtres	301	181.4	44.6	130	102	18.4
	Anhydrite	259	181.4	44.6	90	102	18.4

La *Figure 3.8* présente la corrélation entre *la teneur en volume d'AH_3 formée* par rapport au volume total des phases après l'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] avec le même taux de gâchage E/L = 0.5 et *le pourcentage de microporosité* mesurée.

Plus le volume d'hydroxyde d'aluminium AH_3 est important, plus la proportion de microporosité formée est importante. Ce résultat établit que la microporosité des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] est due à la présence de gel d'AH_3.

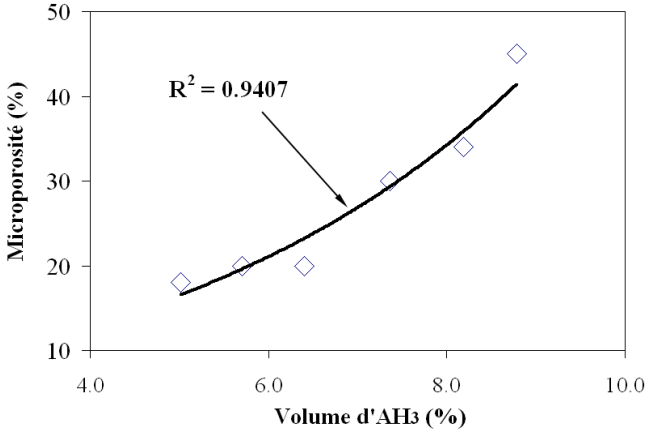


Figure 3.8. Corrélation entre la proportion de microporosité et la teneur en volume d'AH_3

3.2.2.4. Connectivité des pores

La connexion des pores est un paramètre important pour évaluer la sensibilité à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium. Moins les pores seront connectés, plus la migration de l'eau à l'intérieur du matériau sera difficile.

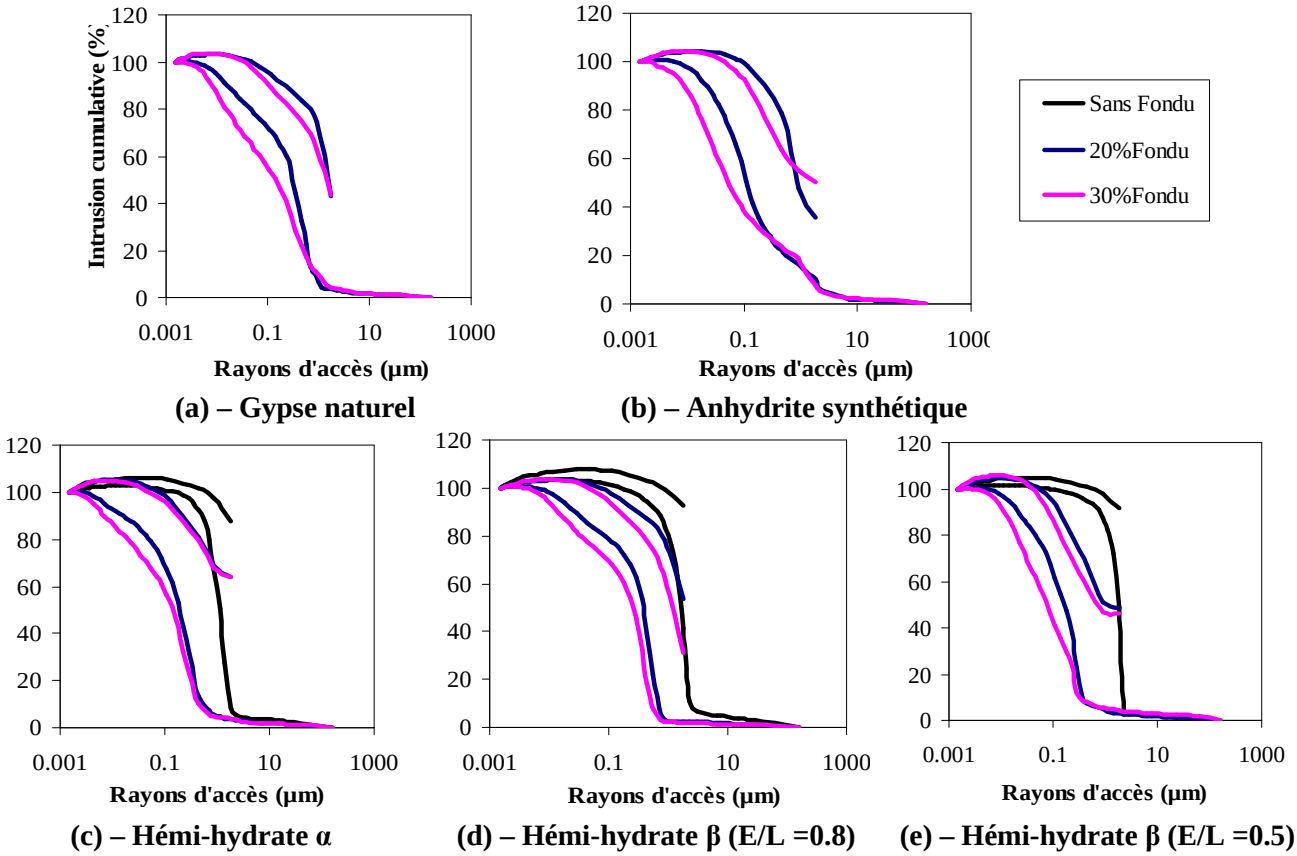


Figure 3.9. Courbes d'hystérésis des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]

Rappelons que pour évaluer la connectivité des pores, le rapport $\mathbf{S/S_o}$ a été défini (*Chapitre 2 – Paragraphe 2.2.1.3*). **S** est l'aire entre la courbe de chargement et la courbe de décharge du mercure dans l'essai de porosimétrie. $\mathbf{S_o}$ qui représente la cinétique de chargement du mercure est l'aire entre la courbe de chargement et l'abscisse. Plus le rapport $\mathbf{S/S_o}$ est important, plus les pores sont considérés comme « moins connectés ».

La *Figure 3.9* présente les courbes d'hystérésis des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] en fonction de la nature du sulfate de calcium (a) – gypse naturel, (b) – anhydrite synthétique, (c) – plâtre α, (d) – plâtre β avec E/L=0.8 et (e) – plâtre β avec E/L=0.5 et en fonction du dosage en ciment Fondu.

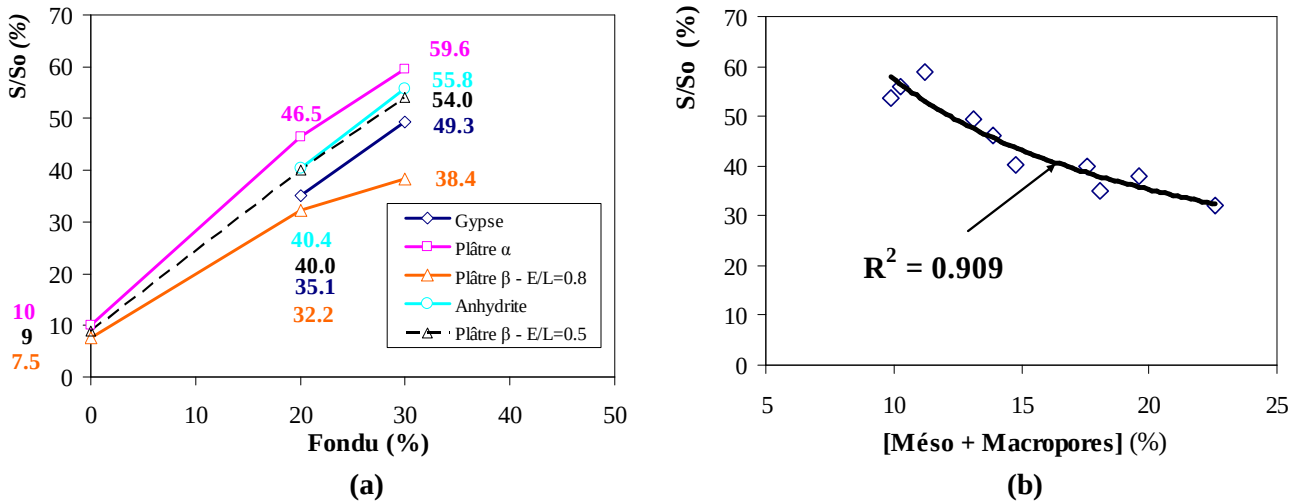
Si on s'appuie sur les valeurs de $\mathbf{S/S_o}$ obtenues sur les mortiers fabriqués avec le plâtre α et le plâtre β : respectivement 10% et 7.5%, l'ajout de ciment Fondu contribue à augmenter significativement le rapport $\mathbf{S/S_o}$ qui passe à 46% avec le plâtre α et à 32% avec le plâtre β. Le rapport $\mathbf{S/S_o}$ augmente ensuite quand le dosage en ciment passe de 20% à 30% (*Figure 3.10-a*).

L'introduction de ciment Fondu contribue donc à diminuer la connectivité des pores.

Parmi les sulfates de calcium, les mélanges [hémi-hydrate α / Fondu] ont des pores les moins connectés avec les rapports $\mathbf{S/S_o}$ les plus élevés. Au contraire, les mélanges [hémi-hydrate

β / Fondu] contiennent les pores les plus connectés. Cela s'explique par le taux de gâchage plus important des mélanges à base d'hémi-hydrate β (E/L=0.8) (*Figure 3.10-a*).

Le rapport **S/S$_o$** augmente quand la mésoporosité et la macroporosité diminuent (*Figure 3.10-b*). C'est-à-dire qu'avec les mélanges contenant les porosités totales similaires, si on veut diminuer l'interconnexion des pores, il faut chercher à créer de la microporosité et donc chercher à fabriquer des gels d'AH_3.



(a) **(b)**

Figure 3.10. Evolution de la connectivité des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]

3.2.3. Dégradation physique – Dissolution des sulfates

Pour évaluer la dégradation par dissolution des sulfates des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu], des éprouvettes 4×4×16 en mortier ont été immergées dans l'eau déminéralisée pendant 28 jours. Le protocole de l'essai a été présenté dans le chapitre 2 – Paragraphe 2.2.1.5-a. **Dans cette partie concernant l'évaluation du potentiel d'insensibilisation des sulfates de calcium par du ciment Fondu, l'eau du bain n'a pas été renouvelée durant les 28 jours d'immersion.**

Les éprouvettes sont pesées tous les jours pour déterminer leur capacité à absorber l'eau. Lorsque le coefficient $\alpha = \frac{\Delta P}{P} \times 100\%$ diminue au cours du temps, cela signifie, comme on l'a vu au paragraphe 2.2.1.4, que les éprouvettes se dégradent.

Les résultats de l'évolution du poids des éprouvettes des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] sont présentés sur la *Figure 3.11*.

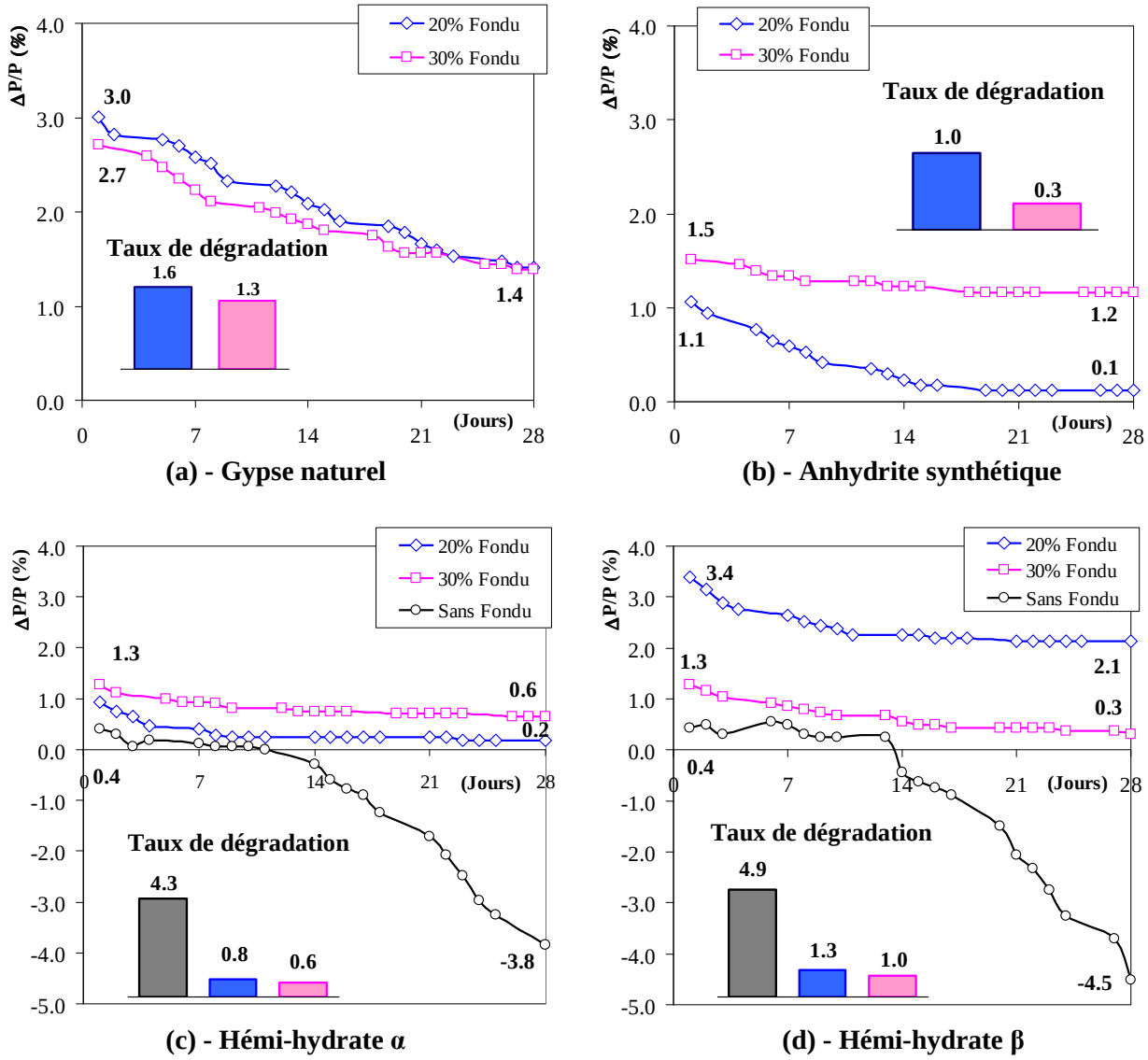
Si on analyse les courbes d'évolution des poids des éprouvettes réalisées avec 100% hémi-hydrates α et β, *Figure 3.11 – (c) et (d)*, la dégradation est identique malgré un taux de gâchage différent. On enregistre un stabilité des poids jusqu'au 14ème jours d'immersion et puis une accélération de la dégradation entre 14ème jours et 28 jours avec un taux de dégradation du même ordre de grandeur : 4.3% pour l'hémi-hydrate α et 4.9% pour l'hémi-hydrate β. Ce résultat est à mettre en relation avec la distribution poreuse qui est similaire : monomodale, centrée sur un rayon de pore de 1.2 µm pour le plâtre α et de1.8 µm pour le plâtre β.

Les bains n'étaient pas renouvelés au cours des essais d'immersion, on peut supposer que la solution est saturée en sulfate et que la dissolution du gypse n'est pas le facteur de dégradation

principal. Cette dégradation est liée à la diffusion de l'eau dans le matériau qui provoque une décohésion des cristaux de gypse. Ces résultats corroborent avec les études de **Coquard** (1992), **Badens** (1998) et **Finot** (2000) qui ont été cité dans l'étude bibliographique (1.3.2).

Avec les mélanges contenant 20% de ciment Fondu, les taux de dégradation sont compris entre 0.8% et 1.6%. Le plus fort taux est mesuré avec le gypse naturel. L'augmentation du dosage en Fondu de 20% à 30% ne change pas la cinétique de dégradation, exceptée pour l'anhydrite synthétique (*Figure 3.11 – b*). Rappelons qu'avec l'anhydrite, avec dosage en ciment Fondu de 30%, on enregistre la microporosité la plus élevée. Pour observer une différence, il aurait probablement fallu poursuivre l'essai d'immersion ou renouveler l'eau des bains.

Dans tous les cas de figures, contrairement à ce qu'on observe avec les hémi-hydrates α et β, on n'enregistre pas d'accélération de la dégradation pendant 28 jours d'immersion. L'action du ciment Fondu joue bien au niveau de la diffusion de l'eau dans le matériau qui est ralentie du fait de la réduction de la connectivité des pores quelle que soit la nature du sulfate de calcium.



(a) - Gypse naturel

(b) - Anhydrite synthétique

(c) - Hémi-hydrate α

(d) - Hémi-hydrate β

Figure 3.11. Dégradation par dissolution des éprouvettes des mélanges [sulfate de calcium/Fondu]

3.2.4. Dégradation des résistances mécaniques

3.2.4.1. Vieillissement accéléré

Le protocole des essais de vieillissement accéléré a été présenté dans le chapitre 2. En résumé, deux types de vieillissement ont été appliqués : 28 jours d'immersion dans l'eau (à 20°C) et 28 cycles d'immersion (dans l'eau à 20°C) – séchage (dans l'étuve à 35°C).

Les résultats de la résistance en compression des mélanges [sulfates de calcium/ciment Fondu] après 28 jours, 28 jours d'immersion et 28 cycles d'immersion-séchage sont présentés sur la *Figure 3.12*. Globalement, on n'enregistre pas d'effondrement des résistances quelle que soit la nature du sulfate de calcium et le rapport [sulfate de calcium / ciment Fondu].

Mis à part pour le mélange [hémi-hydrate α / ciment Fondu] en condition d'immersion, les courbes d'évolution des résistances en compression en fonction du dosage en Fondu des mortiers ayant subi des cycles d'immersion-séchage ou ayant été immergés sont superposées ou parallèles aux courbes d'évolution des résistances en compression en fonction du dosage en Fondu obtenues à 28 jours, avant vieillissement. Avec tous les mélanges [sulfates de calcium / ciment Fondu], on enregistre une chute de résistance en compression de l'ordre de **2 MPa**. L'augmentation du dosage en ciment Fondu, de 20% à 30%, conduit à une augmentation des résistances. Par contre, elle n'a pas d'influence sur la chute de résistance après vieillissement.

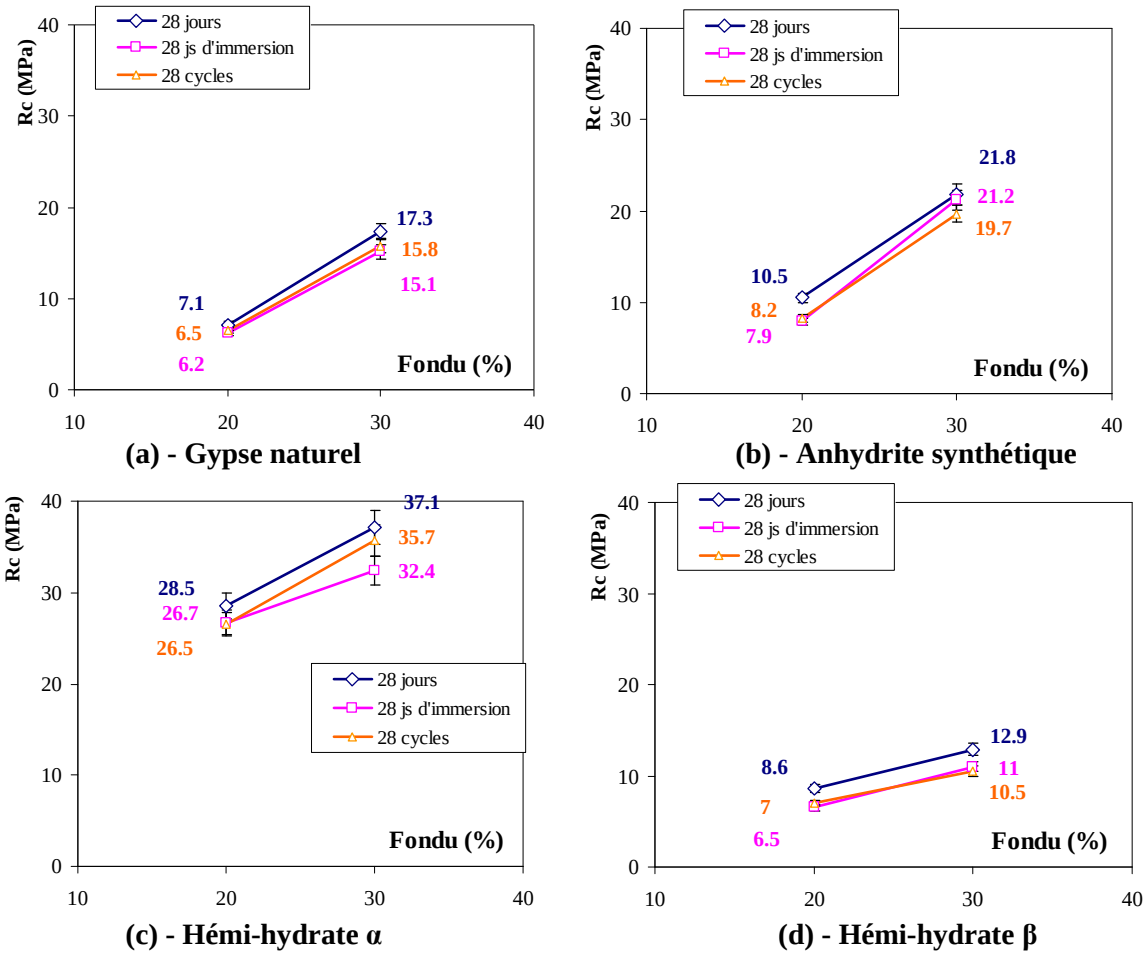


Figure 3.12. Résistance en compression après le vieillissement accéléré

3.2.4.2. Vieillissement naturel

Parallèlement aux essais de vieillissement accéléré, les essais de vieillissement naturel pendant 1 an ont été réalisés. Les essais de vieillissement naturel ont pour but d'étudier la durabilité des mélanges [sulfate de calcium/ciment Fondu] sous deux actions principales : la carbonatation et le lessivage. Les protocoles des essais ont été présentés dans le chapitre 2 – *paragraphe 2.2.1.4-b2*.

Deux séries d'éprouvettes 4×4×16 cm des mélanges sulfates de calcium/Fondu ont été coulées et conservées en sac étanche jusqu'à l'âge de 28 jours. Une série d'éprouvettes a été conservée dans le laboratoire à 20°C et 50% humidité relative (HR) pendant 1 an. Une autre série a vieilli à l'extérieur du labo, et a été soumise aux intempéries, pendant 1 an. Pour rappel, ces deux modes de conservation ont pour objectif de différencier :

- l'effet de la carbonatation à l'air en laboratoire à 20°C, 50%HR
- l'effet de la carbonatation et de lessivage en extérieur

a. Vieillissement à 20°C et 50% humidité relative

Après un an de conservation à 20°C et 50%HR, les résistances mécaniques des éprouvettes fabriquées avec les mélanges [sulfate de calcium/ciment Fondu] ne chutent pas par rapport aux résistances à 28 jours ce qui met en évidence que la carbonatation sans apport d'humidité n'a pas d'influence sur la dégradation des performances mécaniques des mélanges [sulfates de calcium/Fondu].

Quel que soit le dosage en ciment Fondu, on enregistre :

- une stabilité des résistances avec le gypse naturel
- une augmentation des résistances avec les hémi-hydrates α et β, ainsi qu'avec l'anhydrite synthétique

Ces résultats sont différents de ceux qu'avait obtenu **Kuryatnyk T.** (2007) dans sa thèse avec du clinker de ciment sulfoalumineux pour des mélanges [70% gypse, hémi-hydrate β / 30% ciment] où elle a enregistré une chute de résistance en compression quel que soit le sulfate de calcium (*Figure 3.14*).

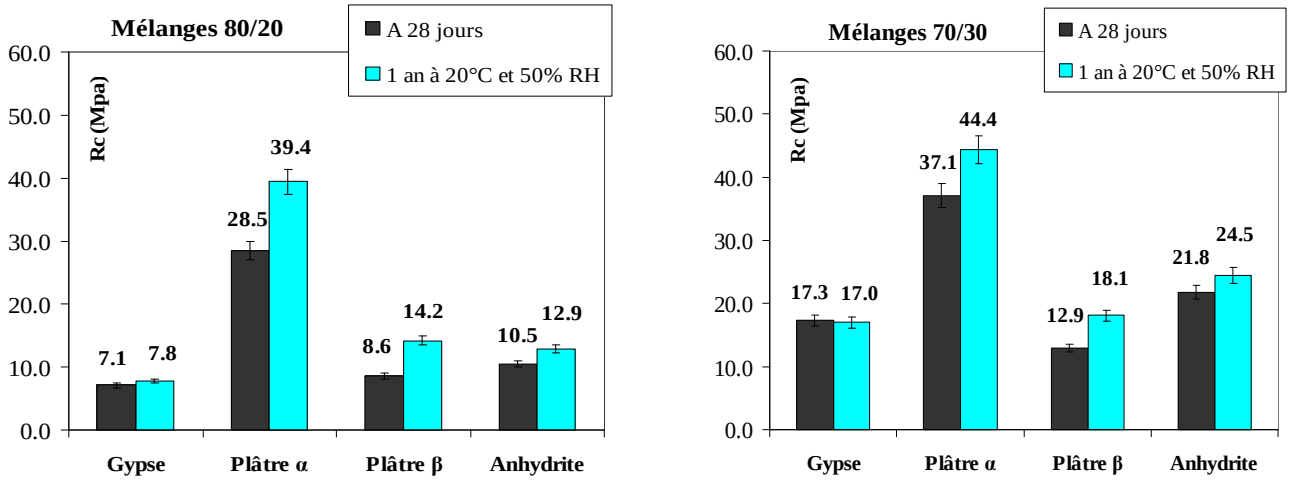


Figure 3.13. Résistance en compression après 1 an de conservation à 20°C-50%HR

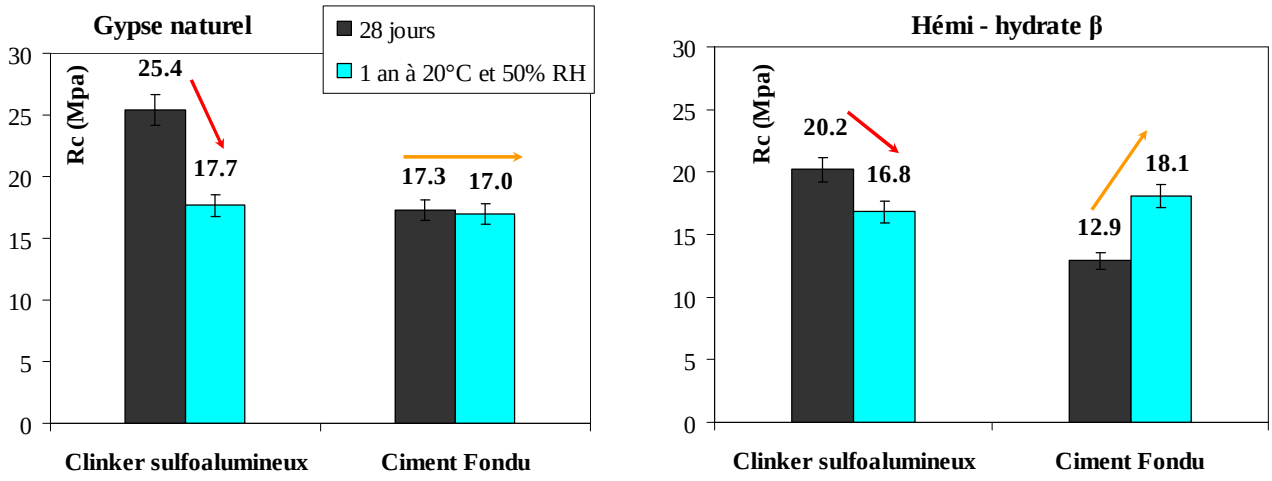


Figure 3.14. Comparaison clinker sulfoalumineux – ciment Fondu

b. Vieillissement aux intempéries

La résistance en compression des mélanges à base de sulfate de calcium après 1 an de conservation aux intempéries est présentée sur la *Figure 3.15*. Selon la nature des sulfates de calcium utilisés, on n'enregistre pas la même évolution des résistances.

Avec les mélanges [gypse naturel / Fondu], les résistances en compression chutent quel que soit le dosage en ciment Fondu.

Avec les mélanges à base d'hémi-hydrate α et β, les résistances sont stables après 1 an de vieillissement aux intempéries.

Avec l'anhydrite synthétique, les résistances en compression augmentent.

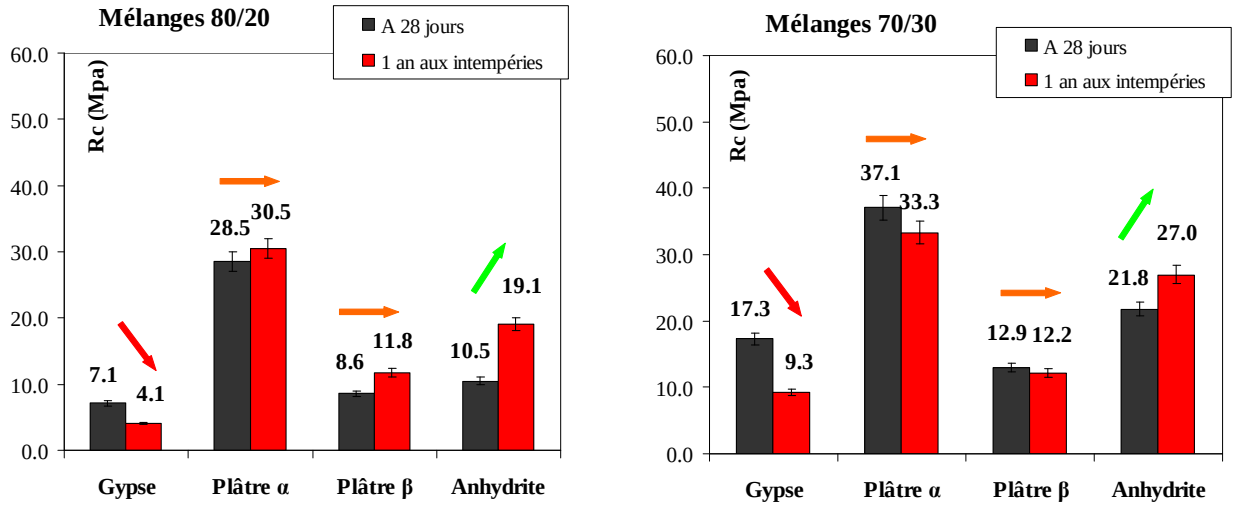


Figure 3.15. Résistance en compression après 1 an sous intempéries

c. Comment peuvent s'expliquer les différents comportements des sulfates de calcium ?

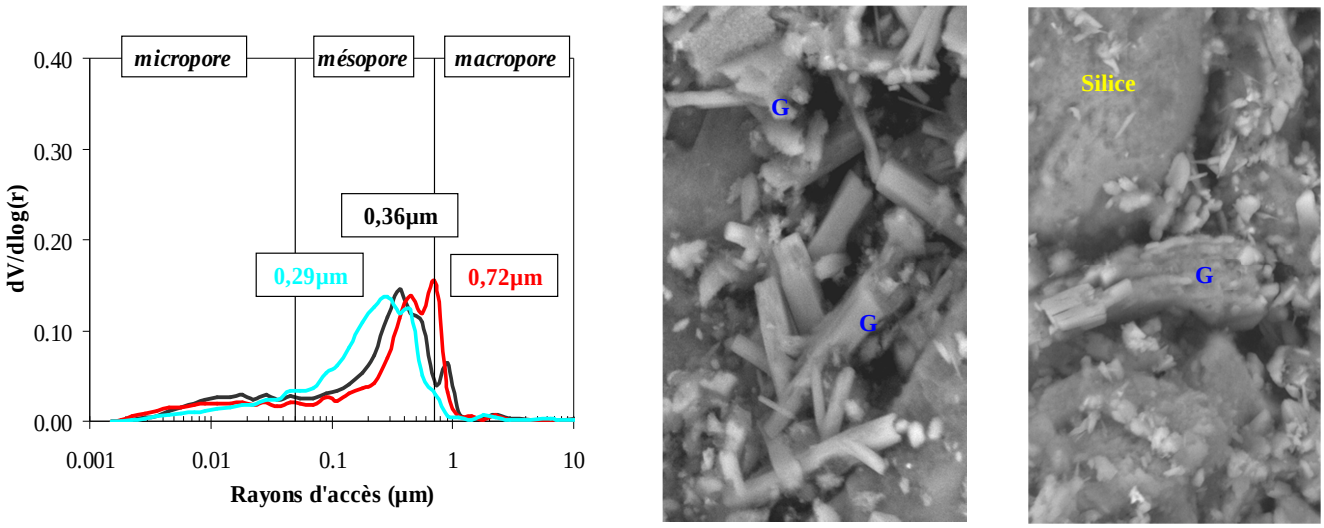
Pour expliquer les différents comportements des mélanges de [sulfates de calcium / ciment Fondu] après un an conservés aux intempéries, la mesure de la porosité ainsi qu'une observation de la microstructure en Microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées. Trois

mélanges dont le rapport [sulfate de calcium / Fondu] est de 80/20 ont été choisis : [gypse / Fondu], [hémi-hydrate β / Fondu] et [anhydrite synthétique / Fondu].

Sur les *Figures 3.16-a, 3.17-a, 3.18-a*, on observe des changements de la distribution poreuse des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] suivant les modes de conservation : dans laboratoire à 20%-50%HR ou à l'extérieur aux intempéries. Pourtant, cette légère modification de la distribution poreuse ne peut pas expliquer à elle seule les différents comportements cités au paragraphe précédent.

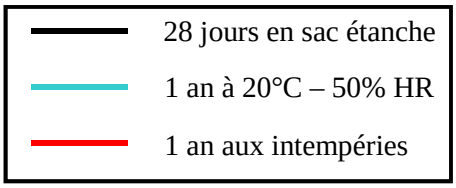
Avec le gypse, les observations réalisées au MEB mettent en évidence la différence entre deux modes de vieillissement : à 20°C-50%HR et aux intempéries. Les cristaux de gypse (**G**), très nets sur les échantillons conservés à 20°C-50%HR (*Figure 3.16-b)*, sont érodés dans le cas des échantillons ayant vieilli aux intempéries (*Figure 3.16-c*). La matrice est poreuse, il n'y a plus de cohésion entre les cristaux de gypse. Ce qui explique la chute de résistance du mélange [gypse naturel / Fondu] pour les éprouvettes ayant vieilli aux intempéries.

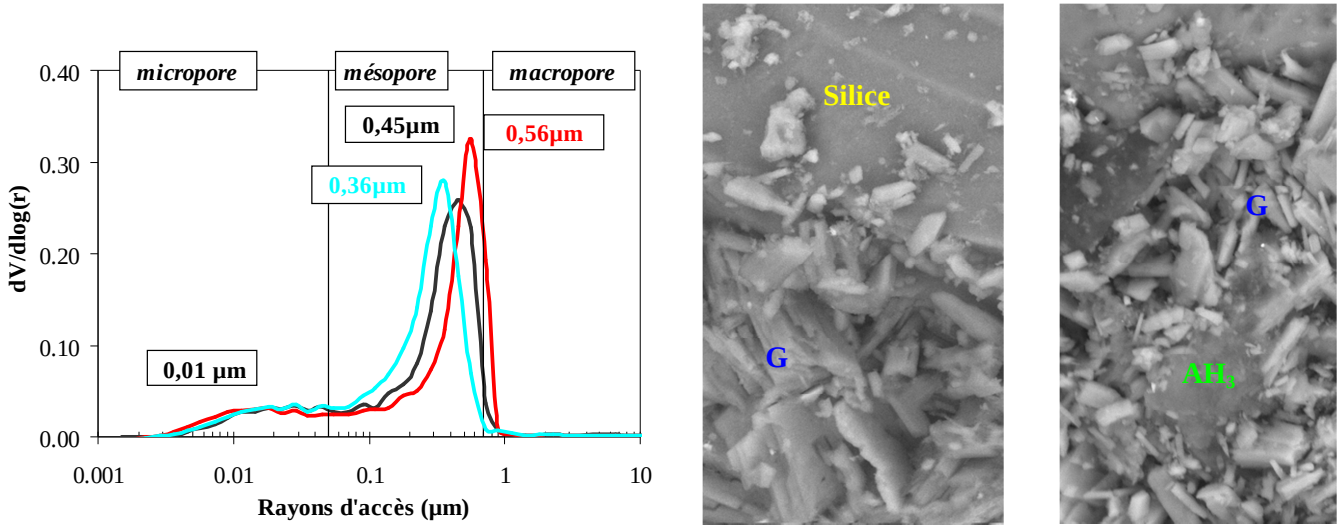
Avec l'hémi-hydrate β, les matrices cimentaires des éprouvettes conservées au laboratoire et à l'extérieur sont similaires. Les cristaux de gypse sont enchevêtrés, la matrice est plus compacte comparativement au mélange [gypse / Fondu] (*Figure 3.17-b et c*). La présence de gel d'**AH_3** qui joue le rôle de colle entre les cristaux de gypse est également observée. Cela explique la stabilité des résistances en compression est donc maintenue après 1 an de vieillissement aux intempéries.



(a) – Distribution poreuse **(b) – [20°C-50% HR]** **(c) – aux intempéries**

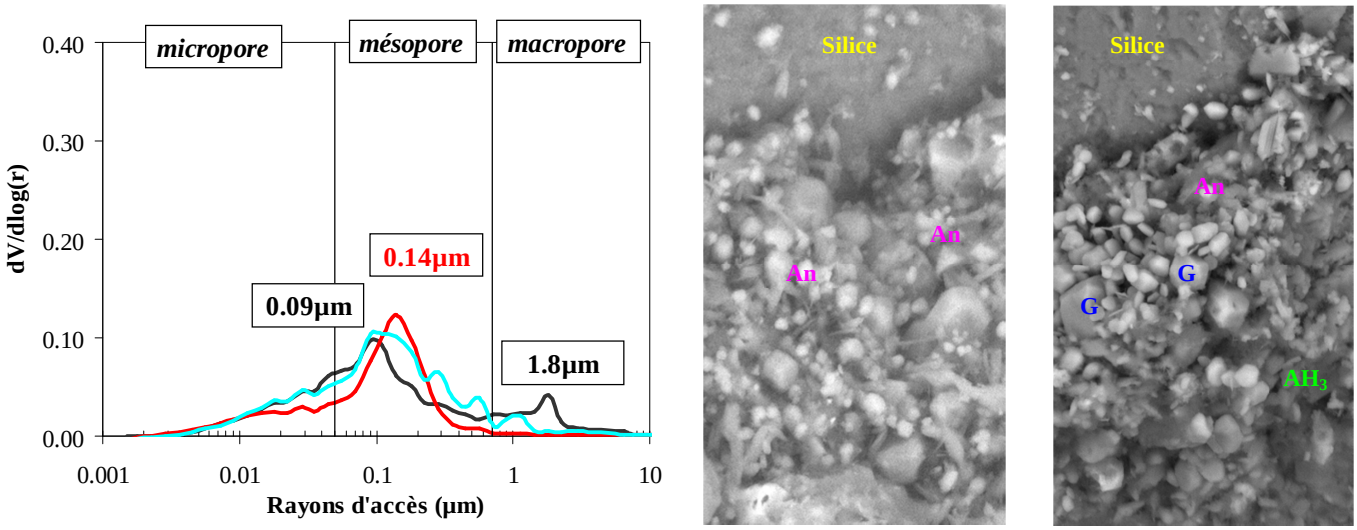
Figure 3.16. Distribution poreuse et observation au MEB des mortiers [gypse / Fondu]





(a) – Distribution poreuse **(b) – [20°C-50% HR]** **(c) – aux intempéries**

Figure 3.17. Distribution poreuse et observation au MEB des mortiers [hémi-hydrate β / Fondu]



(a) – Distribution poreuse **(b) – [20°C-50% HR]** **(c) – aux intempéries**

Figure 3.18. Distribution poreuse et observation au MEB des mortiers [anhydrite / Fondu]

La microstructure des mélanges [anhydrite synthétique / Fondu] différente par rapport à la microstructure observée avec mélanges à base de gypse et d'hémi-hydrate β. Les grains d'anhydrite (**An**) sont collés par le gel d'**AH_3** qui est plus présent comparativement aux autres mélanges et en particulier le mélange [gypse / Fondu].

Dans la matrice cimentaire des éprouvettes conservées à l'extérieur (*Figure 3.18-c*), on observe la présence de gros cubes de gypse. Pour différencier les grains d'anhydrite et de gypse, les analyses des éléments ont été réalisées. Les résultats des analyses sont présentés sur la *Figure 3.19* et le *Tableau 3.2*. Cela signifie, après 1 an aux intempéries, que l'anhydrite continue à s'hydrater en gypse.

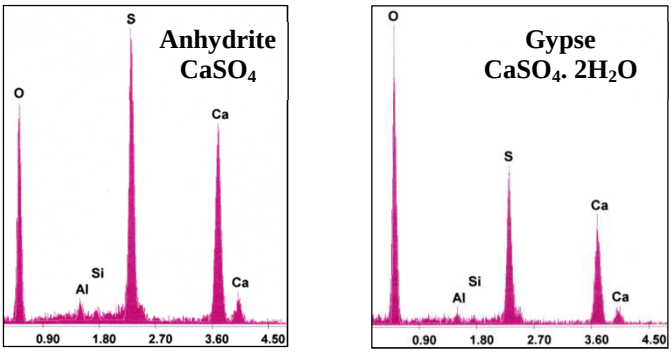


Figure 3.19. Analyse des éléments au MEB

Tableau 3.2. Quantité des oxydes dans les sulfates de calcium

Oxyde	$CaSO_4$		$CaSO_4.\ 2H_2O$	
	Calcul	*Analyse*	Calcul	*Analyse*
O	47.0%	*45.4%*	55.8	*60.7*
Ca	29.4%	*29.5%*	23.2	*21.0*
S	23.5%	*23.8%*	18.6	*17.2*

La présence de gypse dans les éprouvettes conservées pendant 1 an aux intempéries est également confirmée par une analyse de la microstructure en spectrométrie infrarouge.

Par rapport aux spectres infrarouge des échantillons après 28 jours d'hydratation et conservés 1 an à 20°C-50%HR, on observe sur le spectre d'infrarouge de l'échantillon conservé aux intempéries les bandes d'absorption caractéristiques du gypse à (1685-1620 cm^{-1}) et (669-596 cm^{-1}).

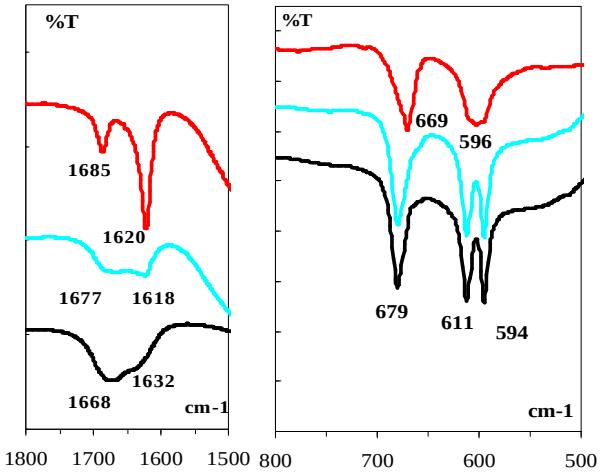


Figure 3.20. Infrarouge des mélanges [anhydrite / Fondu] à 28 jours et à 1 an

L'augmentation de la résistance en compression des mélanges [anhydrite synthétique / Fondu] après 1 an de conservation aux intempéries s'explique donc par la transformation d'anhydrite en gypse.

3.2.5. Conclusion

Pour conclure, l'ajout de 20% et 30% de ciment Fondu permet d'améliorer la résistance à l'eau des liants quelle que soit la nature du sulfate de calcium.

Plus le dosage en ciment Fondu est important dans les mélanges à base de sulfate de calcium, plus les résistances mécaniques à 28 jours sont importantes. Le gain de la résistance est moins marqué avec l'hémi-hydrate β à cause du taux de gâchage plus important.

Le remplacement du sulfate de calcium par du ciment Fondu s'accompagne d'une modification de la porosité, de la distribution poreuse :

- formation d'une microporosité
- diminution du diamètre médian de la mésoporosité
- diminution de la connectivité des pores.

La diminution de la connectivité des pores peut réduire les mouvements de l'eau dans le matériau, et donc contribue à réduire la dégradation dans l'eau des éprouvettes fabriquées par les mélanges [sulfates de calcium/Fondu].

Au niveau de la dégradation des résistances, une chute de résistance de 2 MPa est enregistrée après 28 jours d'immersion et 28 cycles d'immersion-séchage sur tous les mélanges et indépendamment du dosage en ciment Fondu (20% et 30%).

Concernant la durabilité des mélanges sulfates de calcium/Fondu, aucune chute de résistance n'est enregistrée sur les éprouvettes conservées dans le laboratoire à 20°C, 50% d'humidité relative ce qui n'était pas le cas pour les mélanges sulfate de calcium/ciment sulfoalumineux étudiés dans la thèse de **Kuryatnyk T.** (2007).

Les résultats de la résistance à 1 an aux intempéries montrent 3 comportements différents : chute de résistance pour les mélanges [gypse / Fondu] ; stabilité des résistances pour les mélanges des hémi-hydrates et augmentation de la résistance des mélanges [anhydrite synthétique / Fondu].

Ce phénomène peut être expliqué par la présence de l'hydroxyde d'aluminium AH_3 qui n'est observée que dans la matrice des mélanges à base d'hémi-hydrates et de l'anhydrite au MEB après 1 an sous intempéries.

3.3. Mélanges [90-95%] Sulfates de calcium – [10-5%] Fondu

La question à laquelle nous cherchons à répondre dans ce paragraphe est la suivante : un très faible dosage de ciment alumineux (5 et 10%) peut-il modifier le comportement des sulfates de calcium vis-à-vis de l'eau?

L'étude a été menée sur les mélanges à base d'hémi-hydrate α et β. La résistance des mortiers réalisés avec les mélanges [Fondu – anhydrite ou gypse] n'a pas pu être mesurée. Concernant l'anhydrite, dans la suite de la recherche (chapitre 5), on adoptera la solution de co-catalyser l'anhydrite synthétique avec du sulfate de potassium K_2SO_4 et de la chaux $Ca(OH)_2$ pour hydrater l'anhydrite.

Les équations d'hydratation des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] (450g) sont présentées ci-après en tenant compte du fait que dans le ciment Fondu, il y a 50.2% d'aluminate de calcium, soit 11.3g CA pour les mélanges 95/5 et 23g CA pour les mélanges 90/10 dans 450g de liant :

Mélanges 95/5 :

$$9CA + 371C\hat{S}H_{0.5} + 652.5H \rightarrow 3C_6A\hat{S}_3H_{32} + 6AH_3 + 362C\hat{S}H_2 \qquad \textbf{Equation 3.7}$$

11.3g ***427.5g*** ***29.9g*** ***7.4g*** ***494.8g***

Mélanges 90/10 :

$$9CA + 176C\hat{S}H_{0.5} + 360H \rightarrow 3C_6A\hat{S}_3H_{32} + 6AH_3 + 167C\hat{S}H_2 \qquad \textbf{Equation 3.8}$$

22.6g ***405g*** ***59.8g*** ***14.9g*** ***456.5g***

La quantité des hydrates susceptible d'être formés après l'hydratation des mélanges [100-70% d'hémi-hydrates / 0-30% de ciment Fondu] est résumée sur la *Figure 3.20*.

La quantité d'ettringite et d'AH_3 augmente tandis que la quantité de gypse diminue linéairement avec l'augmentation du dosage en ciment Fondu.

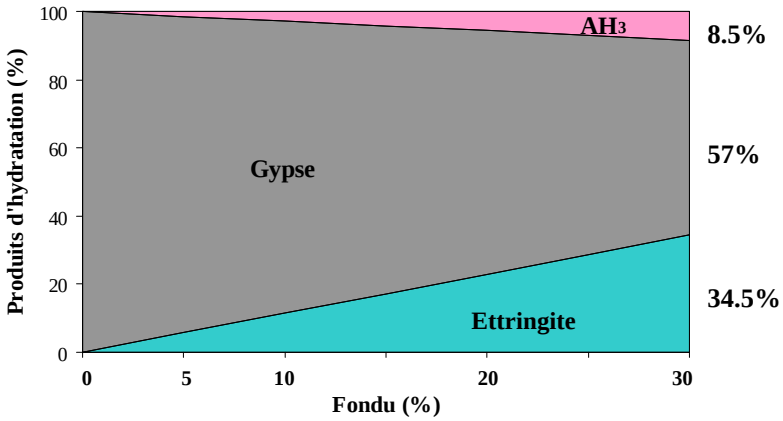


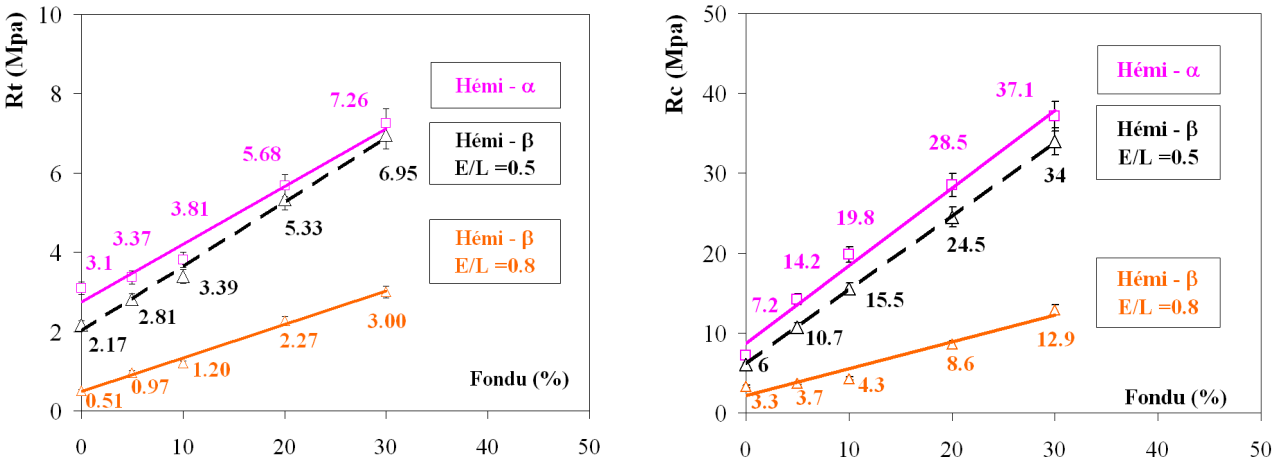
Figure 3.21. Influence du dosage en Fondu sur la quantité des hydrates formés

3.3.1. Résistances mécaniques à 28 jours

L'évolution des résistances mécaniques des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] en fonction du dosage en ciment Fondu est présentée sur la *Figure 3.22*. L'évolution de la résistance en compression et en traction par flexion en fonction du dosage en Fondu, de 0% à 30%, est linéaire quelle que soit la nature des hémi-hydrates.

Concernant l'hémi-hydrate α, le remplacement de 5% d'hémi-hydrate α par 5% de ciment Fondu entraîne un doublement de la résistance en compression et un triplement quand le dosage en Fondu passe à 10%.

La résistance des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] augmente moins rapidement que celle des mélanges à base d'hémi-hydrate α. Ce phénomène est expliqué par un taux de gâchage plus élevé (E/L=0.8). Quand le taux de gâchage est ajusté à 0.5 avec l'emploi d'un agent de réduction d'eau de la famille de polycarboxylates, l'évolution des résistances mécaniques en fonction du dosage en Fondu est la même que celle obtenue avec le plâtre α.



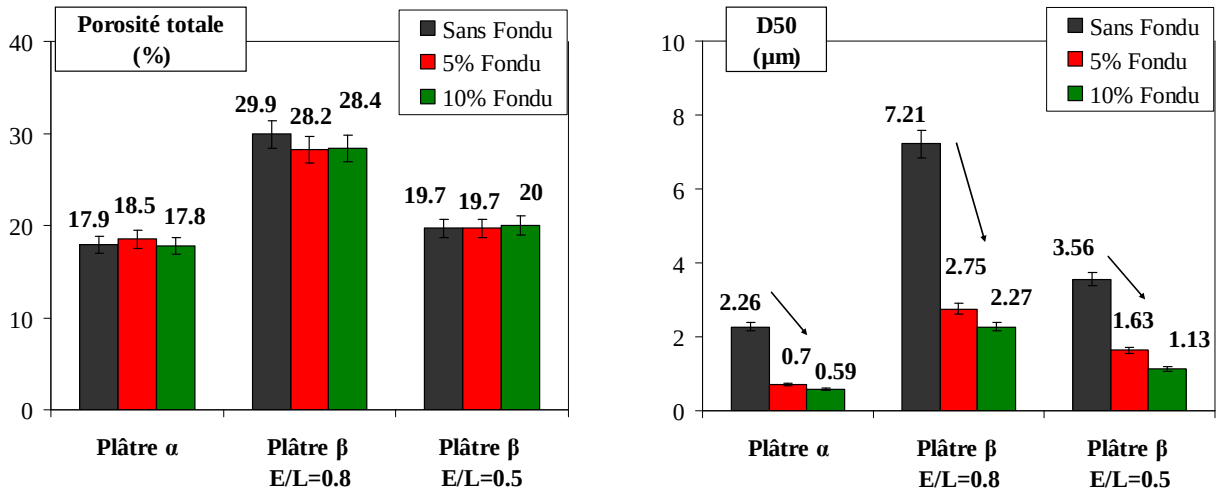
(a) – Résistance en traction / flexion **(b) – Résistance en compression**

Figure 3.22. Résistances mécaniques des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] à 28 jours

3.3.2. Porosité et distribution poreuse

3.3.2.1. Porosité – analyse globale

L'évolution de la porosité totale et du diamètre moyen des pores des mélanges [100-90% d'hémi-hydrate / 0-10% de Fondu] en fonction du dosage en ciment Fondu est présentée sur la *Figure 3.23*.



(a) – Porosité totale **(b) – Diamètre moyen des pores**

Figure 3.23. Porosité et diamètre moyen des pores des mélanges [hémi-hydrates / Fondu]

Le remplacement de 5% ou 10% d'hémi-hydrate par du ciment Fondu dans les mélanges [hémi-hydrates / Fondu] n'a pas d'effet sur la porosité totale quelle que soit la nature de l'hémi-hydrate : α ou β et le taux de gâchage E/L = 0.5 ou 0.8. La porosité totale est de l'ordre de 18% avec l'hémi-hydrate α, de 29% avec l'hémi-hydrate β à E/L = 0.5 et de 20% avec l'hémi-hydrate β à E/L = 0.8 (*Figure 3.23-a*).

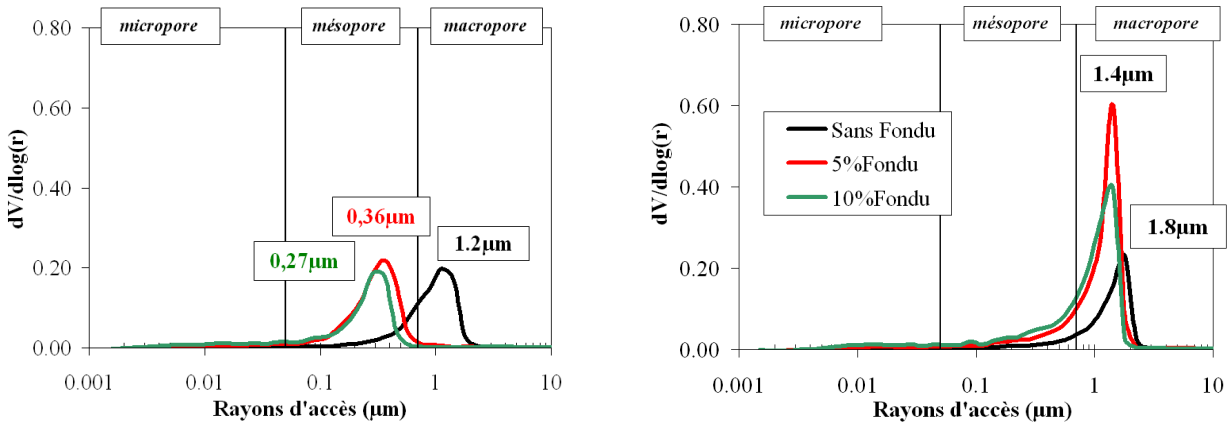
Contrairement aux résultats obtenus sur la porosité totale, le ciment Fondu, même en faible quantité a un impact sur le diamètre moyen des pores. On observe sur la *Figure 3.23-b* une diminution importante du diamètre moyen des pores dès que l'on remplace 5% d'hémi-hydrate par du ciment Fondu.

3.3.2.2. Distribution poreuse

Les distributions poreuse des mélanges [hémi-hydrates / ciment Fondu] sont présentées sur la *Figure 3.24*.

Avec l'hémi-hydrate α, l'ajout de ciment Fondu s'accompagne d'un déplacement de la distribution poreuse vers des pores de taille plus petite. La plupart des macropores laisse la place à des mésopores (*Figure 3.24-a*).

Les modifications des mélanges à base de l'hémi-hydrate β sont moins marquées lors qu'on y ajoute le ciment Fondu du fait d'un taux de gâchage plus important. Sur la *Figure 3.24-b*, on observe que contrairement au plâtre α, la macroporosité des mélanges avec plâtre β ne disparaît pas lorsque l'on introduit le ciment Fondu. Le déplacement du diamètre dominant des pores est faible, de 1.8 µm à 1.4 µm, avec un ajout de ciment Fondu respectivement, 5% et 10%.



(a) - Hémi-hydrate α **(b) - Hémi-hydrate β (E/L = 0.8)**

Figure 3.24. Distribution poreuse des mortiers [hémi-hydrates / Fondu] à 28 jours

L'influence du ciment Fondu sur le mélange [plâtre β / Fondu] à E/L = 0.5 est plus marquée que sur le mélange avec E/L = 0.8.

Sur la *Figure 3.25*, on observe les déplacements de la famille principale des pores : de 1.8 µm pour le mélange sans Fondu, à 0.9 µm pour le mélange avec 5% Fondu et à 0.6 µm pour le mélange contenant 10% de ciment Fondu.

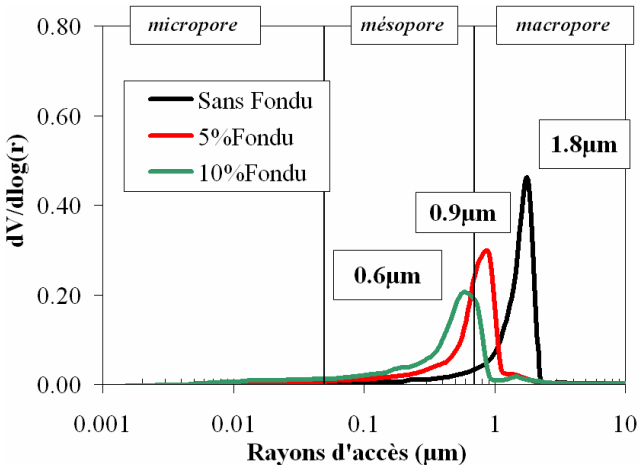


Figure 3.25. Distribution poreuse des mélanges [plâtre β / Fondu] E/L = 0.5

L'évolution de la proportion de microporosité, de mésoporosité et de macroporosité dans les mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] est présentée sur la *Figure 3.26*.

Le ciment Fondu même introduit en faible quantité (5% et 10%) dans les mélanges [plâtre α / Fondu] influence nettement la distribution des pores : la macroporosité chute de 80% à 7% et 5%.

Avec le plâtre β, l'influence du ciment Fondu est moins marquante notamment avec les mélanges dont le taux de gâchage est important E/L = 0.8.

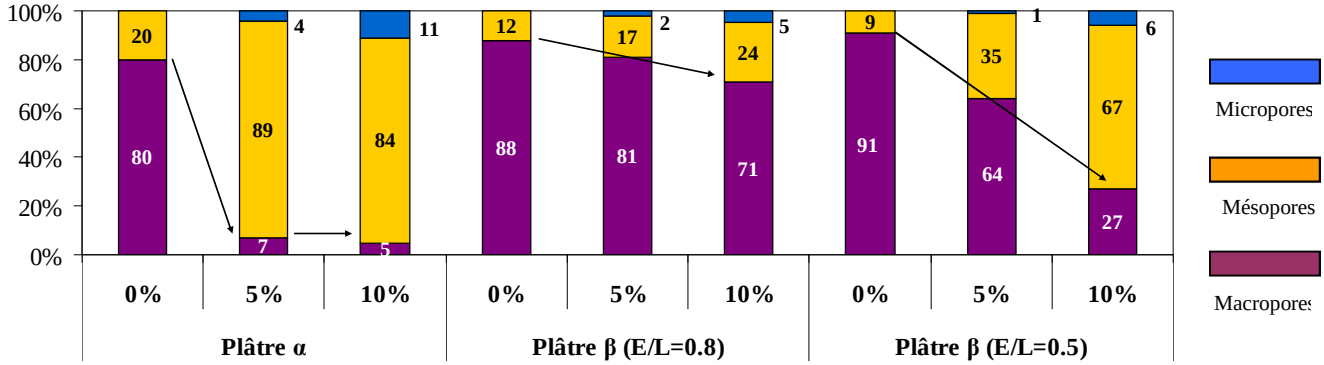


Figure 3.26. Proportion des familles des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]

La *Figure 3.27* met en évidence une corrélation entre la microporosité formée et le dosage en ciment Fondu sur la plage de 5% à 30%.

La proportion de microporosité dans les mélanges [hémi-hydrates / Fondu] augmente linéairement avec l'accroissement du dosage en ciment Fondu, que ce soit avec l'hémi-hydrate β et quel que soit le taux de gâchage concernant l'hémi-hydrate β.

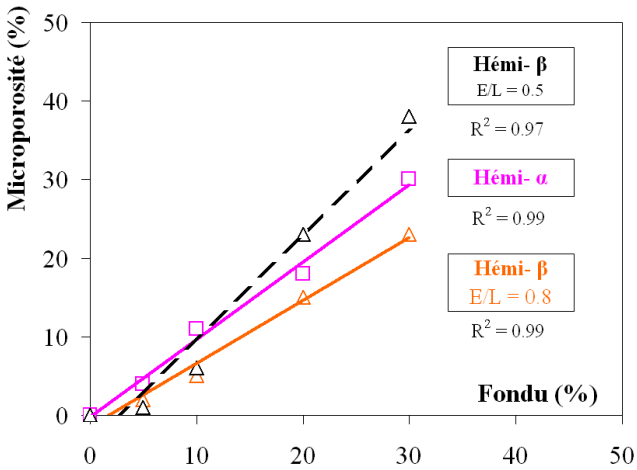
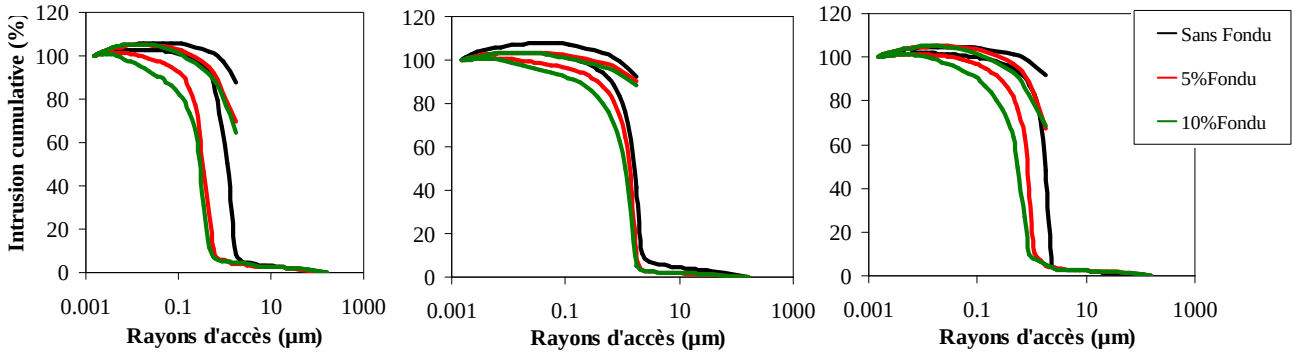


Figure 3.27. Corrélation Microporosité - Fondu

3.3.2.3. Connectivité des pores

Les courbes d'hystérésis des mélanges [hémi-hydrate / ciment Fondu] sont présentées sur la *Figure 3.28*.



(a) – Hémi-hydrate α **(b) – Hémi-hydrate β (E/L =0.8)** **(c) – Hémi-hydrate β (E/L =0.5)**

Figure 3.28. Courbes d'hystérésis des mélanges [hémi-hydrate / Fondu]

Le niveau de connexion des pores, représenté par le rapport S/S_o, est présenté sur la *Figure 3.29* en fonction du dosage en ciment Fondu.

Sur la *Figure 3.29*, nous observons une augmentation linéaire du rapport S/S_o en fonction du dosage en ciment Fondu, de 0% à 30%, ce qui signifie que la connectivité des pores dépend du dosage en Fondu introduit dans les mélanges [hémi-hydrates / Fondu]. Au même taux de gâchage E/L = 0.5, l'augmentation du rapport S/S_o avec 5% de ciment Fondu est nettement plus élevé pour l'hémi-hydrate α que pour l'hémi-hydrate β.

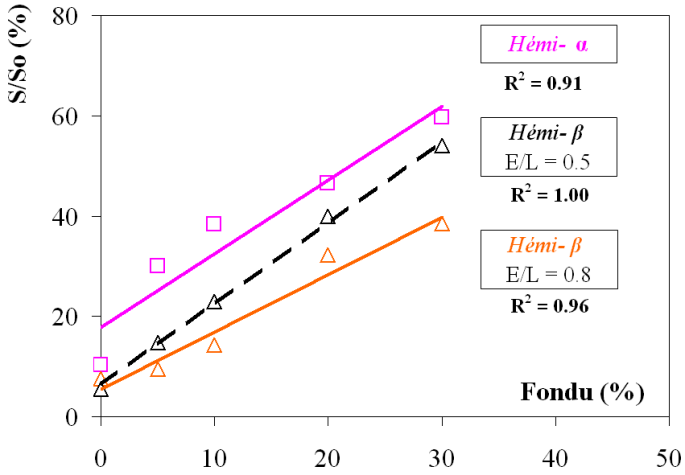


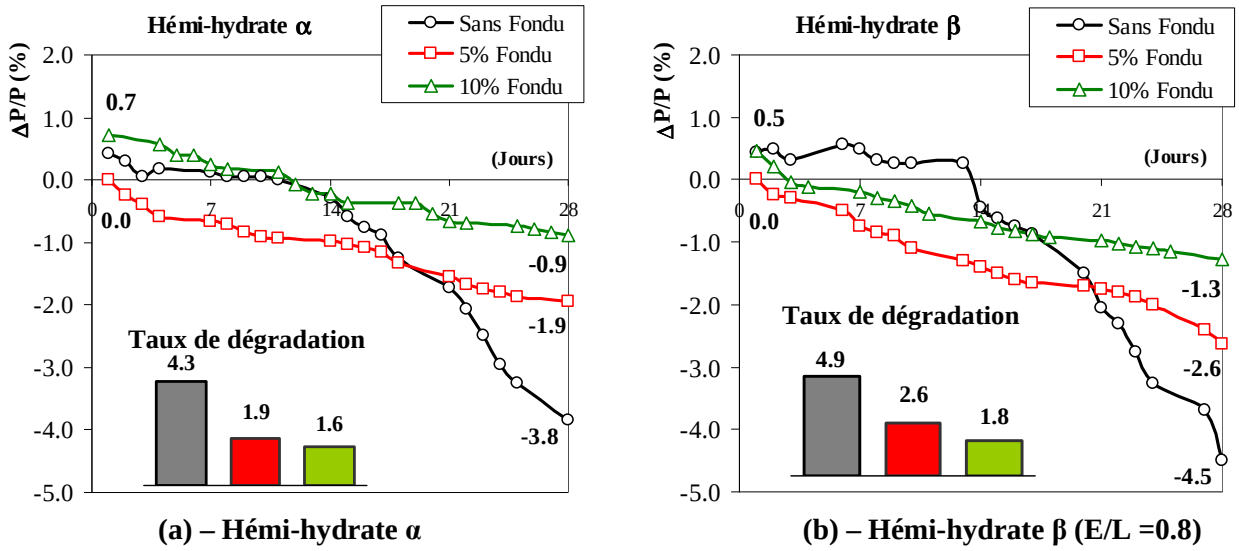
Figure 3.29. Evolution de la connectivité des pores des mélanges [hémi-hydrate / Fondu] en fonction du dosage en ciment Fondu

3.3.3. Dégradation physique – Dissolution des sulfates

Sur la *Figure 3.30* qui présente d'évolution de la dégradation en surface des mortiers en fonction du temps, on enregistre une dégradation continue sur tous les mélanges [hémi-hydrates / ciment Fondu].

L'ajout de ciment Fondu même avec une faible quantité (5% et 10%) peut malgré tout améliorer le comportement des mélanges à base des hémi-hydrates dans l'eau en diminuant considérablement le taux de dégradation total entre 28 jours et 24 heures d'immersion.

Pour les mélanges à base d'hémi-hydrate α, le taux de dégradation chute de 4.3% à 1.9% avec 5% de ciment Fondu et à 1.6% avec 10% de ciment Fondu. Le taux de dégradation du mélange 100% plâtre β diminue de 4.9% à 2.6% et 1.8%. D'autre part, on n'enregistre pas d'accélération de processus de dégradation après 14 jours d'immersion.



(a) – Hémi-hydrate α **(b) – Hémi-hydrate β (E/L =0.8)**

Figure 3.30. Absorption d'eau des éprouvettes des mélanges hémi-hydrates/Fondu

En prenant en compte les taux de dégradation mesurés avec les mélanges contenant 20% et 30% de ciment Fondu, on enregistre une évolution identique du taux de dégradation en surface des mélanges [hémi-hydrate α / Fondu] et [hémi-hydrate β / Fondu] (*Figure 3.31*).

Quel que soit pour l'hémi-hydrate α ou β, on observe une chute du taux de dégradation lorsqu'on ajoute 5% de ciment Fondu. Avec les mélanges contenant du Fondu, de 5% à 30%, on enregistre une relation linéaire entre le dosage en Fondu et le taux de dégradation.

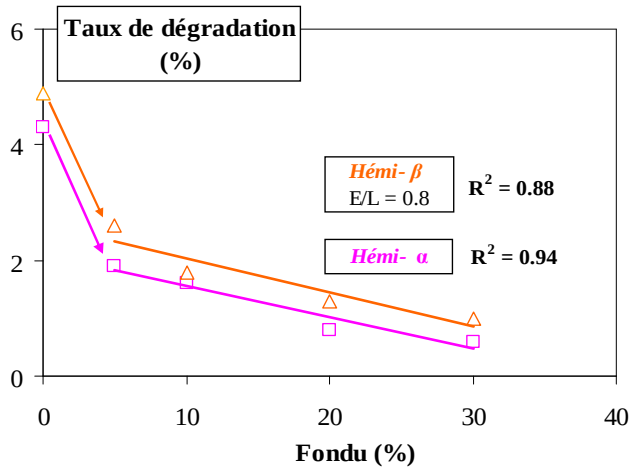


Figure 3.31. Evolution du taux de dégradation en fonction du dosage en Fondu

3.3.4. Endommagement des résistances

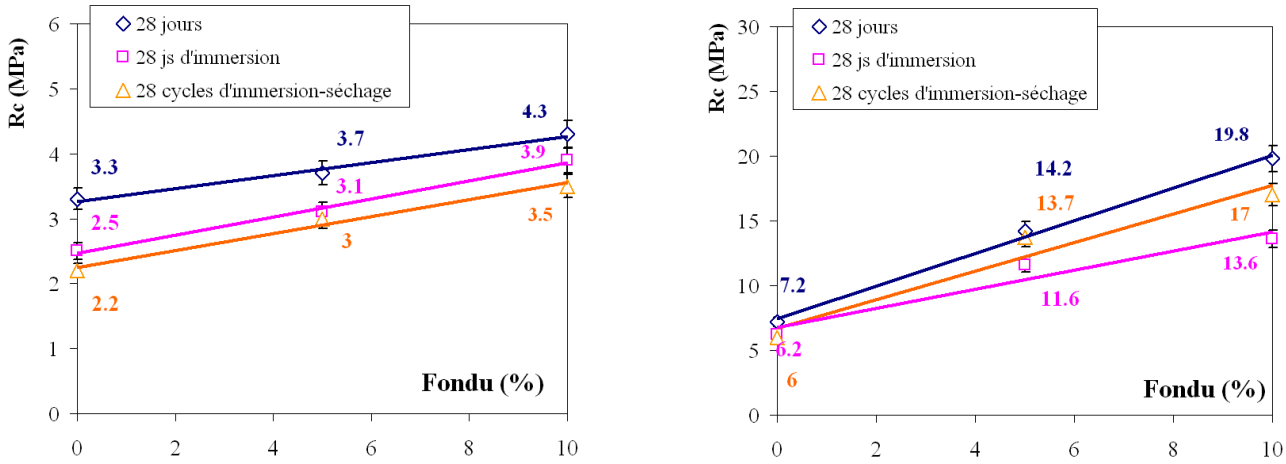
3.3.4.1. Vieillissement accéléré

Une relation linéaire entre le dosage en Fondu et la résistance en compression est enregistrée sur tous les mélanges [hémi-hydrates/Fondu] avant et après les essais de vieillissement accéléré (*Figure 3.32*).

L'introduction de 5% et 10% de ciment Fondu améliore les résistances des mortiers quelle que soit la nature de l'hémi-hydrate. Par contre, l'évolution de l'endommagement en fonction du dosage en Fondu diffère suivant la nature de l'hémi-hydrate.

Elle n'a pas d'influence sur l'endommagement maximal des résistances des mélanges à base d'hémi-hydrate β, la chute de résistance est de l'ordre de 1 Mpa sans ciment Fondu et quel que soit le dosage de ciment Fondu.

Avec le plâtre α, la chute des résistances des mélanges avec plâtre α, de 1.2 MPa pour le mortier sans Fondu, à 2.6 MPa pour le mélange avec 5% Fondu et à 6.2 MPa pour le mélange avec 10% Fondu.



(a) – Hémi-hydrate α **(b) – Hémi-hydrate β**

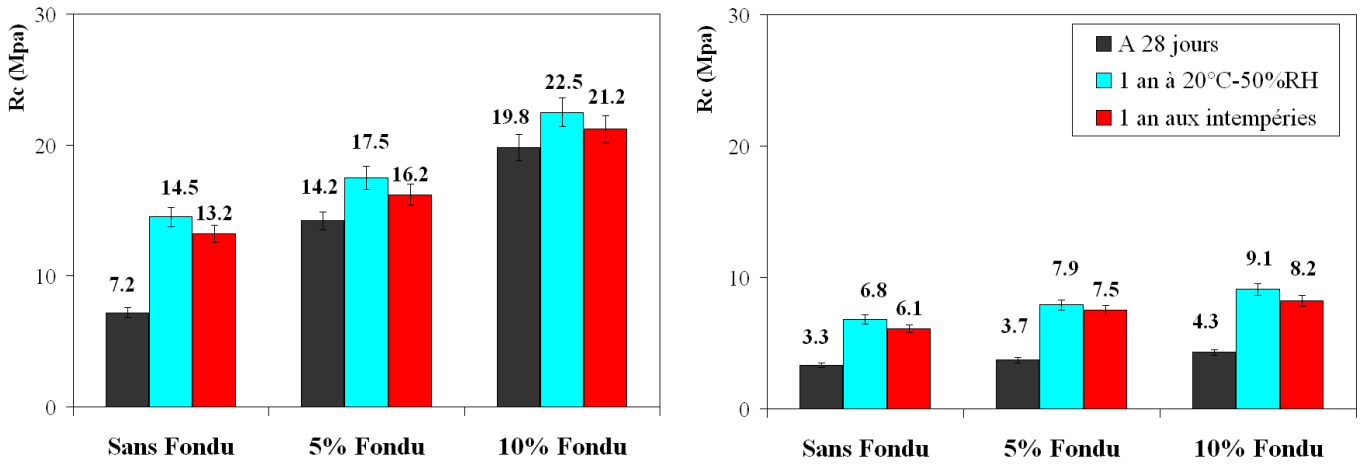
Figure 3.32. Endommagement des résistances des mélanges [hémi-hydrates / Fondu]

3.3.4.2. Vieillissement naturel

Les résultats du vieillissement naturel pendant 1 an des mélanges [hémi-hydrates / ciment Fondu] sont présentés sur la *Figure 3.33*.

Après 1 an de vieillissement, quel que soit le mode de conservation, à 20°C – 50% HR ou aux intempéries, on n'observe aucune chute de résistance en compression des mélanges à base d'hémi-hydrate que les mélanges contiennent ou non du ciment Fondu.

L'augmentation des résistances en compression est nettement plus marquée dans le cas des mélanges à base de plâtre où elles doublent entre 28 jours et 1 an quel que soit le mode de vieillissement.



(a) – Hémi-hydrate α **(b) – Hémi-hydrate β**

Figure 3.33. Résistances en compression des mélanges [hémi-hydrates / Fondu] après 1 an de vieillissement

3.3.5. Conclusion

Le remplacement de 5% et 10% d'hémi-hydrate par le ciment Fondu améliore les résistances mécaniques des mélanges à base d'hémi-hydrate à 28 jours. L'influence du ciment Fondu est plus marquée avec l'hémi-hydrate α.

L'introduction de ciment Fondu même en très faible quantité 5 et 10%, ne modifie pas la porosité totale, elle diminue par contre la taille et la connectivité des pores. La diminution de la taille des pores et de la connectivité des pores limite l'entrée de l'eau dans le matériau et par conséquence ralentit la dégradation par dissolution en surface des éprouvettes observées dans les essais d'immersion.

Comparativement aux mélanges sans Fondu, le remplacement de 5 ou 10% d'hémi-hydrate par du ciment Fondu n'a pas d'effet sur le niveau de chute des résistances. Concernant le plâtre β, elle est de 1 MPa avec et sans Fondu. Concernant le plâtre α, elle a tendance même à augmenter quand les mortiers ont été immergés 28 jours dans l'eau.

Après 1 an de vieillissement aux intempéries, on n'enregistre pas de chute du niveau de résistance, quels que soient les mortiers. Concernant les mélanges [hémi-hydrate / Fondu], cela signifie qu'il n'y a pas d'effet de carbonatation sur les résistances mécaniques.

3.4. Conclusion

Dans les liants à haute teneur en sulfate de calcium (≥ 70%), le ciment Fondu contribue, comme le clinker de ciment sulfoalumineux dans la thèse de **Kuryatnyk T.** en (2007), à diminuer la sensibilité à l'eau des liants quelle que soit la nature du sulfate de calcium : gypse naturel, anhydrite, hémi-hydrates α ou β.

Les résultats des mesures des résistances mécaniques, de la porosité, de l'endommagement en immersion et en cycles d'immersion-séchage nous permettent de dégager des conclusions générales sur les actions du ciment Fondu dans les mélanges à base de sulfate de calcium :

- les résistances mécaniques augmentent linéairement avec l'accroissement du dosage en ciment Fondu, de 0% à 30%.
- la porosité totale diminue pour les dosages de 20% et 30%
- la taille des pores diminue avec tous les dosages 5% - 30%
- la connectivité des pores même avec un faible ajout de 5% et 10% est réduite

La diminution de la capillarité et de la connectivité des pores contribue à ralentir la pénétration de l'eau dans le matériau ce qui limite la dégradation des éprouvettes comme on a pu mesurer au cours des essais d'immersion dans l'eau.

Au niveau de la dégradation des résistances, des chutes de résistance en compression comprises entre 1 et 2.5MPa après 28 jours d'immersion et 28 cycles d'immersion-séchage, sauf pour le mélange [90% plâtre α / 10% Fondu].

Il faut noter que dans cette première partie de l'étude, le degré de saturation des éprouvettes n'a pas été mesuré lors des essais de mesure de la résistance. La question est donc :

est-ce que les différences (des résistances mécaniques) observées sur les compositions étudiées sont induites par la différence du degré de saturation des éprouvettes ou par la propriété intrinsèque de la formule d'insensibilisation? Cet aspect sera étudié dans le chapitre suivant.

Concernant la durabilité des mélanges [sulfates de calcium / Fondu], aucune chute de résistance n'est enregistrée sur les éprouvettes conservées dans le laboratoire à 20°C, 50% d'humidité relative ce qui n'était pas le cas pour les mélanges sulfate de calcium/ciment sulfoalumineux étudiés dans la thèse de **Kuryatnyk T.** (2007).

Les résultats des résistances mesurées à 1 an aux intempéries montrent des comportements très différents suivant la nature du sulfate de calcium utilisé :

- une chute de résistance est mesurée sur les mélanges [gypse / Fondu] avec 20% et 30% de ciment Fondu
- les résistances des mélanges à base d'hémi-hydrates sont stables
- une augmentation de la résistance des mélanges [anhydrite / Fondu] est enregistrée avec 20% et 30% de ciment Fondu.

Ce phénomène peut être expliqué par les différences observées sur la microstructure des mélanges [80% sulfate de calcium / 20%Fondu] :

- avec le gypse : des cristaux de gypse massif ont été observés mais pas d'hydroxyde d'aluminium AH_3. Ces cristaux sont érodés quand les mortiers ont été soumis aux intempéries
- avec l'hémi-hydrate β : les cristaux de gypse sont enchevêtrés et sont collés par le gel d'hydroxyde d'aluminium AH_3
- avec l'anhydrite synthétique : les gels d'AH_3 en plus grande quantité que dans les mélanges [hémi-hydrate / Fondu], collent les grains d'anhydrite, la transformation d'anhydrite en gypse a été observée, ce qui explique l'augmentation de la résistance après 1 an aux intempéries.

Pour conclure, l'ajout de ciment Fondu, même en très faible quantité, permet de diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium. Le chapitre 4 aura pour but d'approfondir les connaissances sur les mécanismes d'insensibilisation. L'hémi-hydrate β qui est un matériau couramment utilisé dans la construction a été retenu pour cette étude.

Chapitre 4. Mécanisme d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu

4.1. Introduction

La phase de screening réalisée dans le chapitre 3 a mis en évidence que l'introduction de ciment Fondu permet de diminuer la sensibilité à l'eau des liants quelle que soit la nature du sulfate de calcium dès un faible dosage en ciment.

Cependant lors de ces essais, nous n'avons pas pris soin de déterminer le degré de saturation exacte de chacune des éprouvettes. Le travail aurait alors été d'une ampleur considérable. Ainsi, l'insensibilité à l'eau n'a pas été évaluée à iso degré de saturation. C'est pourquoi, dans le chapitre 4, l'objectif est d'évaluer de manière plus rigoureuse l'insensibilité à l'eau pour des conditions parfaitement maîtrisées du degré de saturation. Pour cela, les mesures des résistances et de l'insensibilité ont été menées pour des conditions soit de saturation ou de désaturation après avoir fait subir aux éprouvettes des cycles de « saturation – désaturation ».

Avant cela, la première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la microstructure dans le cas des mélanges [hémi-hydrate β / ciment Fondu] après 28 jours en sac étanche.

La deuxième partie du chapitre approfondit les apports de ciment Fondu sur les comportements des mélanges à base d'hémi-hydrate β vis-à-vis de l'eau.

La troisième partie présente les résultats des essais de cycles de séchage-immersion.

L'étude est réalisée sur les mélanges **80/20 et 95/5** de l'hémi-hydrate β et ciment Fondu. Ces deux rapports sont choisis parce qu'ils représentent deux comportements différents :

- le 95/5 présente un comportement « plâtre » avec un très faible dosage en ciment Fondu
- le 80/20 présente un comportement « ciment » avec le ciment Fondu comme un constituant du liant.

4.2. Microstructure des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

L'analyse de la microstructure des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] a été réalisée sur les microéprouvettes en pâte pure (Ø = 2 cm et h = 4 cm) avec le taux de gâchage E/L = 0.55.

Les équations d'hydratation sont rappelées ci-dessous :

[100% plâtre] $C\hat{S}H_{0.5} + 1.5H \rightarrow C\hat{S}H_2$ **Equation 4.1**

100 g ***118.6 g***
100%

[5% Fondu] $9CA + 371C\hat{S}H_{0.5} + 652.5H \rightarrow 3C_6A\hat{S}_3H_{32} + 6AH_3 + 362C\hat{S}H_2$ **Equation 4.2**

2.5 g ***95 g*** ***6.6 g*** ***1.6 g*** ***109.5 g***
5.5% *1.3%* *91.1%*

[20% Fondu] $9CA + 78C\hat{S}H_{0.5} + 213H \rightarrow 3C_6A\hat{S}_3H_{32} + 6AH_3 + 69C\hat{S}H_2$ **Equation 4.3**

10 g ***80 g*** ***26.5 g*** ***6.6 g*** ***83.5 g***
20.9% *5.2%* *65.9%*

La quantité des hydrates potentiellement formés, présentés sur les équations d'hydratation (*Equations 4.1-3*), a été calculée pour un liant de 100g des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] en sachant que dans le ciment Fondu, il y a 50.2% d'aluminate de calcium CA (*Tableau 2.15 – Chapitre 2*). *L'équation 4.1* met en évidence que pour le plâtre, le gypse est le seul hydrate

formé. En présence de ciment Fondu, les produits d'hydratation sont l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et le gypse (*Equation 4.2 et 4.3*).

4.2.1. Infrarouge

L'analyse en spectrométrie Infrarouge après 28 jours d'hydratation permet d'identifier la présence du **gypse** $C\hat{S}H_2$ (bandes d'absorption à 3526, 3399 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1684, 1621 cm^{-1} de la liaison OH et à 669, 600 cm^{-1} de la liaison SO_4) sur tous les mélanges, avec ou sans ciment Fondu. L'intensité des bandes d'absorption diminue avec l'ajout de ciment Fondu qui réagit avec le plâtre pour former l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium (*Equation 4.2 et 4.3*).

L'**ettringite** $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ (bandes d'absorption à 3642 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1114 cm^{-1} de la liaison SO_4) est également détectée sur le mélange contenant 20% Fondu (*Figure 4.1*).

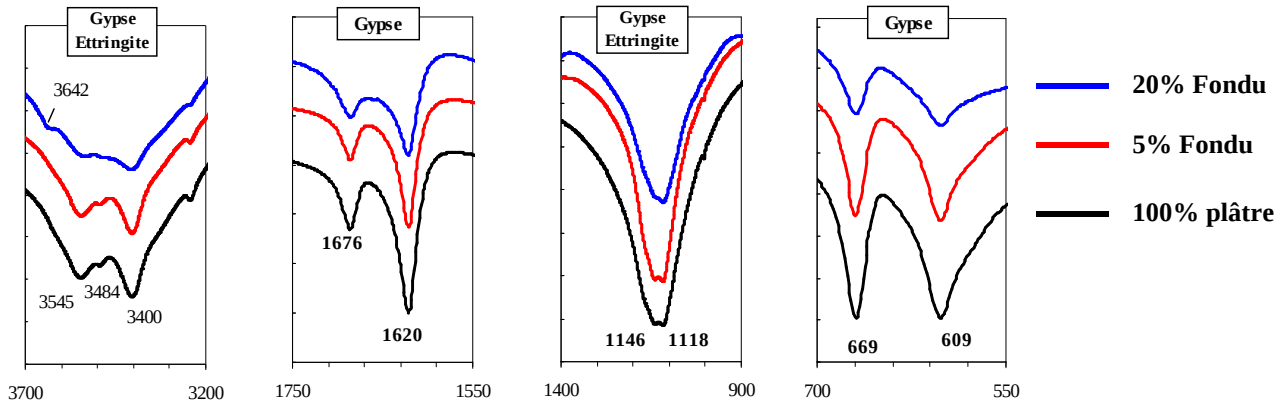


Figure 4.1. Infrarouge des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours

4.2.2. DRX

Les résultats de la Diffraction des Rayons X (DRX) confirment les résultats obtenus en spectrométrie Infrarouge. L'intensité de la raie principale caractéristique du gypse, 2θ = 20.7°, diminue avec l'augmentation du dosage de ciment Fondu (*Figure 4.2-a*).

Les diffractogrammes identifient aussi la présence de l'**ettringite,** raie principale à 2θ = 9.1°, après l'hydratation des liants contenant du ciment Fondu (*Figure 4-2-b*). Une relation linéaire peut être déduite entre la quantité de ciment Fondu et le nombre de coups DRX de la raie principale de l'ettringite (*Figure 4.2-c*).

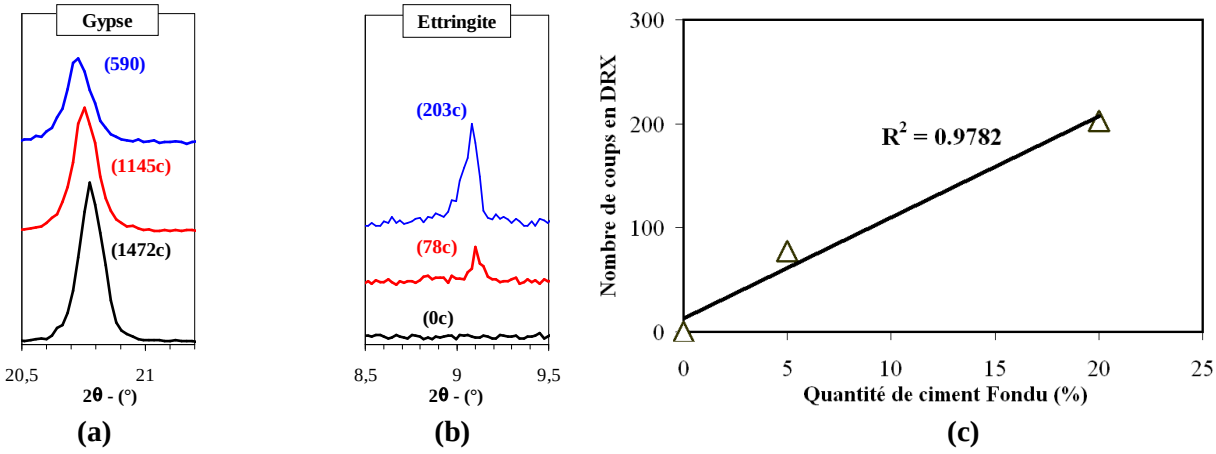


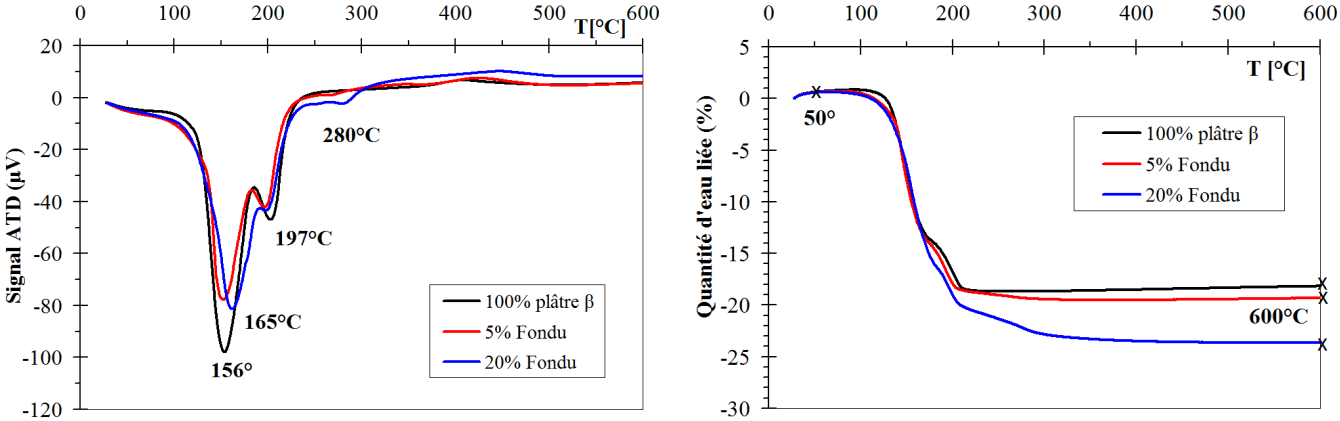
Figure 4.2. DRX des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours

4.2.3. ATD-TG

Par rapport aux analyses en IR et en DRX avec lesquelles la formation d'hydroxyde d'aluminium AH_3 n'a pas pu être identifiée, l'ATD sur le mélange contenant le ciment Fondu met en évidence un pic à 280°C, caractéristique de la déshydratation d'AH_3 (*Figure 4.3-a*).

Sans Fondu, la courbe ATD n'a que deux pics à 156°C et 197°C caractéristiques de la déshydratation du gypse.

En présence de ciment Fondu (5% et 20%), le premier pic, à 156°C pour le mélange 95/5 et à 165°C pour le mélange 80/20, est attribué à la déshydratation de l'ettringite et 1.5 moles du gypse. Le deuxième pic à 197°C est aussi attribué à la déshydratation de 0.5 mole du gypse.



(a) – Signal ATD **(b) – Quantité d'eau liée (ATG)**

Figure 4.3. ATD-TG des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours

La quantité d'eau liée, mesurée avec le TG entre 50°C et 600°C pour les mélanges avec différents dosages en ciment Fondu, est résumée dans le *Tableau 4.1*. Elle est comparée à la quantité d'eau liée dans les hydrates calculés à partir de la quantité des hydrates formés suivante les équations stœchiométriques (*Equations 4.1-4.3*).

Pour exemple, le calcul utilisé pour la quantité de l'eau liée théorique Q_{totale} du mélange [80%hémi-hydrate β / 20% Fondu] est le suivant : (*Il faut remarquer que dans les calculs de la quantité des hydrates formés, on ne considère que la phase d'aluminate monocalcique CA*)

(*) : Q_{totale} $= Q_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} + Q_{AH_3} + Q_{C\bar{S}H_2}$

$$= q_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} \times \frac{32 \times M_H}{M_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}} + q_{AH_3} \times \frac{3 \times M_H}{M_{AH_3}} + q_{C\bar{S}H_2} \times \frac{2 \times M_H}{M_{C\bar{S}H_2}}$$

$$= 20.9 \times \frac{32 \times 18}{1254} + 5.2 \times \frac{3 \times 18}{156} + 65.9 \times \frac{2 \times 18}{172} = 9.6 + 1.8 + 13.8 = \mathbf{25.2\ \%}$$

Tableau 4.1. Quantité d'eau chimiquement liée des mélanges hydratés [hémi-hydrate β / Fondu] (%)

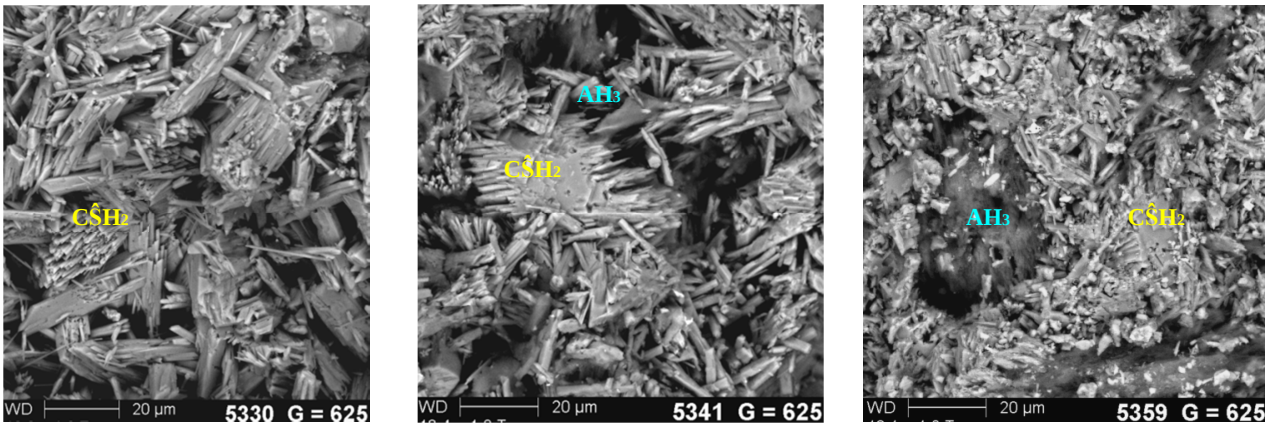
Mélanges	**[HH-β / CAC]**	
	Calcul	*Mesure*
100% plâtre β	20.9	*19.37*
5% Fondu	22.0	*20.54*
20% Fondu	25.2	*24.97*

4.2.4. MEB

L'observation au Microscope Electronique à Balayage (MEB) met en évidence la présence des cristaux de gypse après 28 jours d'hydratation des mélanges à base d'hémi-hydrate β (*Figure 4.4*).

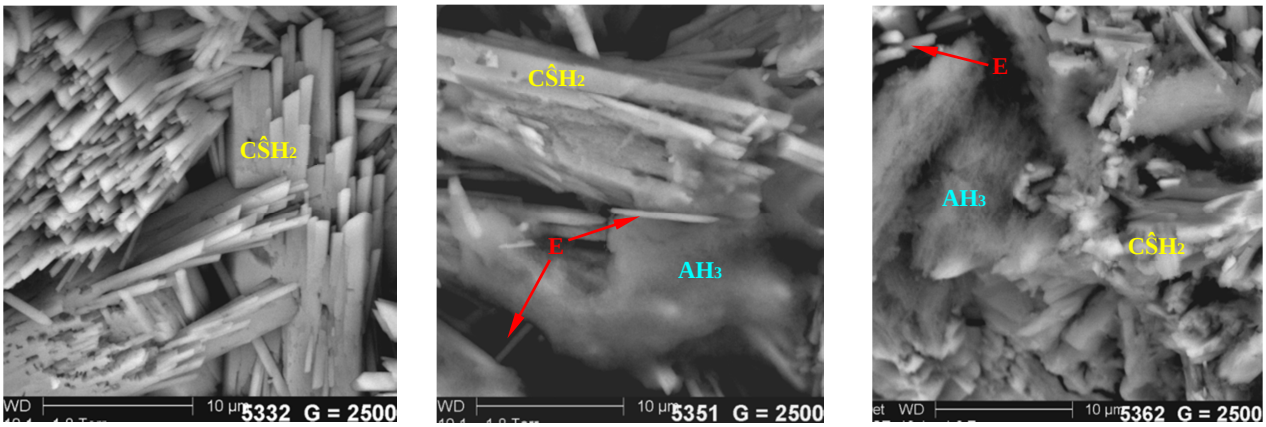
Le mélange 100% plâtre et 95/5 contiennent des paquets constitués de longs cristaux de gypse. Les matrices cimentaires sont poreuses et semblent similaires (*Figure 4.4-a et b*). La différence entre les deux mélanges est la présence des aiguilles d'ettringite et d'une phase amorphe d'hydroxyde d'aluminium qui entoure les cristaux de gypse dans le mélange contenant 5% de ciment Fondu (*Figure 4.5-b*).

Avec le mélange 80/20, on observe une matrice plus dense avec des cristaux de gypse plus courts. Les pores de la matrice sont remplis par l'hydroxyde d'aluminium (*Figure 4.4-c*). Les cristaux d'ettringite sont également observés (*Figure 4.5-c*).



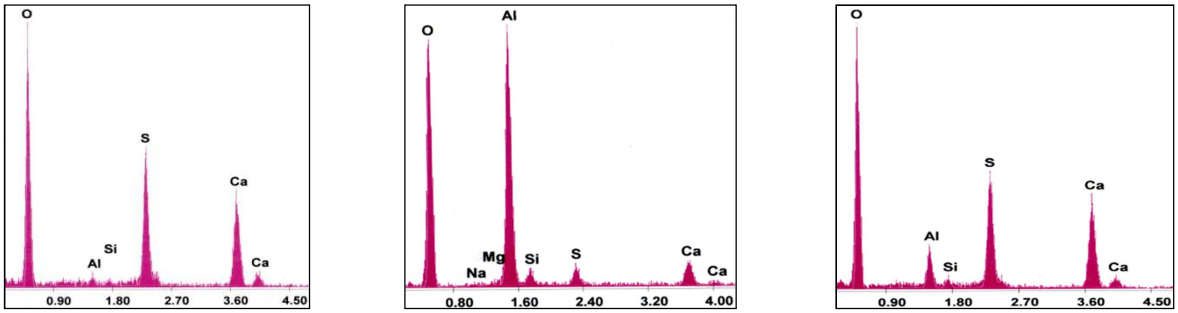
(a) – 100% plâtre **(b) – 5% Fondu** **(c) – 20% Fondu**

Figure 4.4. Observation au MEB des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours – G = 625



(a) – 100% plâtre **(b) – 5% Fondu** **(c) – 20% Fondu**

Figure 4.5. Observation au MEB des mélanges à base d'hémi-hydrate β à 28 jours – G = 2500



(a) – $C\hat{S}H_2$ **(b) – AH_3** **(c) – $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ (E)**

Figure 4.6. Analyse des phases hydrates des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

Tableau 4.2. Quantité des oxydes dans les sulfates de calcium

Oxyde	**$C\hat{S}H_2$**		**AH_3**		**$C_6A\hat{S}_3H_{32}$**	
	Calcul	*Analyse*	Calcul	*Analyse*	Calcul	*Analyse*
O	55.8	*60.7*	61.4	*54.3*	63.8	*60.6*
Ca	23.2	*21*	-	-	19.1	*20.1*
S	18.6	*17.2*	-	-	7.7	*15.0*
Al	-	-	34.6	*25.5*	4.3	*4.3*

Les analyses des éléments chimiques des phases hydratées dans les mélanges [hémi-hydrate β] confirment la présence du gypse **$C\hat{S}H_2$**, de l'ettringite **$C_6A\hat{S}_3H_{32}$** et de l'hydroxyde d'aluminium **AH_3** avec la teneur des oxydes très proche de celle calculée à partir des formules chimiques (*Figure 4.6* et *Tableau 4.2*).

4.2.5. Conclusion

Les analyses de la microstructure mettent en évidence les produits d'hydratation des mélanges à base d'hémi-hydrate β. Sans ciment Fondu, le gypse est le seul hydrate formé. En présence de ciment Fondu, les produits d'hydratation sont l'ettringite, le gypse sous forme de cristaux et l'hydroxyde d'aluminium sous forme de gel. L'augmentation du dosage en ciment Fondu s'accompagne d'une augmentation de la quantité d'ettringite et d'AH_3 et donc d'une diminution de la teneur en gypse dans les mélanges hydratés.

La mesure de la quantité des hydrates formés n'est pas précise car les pics caractéristiques de la déshydratation de gypse et d'ettringite se coïncident à 156°C – 165°C. Pour la déterminer, des analyses en DRX quantitative par la méthode de Rietveld ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 4.3.*

Tableau 4.3. Quantité des hydrates formés des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

Phase		**100% plâtre β**	**5% Fondu**	**20% Fondu**
Hydrates	Ettringite	*0*	*6.2*	*24.9*
	AH_3	*0*	*1.0*	*2.16*
	Gypse	*98.2*	*92.1*	*67.3*
Anhydres	CA	*0*	*0*	*0.13*
	Bassanite	*1.2*	*0.93*	*0.46*

4.3. Apport du ciment Fondu sur le comportement de l'hémi-hydrate β

4.3.1. Comportements dans l'eau des mortiers

4.3.1.1. Dégradation par dissolution

La cinétique de dégradation par dissolution et le taux de dégradation des éprouvettes fabriquées avec les mélanges à base d'hémi-hydrate β sont présentés sur la *Figure 4.7*.

Le protocole des essais d'immersion et des cycles d'immersion-séchage a été présenté dans le chapitre 2. **Il faut noter que l'eau déminéralisée a été renouvelée toutes les semaines pour réduire le problème de saturation des bains.**

La *Figure 4.7* montre que l'ajout de ciment Fondu a un effet favorable sur l'insensibilisation à l'eau des mélanges à base du plâtre β. Même avec un très faible dosage en Fondu (5%), la dégradation en surface après 28 jours d'immersion diminue de moitié (de 15% à 8%). Pour le mélange 80/20, la dégradation totale est la plus faible : 2.1%.

La relation entre le taux de dégradation avec le dosage de ciment dans les mélanges [hémi-hydrate β / Fondu], présentée sur la *Figure 4.7-b*, est asymptotique. Il aurait fallu faire des essais avec les mélanges aux dosages plus importants de ciment Fondu (> 20%). Pourtant, si on réfère aux résultats obtenus dans le chapitre 3, les taux de dégradation des mélanges avec 20% et 30% après 28 jours d'immersion sont très proches : 1.3% pour le mélange 80/20 contre 1.0% pour le mélange 70/30.

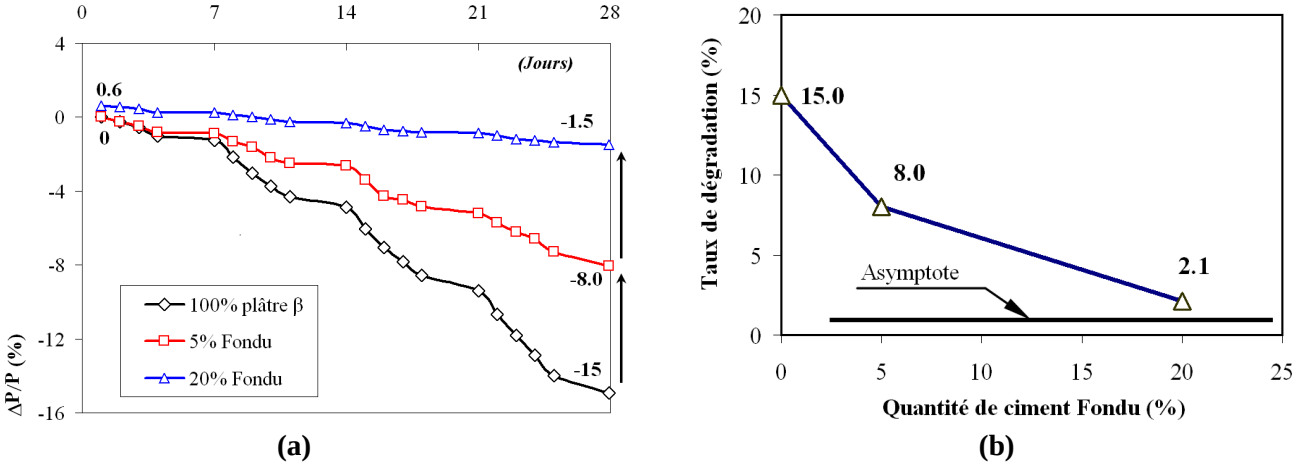


Figure 4.7. Dégradation par dissolution des mélanges à base d'hémi-hydrate β

4.3.1.2. Endommagement des résistances mécaniques

La dégradation des résistances mécaniques des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] sont présentés sur la *Figure 4.8*.

L'ajout de ciment Fondu améliore les résistances mécaniques après les essais de vieillissement accéléré, que ce soit 28 jours d'immersion ou 28 cycles d'immersion-séchage, particulièrement avec le dosage de 20%.

Cependant, il faut remarquer que les mesures des résistances mécaniques ont été faites à 28 jours mais après une période de séchage à 20°C et 50% d'humidité relative pendant 24 heures.

L'état de saturation en eau des éprouvettes n'a pas été mesuré. Cet aspect est approfondi avec les essais de cycles de saturation-désaturation, présentés dans le paragraphe 4.4.

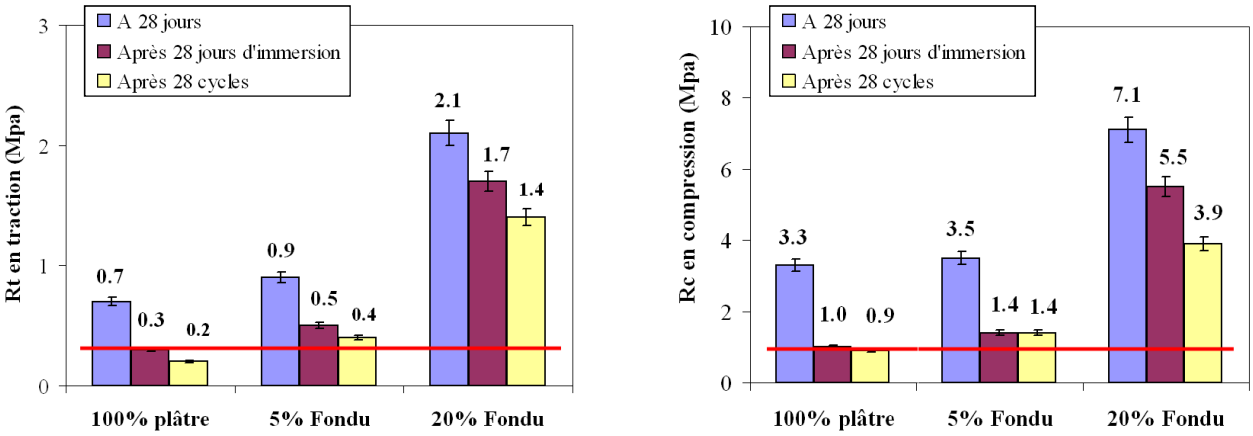


Figure 4.8. Résistances mécaniques des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

4.3.2. Résistance à la lixiviation sur pâte pure

L'essai de lixiviation est réalisé sur les échantillons en forme de plaquette pour diminuer l'effet de la diffusion dans le matériau. Le protocole de l'essai a été présenté dans le chapitre 2. Les résultats sont présentés sur la *Figure 4.9*.

L'ajout de ciment Fondu même à un faible dosage de 5% diminue la quantité des ions sulfate qui passent en solution (de 4350 mg/l pour le 100% plâtre, à 2560 mg/l pour le 95/5 et à 1560 mg/l pour le 80/20 après 3 jours de lixiviation).

L'état des échantillons avant (*Figure 4.9-a*) et après (*Figure 4.9-c*) l'essai de lixiviation est différent suivant le dosage de ciment Fondu dans le mélange à base d'hémi-hydrate β. Après 72 heures de lixiviation, l'échantillon 100% plâtre est très dégradé. L'ajout de 5% Fondu améliore considérablement l'état de surface de l'échantillon et avec 20% de ciment Fondu la surface de l'échantillon n'est pratiquement pas dégradée.

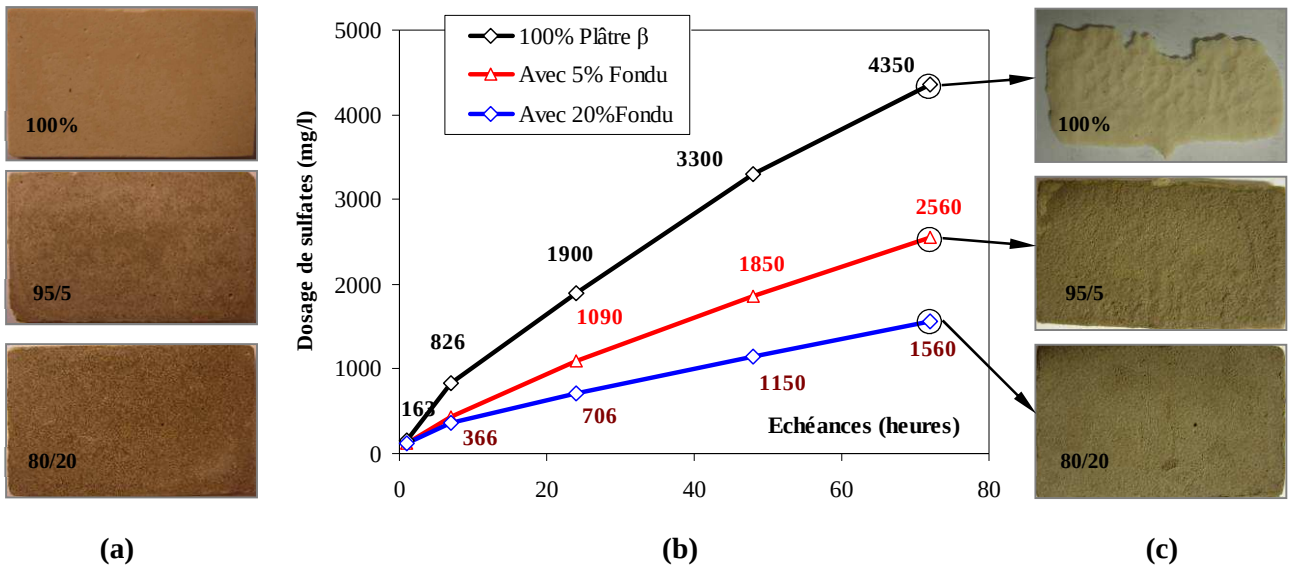


Figure 4.9. Essai de lixiviation des mélanges à base d'hémi-hydrate β

Pour mieux évaluer la capacité d'insensibilisation à l'eau de l'hémi-hydrate β par ajout de ciment Fondu, la teneur de sulfate de calcium ($CaSO_4$) dissout dans le bain par rapport à la quantité de $CaSO_4$ totale dans l'échantillon avant l'essai de lixiviation est calculée à partir des résultats présentés sur la *Figure 4.9*. Les résultats sont présentés sur la *Figure 4.10*.

(*) : Pour calculer la teneur de $CaSO_4$ dissout après 72 heures de lixiviation du mélange [80% hémi-hydrate β / 20% Fondu], on a :

- Calcul de quantité de $CaSO_4$ dans l'échantillon avant lixiviation
  - Le poids total de l'échantillon est de **11.05 g**.
  - Le poids des solides, mesuré après un séchage à 35°C jusqu'à poids constant : **8.35 g**.
  - La teneur de gypse, mesuré par méthode DRX Rietveld : **67.3 %** (*Tableau 4.1*).
  - La quantité de gypse $CaSO_4.\ 2H_2O$ dans l'échantillon : 67.3 % × 8.35 = **5.62 g**.

    ► La quantité de $CaSO_4$ dans l'échantillon : $5.62 \times \dfrac{M_{CaSO_4}}{M_{CaSO_4.2H_2O}} = 5.62 \times \dfrac{136}{172} =$ **4.45 g**.

- Calcul de quantité de CaSO4 dissout dans l'eau
  - La teneur des ions sulfates dans le bain **1560 mg/l** (*Figure 4.9*).
  - La quantité de l'eau : (masse d'échantillon) × (Eau / poids d'échantillon) = 11.05 × 80 = **844 g**.
  - La quantité des ions sulfate dissout : 1560 × V_{eau} = 1560 × 0.844 = 1379 mg **= 1.379g**

    ► La quantité de $CaSO_4$ dissout : $1.379 \times \dfrac{M_{CaSO_4}}{M_{SO_4}} = 1.379 \times \dfrac{136}{96} =$ **1.95 g**.

► La teneur de $CaSO_4$ dissout par rapport à $CaSO_4$ total dans l'échantillon : $\dfrac{1.95}{4.45} \times 100\% =$ **43.9%**

L'ajout de ciment Fondu même avec un faible dosage de 5% diminue le taux de sulfate de calcium dissout dans la solution au cours de l'essai de lixiviation. Après 72 heures de lixiviation, la teneur de $CaSO_4$ diminue fortement de 73.9% à 47.2% avec un ajout de 5% Fondu et à 37.7% avec un ajout de 20% Fondu (*Figure 4.10-b*). Un comportement asymptotique est aussi enregistré comme les résultats obtenus avec le taux de dégradation présentés sur la *Figure 4.7-b*.

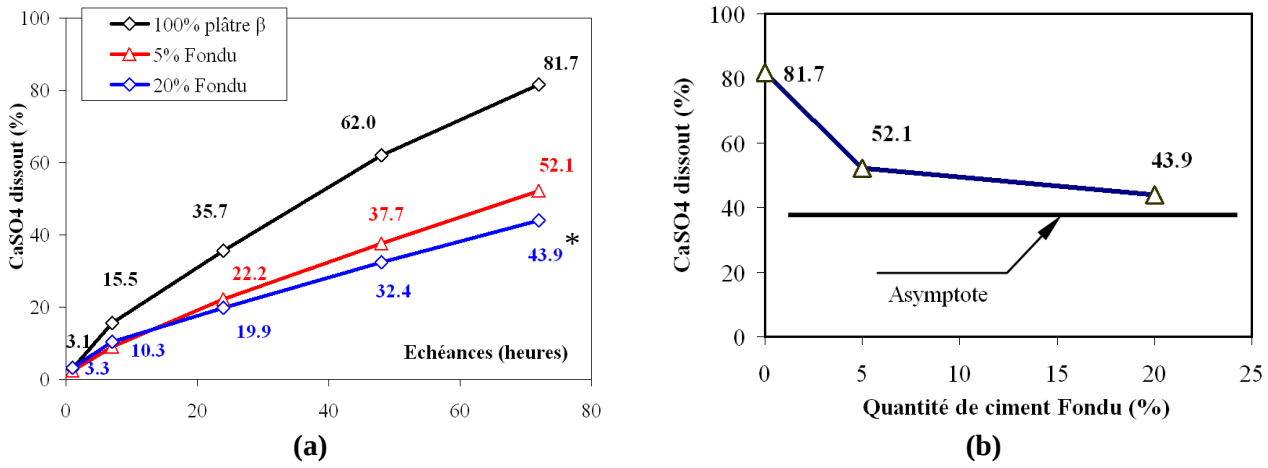


Figure 4.10. Teneur de sulfate de calcium dissout au cours de l'essai de lixiviation

Les résultats des essais de vieillissement accéléré sur mortier et de résistance à la lixiviation sur pâte pure mettent en évidence encore une fois l'apport bénéfique de ciment Fondu sur les comportements des mélanges à base d'hémi-hydrate β vis-à-vis de l'eau. Même à un faible dosage de 5%, le ciment Fondu peut diminuer les dégradations physique et mécanique de l'hémi-hydrate β.

4.4. Cycles de saturation-désaturation

Lors des essais de mesure des résistances mécaniques réalisés sur mortier, le degré de saturation des éprouvettes n'a pas été mesuré. Or, les études bibliographiques ont montré que les performances mécaniques des mélanges à base de sulfate de calcium sont influencées par l'humidité du matériau. La question qui se pose est donc : est-ce que les différences des résistances mécaniques observées dans le chapitre 3 sur les compositions étudiées sont induites par la différence du degré de saturation des éprouvettes ou par la propriété intrinsèque de la formule d'insensibilisation?

Pour répondre à cette question les mesures des caractéristiques mécaniques sont réalisées pour un degré de saturation connu : à 0% et à 100% en séchant et immergeant dans l'eau les échantillons jusqu'à poids constant. Le protocole des cycles de saturation-désaturation est présenté sur la *Figure 4.11*.

4.4.1. Protocole des cycles de saturation-désaturation

Cinq séries de six microéprouvettes en pâte pure sont coulées et conservées en sac étanche. Après 28 jours, elles subissent 3 phases de désaturation (séchage) (échéances **1, 3** et **5**) dans l'étuve à 35°C et 2 phases de saturation (immersion) (échéances **2** et **4**) dans l'eau à 20°C. Toutes les phases que ce soit de saturation ou de désaturation ont eu lieu pendant 7 jours.

Il est à noter qu'après 4 jours de désaturation, toutes les microéprouvettes atteignent un poids constant, on considère que toute l'eau libre s'est évaporée. Le degré de saturation de l'échantillon après 7 jours dans l'étuve est donc de 0%. Concernant les phases de saturation, après quelques heures dans l'eau, les poids des microéprouvettes se stabilisent. On considère donc que les échantillons sont saturés en eau, degré de saturation 100%, après 7 jours d'immersion.

A la fin de chaque phase de désaturation, la résistance en compression $\mathbf{R_c}$ d'une série de 6 microéprouvettes est mesurée ainsi que le module d'élasticité **E**, la porosité au mercure et la quantité d'eau liée par une analyse thermogravimétrique (ATG).

Après chaque phase de saturation, une série de microéprouvette est passée également à l'essai de mesure de la résistance en compression $\mathbf{R_c}$ et du module d'élasticité **E** (*Figure 4.11*).

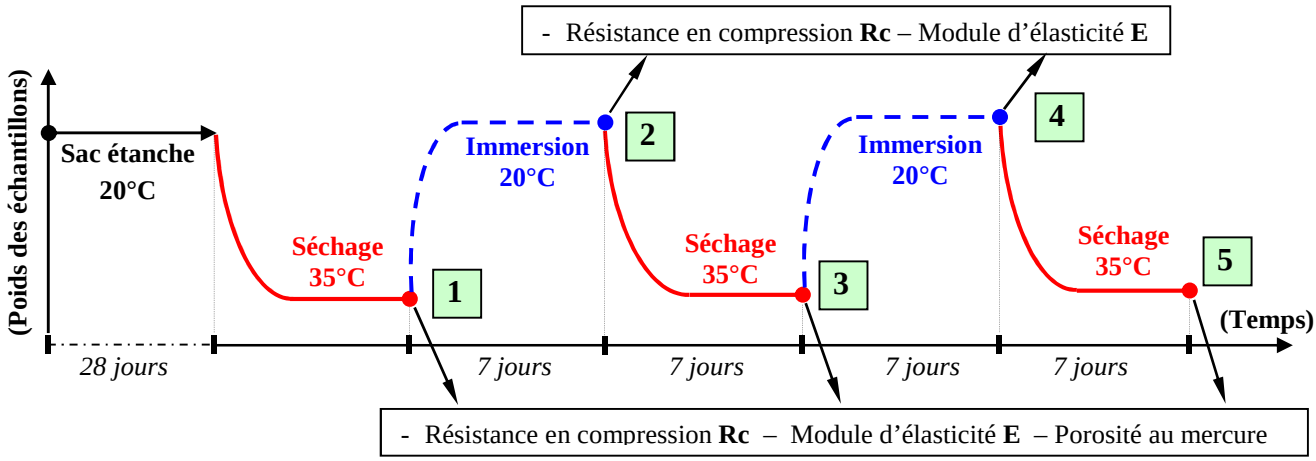


Figure 4.11. Protocole des cycles de saturation-désaturation

On rappelle que les cycles de saturation-désaturation ont deux objectifs :

- étudier l'influence de l'état de saturation en eau (0% après 7 jours de séchage et 100% après 7 jours d'immersion) sur les caractéristiques mécaniques des mélanges à base de sulfate de calcium

- évaluer le maintien des caractéristiques mécaniques au cours des cycles de séchage-immersion.

4.4.2. Variation de masse des échantillons

La variation de masse des microéprouvettes des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] est présentée sur la *Figure 4.12*. Le poids des échantillons est le poids moyen de 6 microéprouvettes de la dernière série.

On constate que la cinétique de désaturation est différente suivant le dosage de ciment Fondu. L'ajout de ciment Fondu ralenti le processus de séchage des microéprouvettes. Sans ciment, les échantillons atteignent leur poids constant après 9 heures de séchage. Avec 5% Fondu, il faut 24 heures de séchage et avec 20% Fondu, il en faut 48 heures.

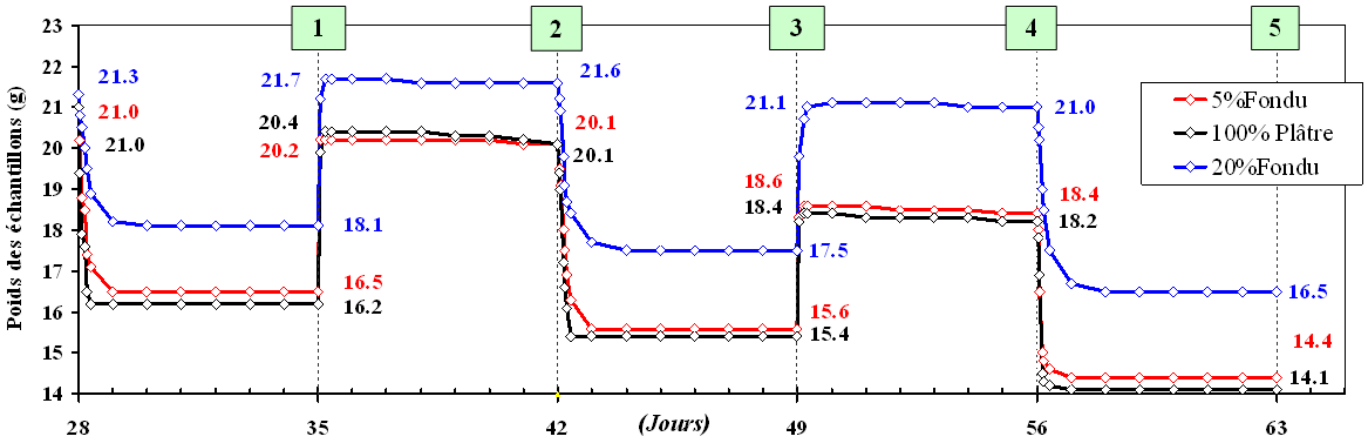


Figure 4.12. Variation de masse des microéprouvettes

La perte de masse lors du séchage et la reprise en eau en immersion des microéprouvettes par rapport au poids total des solides (sans eau libre ni eau liée), dans le liant sont présentées sur les *Figure 4.14-16* et résumées sur la *Figure 4.17*.

Le solide sec dans les liants est constitué par le CŜ pour le liant 100% hémi-hydrate β $CŜH_{1/2}$; le CŜ et le ciment Fondu pour les mélanges contenant du ciment.

Le calcul de la teneur des solides sec et de l'eau du mélange [80% hémi-hydrate β / 20% Fondu] est présenté sur la *Figure 4.12* pour un exemple. Par le même calcul, on a la teneur des solides et de l'eau pour le 100% plâtre et le mélange 95/5 : **61.3%** solide et **38.7%** eau.

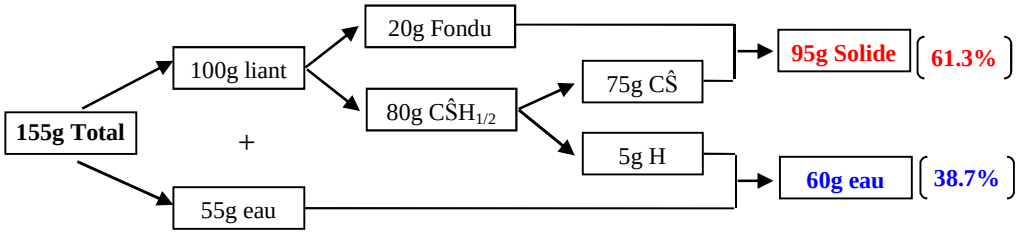


Figure 4.13. Calcul la teneur des phases dans le mélange 80/20

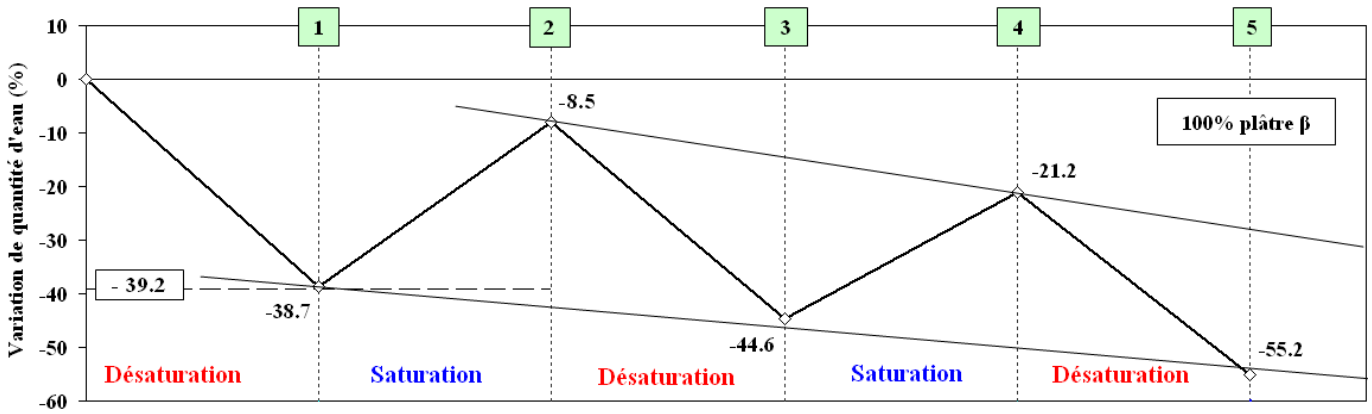


Figure 4.14. Variation de masse des microéprouvettes 100% plâtre β

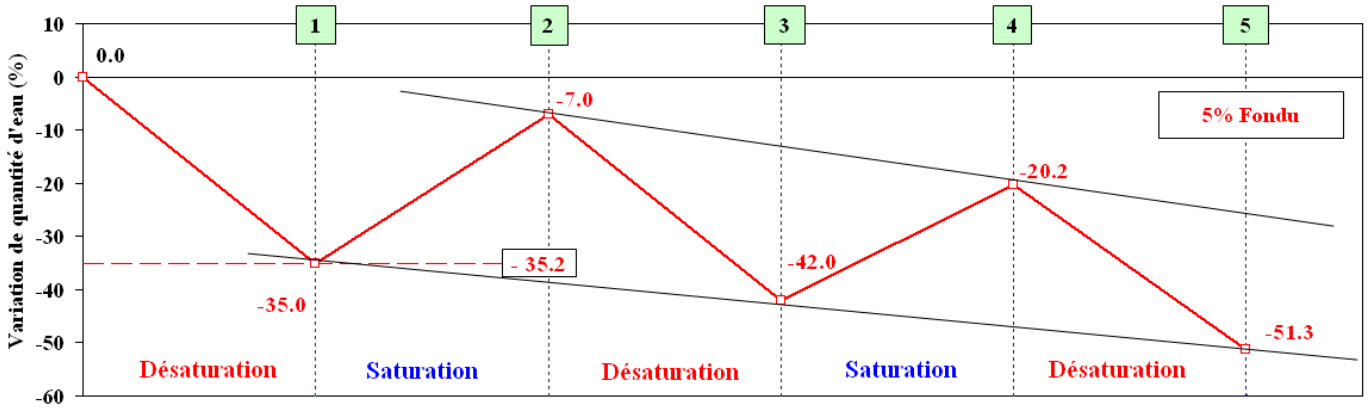


Figure 4.15. Variation de masse des microéprouvettes [95% plâtre β / 5%Fondu]

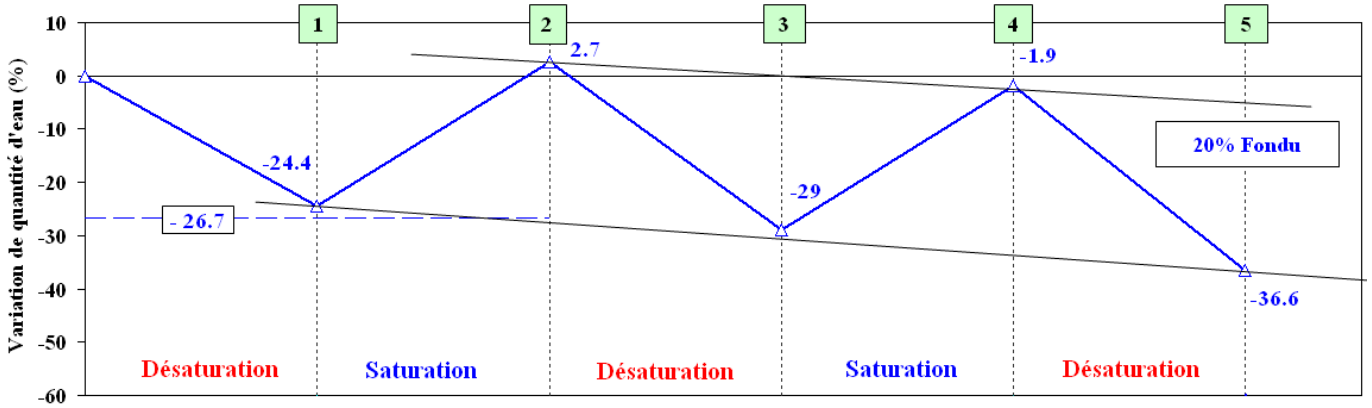


Figure 4.16. Variation de masse des microéprouvettes [80% plâtre β / 20%Fondu]

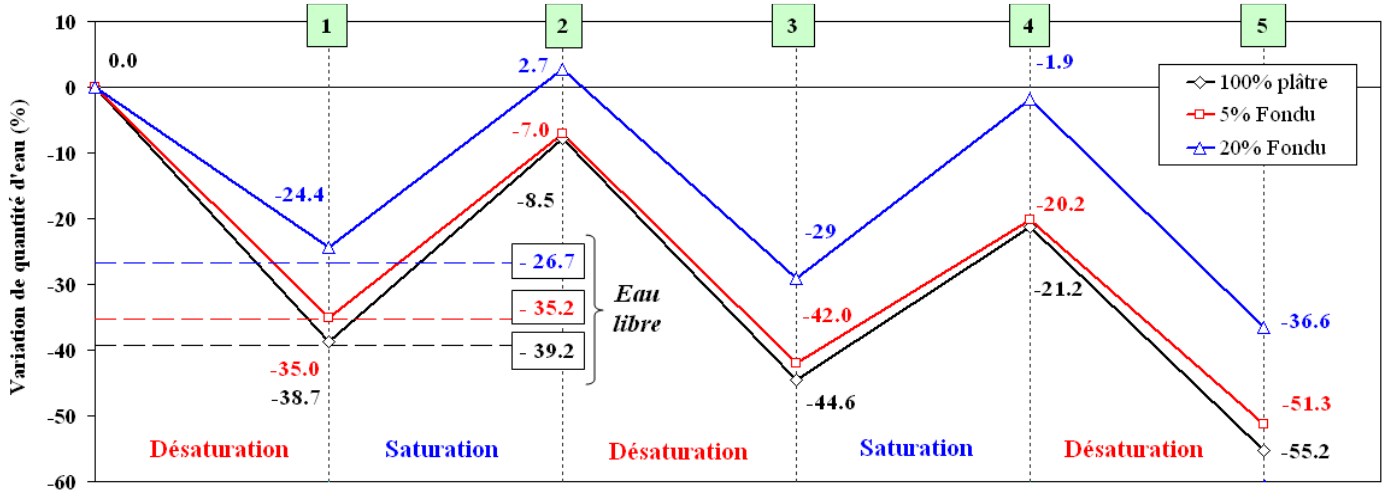


Figure 4.17. Variation de masse des microéprouvettes des mélanges à base d'hémi-hydrate β

(*) : Pour calculer la perte de masse par rapport au poids des solides après la 1er désaturation du mélange [80% plâtre β / 20% Fondu], on a :

Le poids d'une microéprouvette du mélange 80/20 est de **21.3 g** (*Figure 4.11*).

Le poids des solides est : 61.3% × 21.3 = **13.1 g**.

La perte d'eau après le séchage : 21.3 - 18.1 = **3.2 g**.

► Le rapport Perte d'eau / Poids des solides = $\frac{3.2}{13.1} \times 100\%$ = **24.4%**

(**) : La quantité de l'eau libre peut être déterminée à partir de la quantité d'eau chimiquement liée, mesurée en ATG. Après le premier séchage, la teneur de l'eau liée est de 25.70% par rapport au poids total de l'échantillon.

La teneur de l'eau liée par rapport au poids des solides est de : $\frac{25.7}{100 - 25.7} \times 100\%$ = 34.6%

► La teneur de l'eau libre = Eau $_{(totale)}$ – Eau $_{(liée)}$ = 61.3% - 34.6% = **26.7%**

Pour les mélanges 100% plâtre β et 95/5, la teneur de l'eau libre est de **39.2%** et **35.2%** respectivement.

Les *Figures 4.14-17* mettent en évidence les comportements différents des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu].

On constate qu'avec le 100% plâtre et le 95/5, les lignes qui relient les points d'immersion semblent croiser les lignes reliant les points de séchage après certains nombres de cycles de saturation-désaturation. Avec 20% de ciment Fondu, les deux lignes semblent en parallèles.

Avec les mélanges 100% plâtre et 95/5, après chaque cycle séchage-immersion, on observe une diminution importante de la reprise en eau des échantillons.

Les mélanges 80/20 reprennent quasiment toute la quantité d'eau qui s'est évaporée lors du séchage, quand on immerge les échantillons (*Figure 4.18*). En plus, le ciment Fondu maintient la capacité de reprise d'eau après les cycles de séchage-immersion.

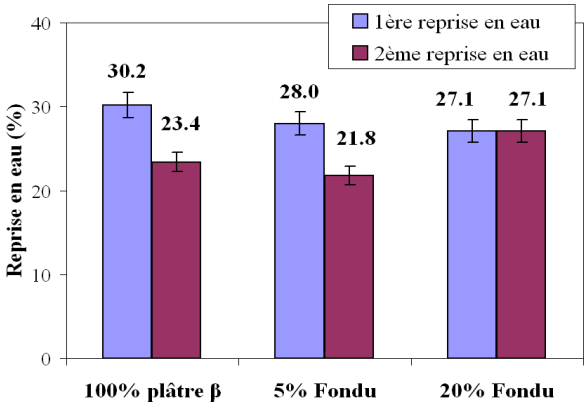


Figure 4.18. Reprise en eau des éprouvettes

Pour tenter d'expliquer les différents comportements des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu], des essais de mesure de la porosité ont été réalisés.

4.4.2.2. Influence du dosage en ciment Fondu

Le premier comportement concernant la quantité d'eau libre évaporée après le séchage peut s'expliquer par la structure des pores. Les mélanges 100% plâtre et 95/5 contiennent des pores bien connectés, le niveau de connexion des pores est important, représenté par un faible rapport S/S_o (*Figure 4.20-a et b*). Cela favorise l'évaporation de l'eau libre dans le matériau : le temps d'évaporation est plus court et la quantité d'eau évaporée est plus importante.

En revanche, la distribution des pores du mélange 80/20 contient une famille dans la zone des micropores (*Figure 4.19*) ce qui tend à réduire la connectivité des pores et a pour conséquence de limiter l'évaporation de l'eau et piéger l'eau dans les pores (*Figure 4.20-c*).

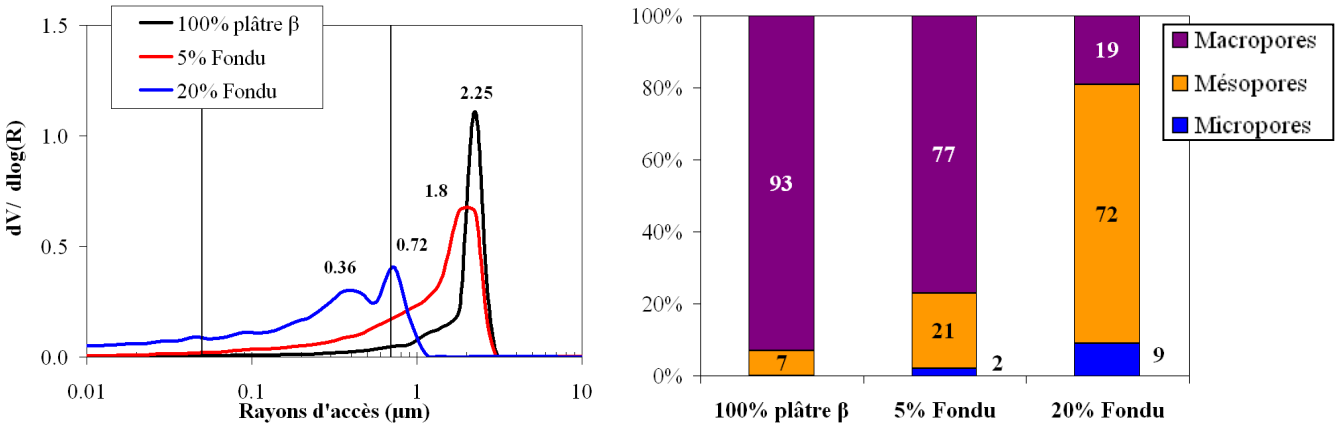


Figure 4.19. Distribution poreuse des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

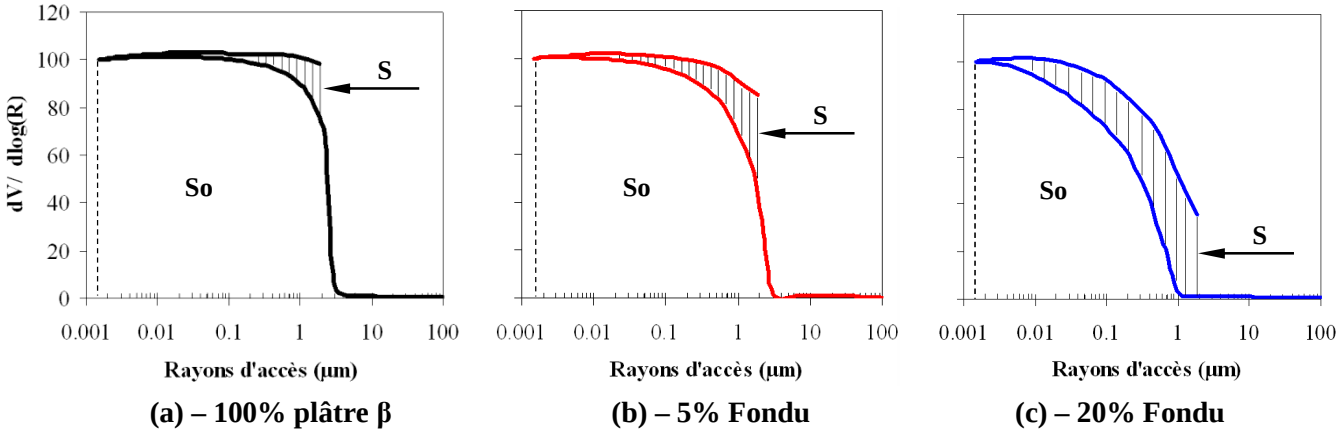


Figure 4.20. Courbes d'hystérésis des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

4.4.2.3. Influence des cycles de saturation-désaturation

Après chaque phase de désaturation, la mesure de la porosité a été également réalisée. La porosité totale des échantillons est identique après les cycles d'immersion séchage. On observe par contre un déplacement de la distribution poreuse vers les pores de plus petite taille après chaque cycle de saturation-désaturation (*Figure 4.21*).

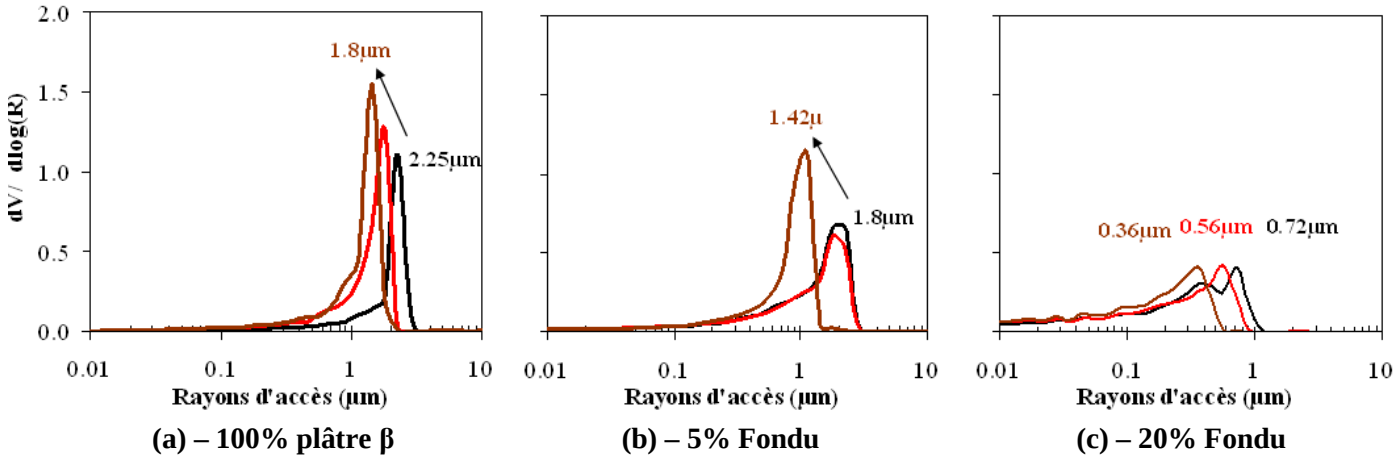


Figure 4.21. Distribution poreuse des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] après les séchages

On observe toujours une relation linéaire entre le niveau de connexion S/S_o et la quantité de ciment Fondu.

Il faut remarquer également qu'après les cycles de saturation-désaturation, le rapport S/S_o augmente. Ce résultat est en concordance avec la distribution poreuse : après chaque cycle, la taille moyenne des pores diminue ce qui provoque une diminution de la connectivité des pores (*Figure 4.22*).

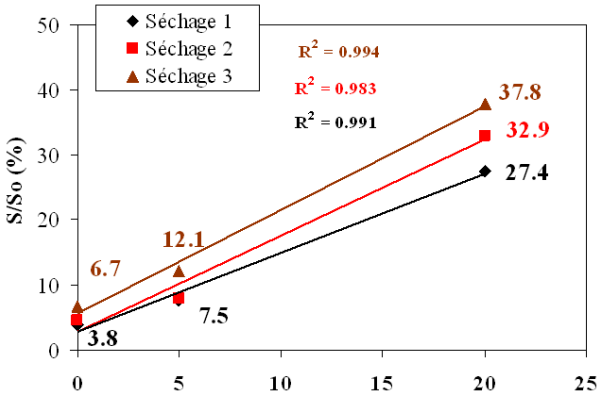


Figure 4.22. Niveau de connexion des pores des mélanges [HH-β / Fondu] après séchage

Après la première désaturation (échéance 1) et la dernière désaturation (échéance 5), les analyses de la quantité d'eau liée ont été réalisées par ATD-TG. Pourtant, aucune différence n'a été enregistrée quel que soit les mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]. Les courbes d'ATD-TG sont confondues (*Figure 4.23*).

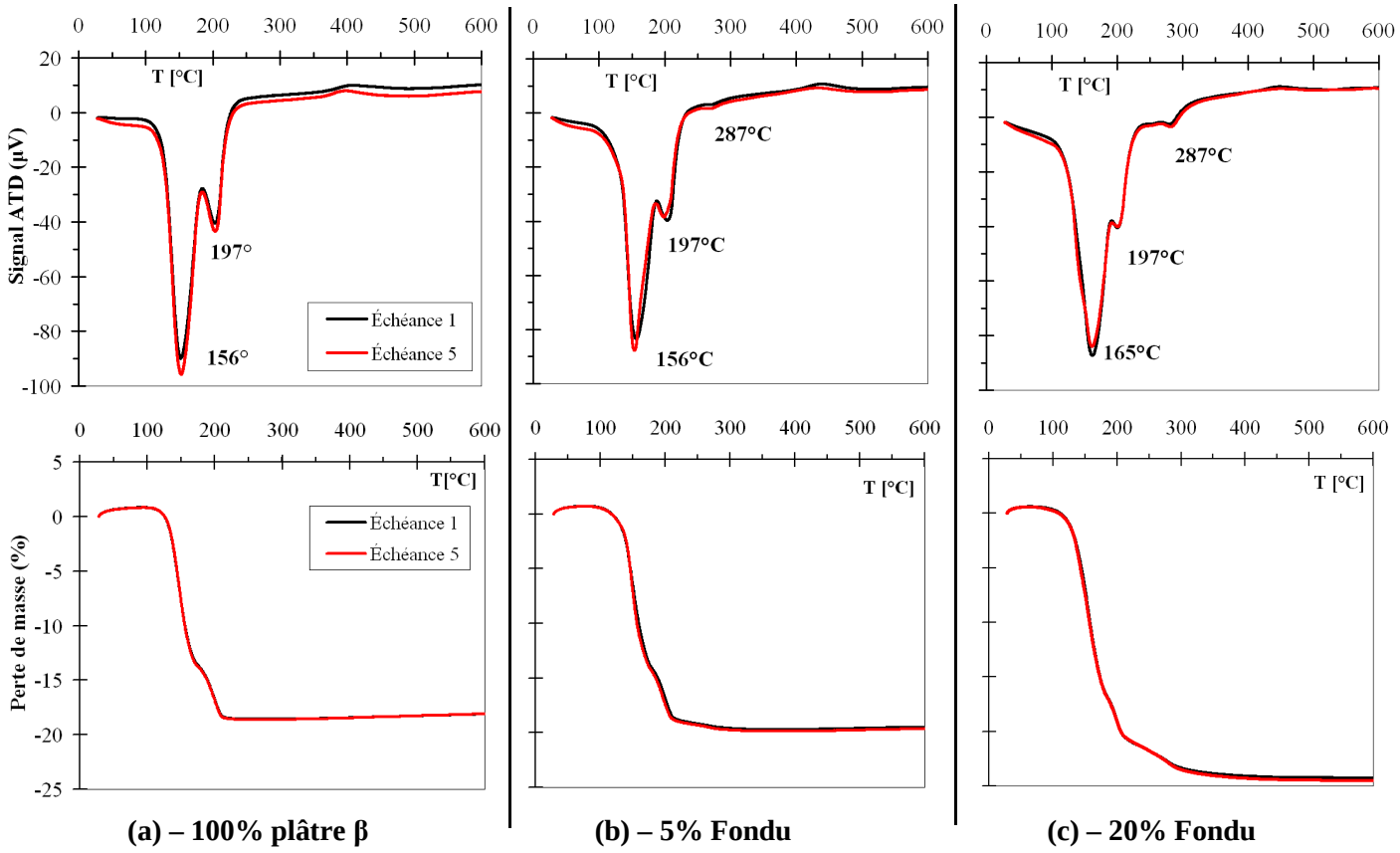


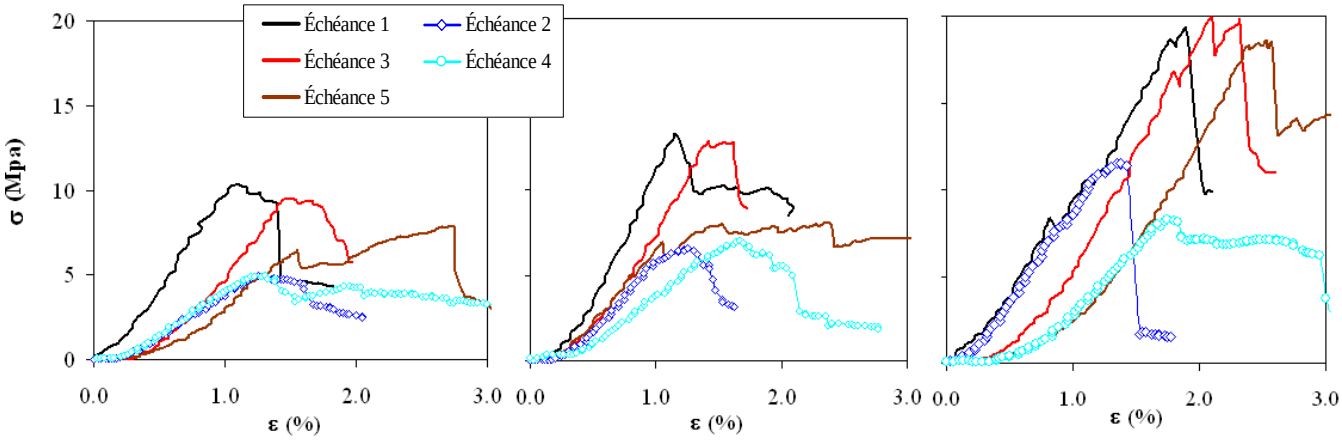
Figure 4.23. Courbes ATD-TG des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] après 1ère et 3ème désaturation

4.4.3. Variation des caractéristiques mécaniques

On rappelle que **Badens E.** a mis évidence, dans ses études en 1998, l'influence importante de l'humidité sur le module de Young du plâtre hydraté. Une chute importante du module Young a été enregistrée à partir de 80% d'humidité relative (*Paragraphe 1.3.2.2 – Chapitre 1*). Dans ce paragraphe, on s'intéresse donc à la variation des modules d'élasticité, autrement dit module de Young, une constante qui relie la contrainte de compression (ou traction) et la déformation.

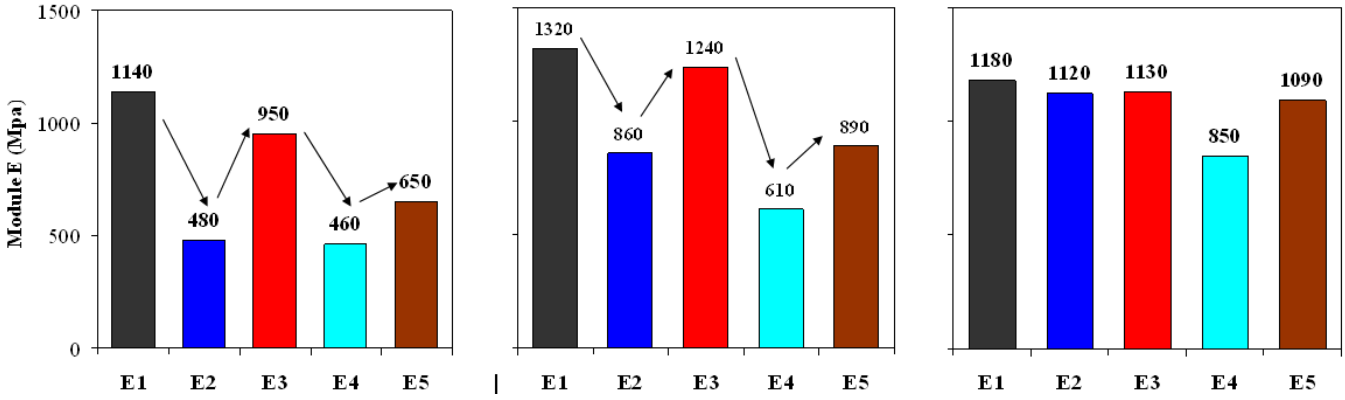
Les courbes de la relation entre la contrainte de compression σ et la déformation ε des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] suivant les échéances de cycles de saturation et désaturation sont présentées sur la *Figures 4.24*. Il faut remarquer que les courbes, présentées sur la *Figure 4.24* sont des courbes moyennes des résultats de 5 échantillons.

La Figure *4.25* présente les modules d'élasticité calculés à partir des courbes de la relation entre la contrainte de compression σ et la déformation ε.



(a) – 100% plâtre β **(b) – 5% Fondu** **(c) – 20% Fondu**

Figure 4.24. Relation entre la contrainte et la déformation des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]



(a) – 100% plâtre β **(b) – 5% Fondu** **(c) – 20% Fondu**

Figure 4.25. Modules d'élasticité des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

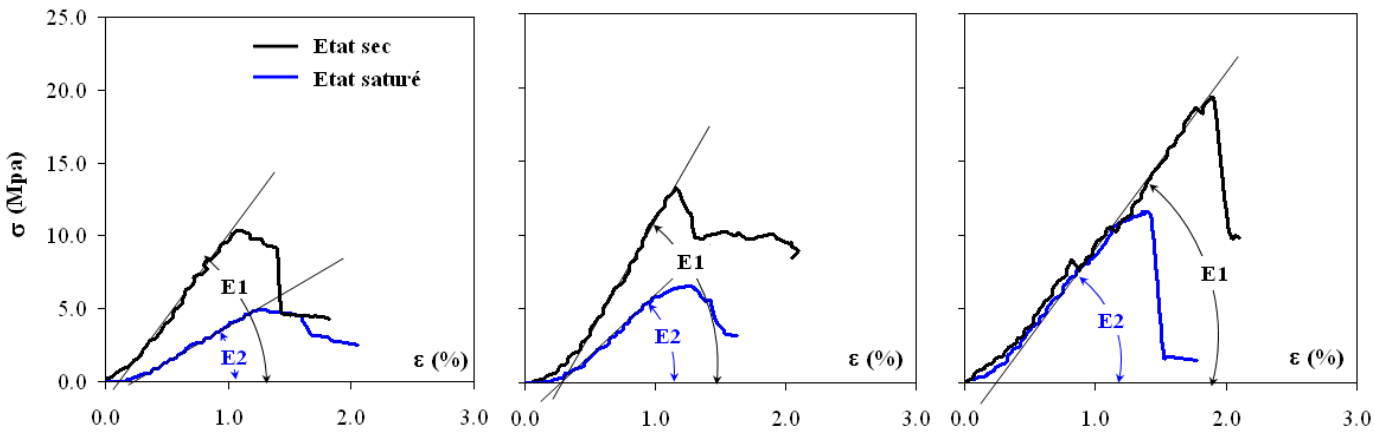
Pour bien exploiter les résultats obtenus sur les mélanges [hémi-hydrate β / Fondu], on sépare deux impacts sur les modules d'élasticité E :

- l'influence de l'état de saturation
- l'influence des cycles de saturation-désaturation

4.4.3.2. Influence de l'état de saturation

La comparaison des modules d'élasticité des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] pour des échantillons dans un état sec ou état saturé en eau est présentée sur la *Figure 4.26*.

L'état sec correspond au degré de saturation de 0%. L'état saturé en eau correspond au degré de saturation de 100%.



(a) – 100% plâtre β **(b) – 5% Fondu** **(c) – 20% Fondu**

Figure 4.26. Influence de l'état de saturation sur les modules des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu]

Les modules d'élasticité des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] à l'échéance 1 (état sec) et l'échéance 2 (état saturé) sont résumés sur la *Figure 4.27*.

On enregistre une chute importante du module d'élasticité sur le mélange 100% plâtre β : de 1140 Mpa à 480 Mpa (≈ 60%). Un ajout d'une faible quantité de ciment Fondu (5%) améliore la résistance à l'eau de l'hémi-hydrate β

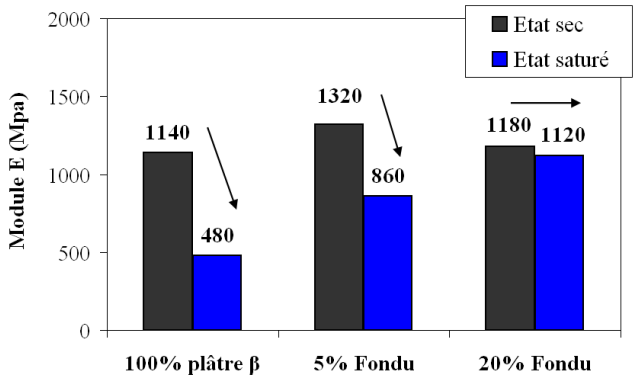


Figure 4.27. Module d'élasticité des mélanges [HH-β / Fondu]

Des observations de la microstructure par la Microscopie Electronique à Balayage ont été réalisées sur les mélanges [hémi-hydrate β / ciment Fondu] pour tenter d'expliquer les différentes variations des modules d'élasticité.

Un échantillon à l'état sec est d'abord passé à l'observation. Au cours de l'essai, des zones d'observation intéressantes ont été gardées. Puis, trois gouttes d'eau ont été disposées sur l'échantillon et on a observé à nouveau les zones concernées.

Pour le mélange 100% plâtre β, on n'a observé que des cristaux de gypse dans la matrice microstructurale. Lorsqu'on ajoute de l'eau sur l'échantillon, les cristaux de gypse s'éloignent (*Figure 4.28-a*). Ce problème peut s'expliquer par l'augmentation de l'épaisseur de la couche d'eau entre les cristaux (**Badens E.**, 1999, **Chappuis**, 1999). Ce qui engendre le glissement entre les cristaux et a pour conséquence la chute de la résistance en compression et du module d'élasticité E.

Pour le mélange avec 5% de ciment Fondu, même avec un faible dosage en Fondu, on observe la présence de l'hydroxyde d'aluminium AH_3 dans la matrice du mélange 95/5.

L'hydroxyde d'aluminium qui est insoluble entoure les cristaux de gypse et joue le rôle d'une colle permettant de lier les cristaux de gypse entre eux, empêchant de ce fait le glissement (*Figure 4.28-b*).

Pour le mélange 80/20, la matrice microstructurale est très dense, remplie par des cristaux du gypse, de l'ettringite ainsi que de l'hydroxyde d'aluminium. Lorsqu'on ajoute de l'eau dans l'échantillon, aucun de changement de la microstructure n'est observé (*Figure 4.28c*).

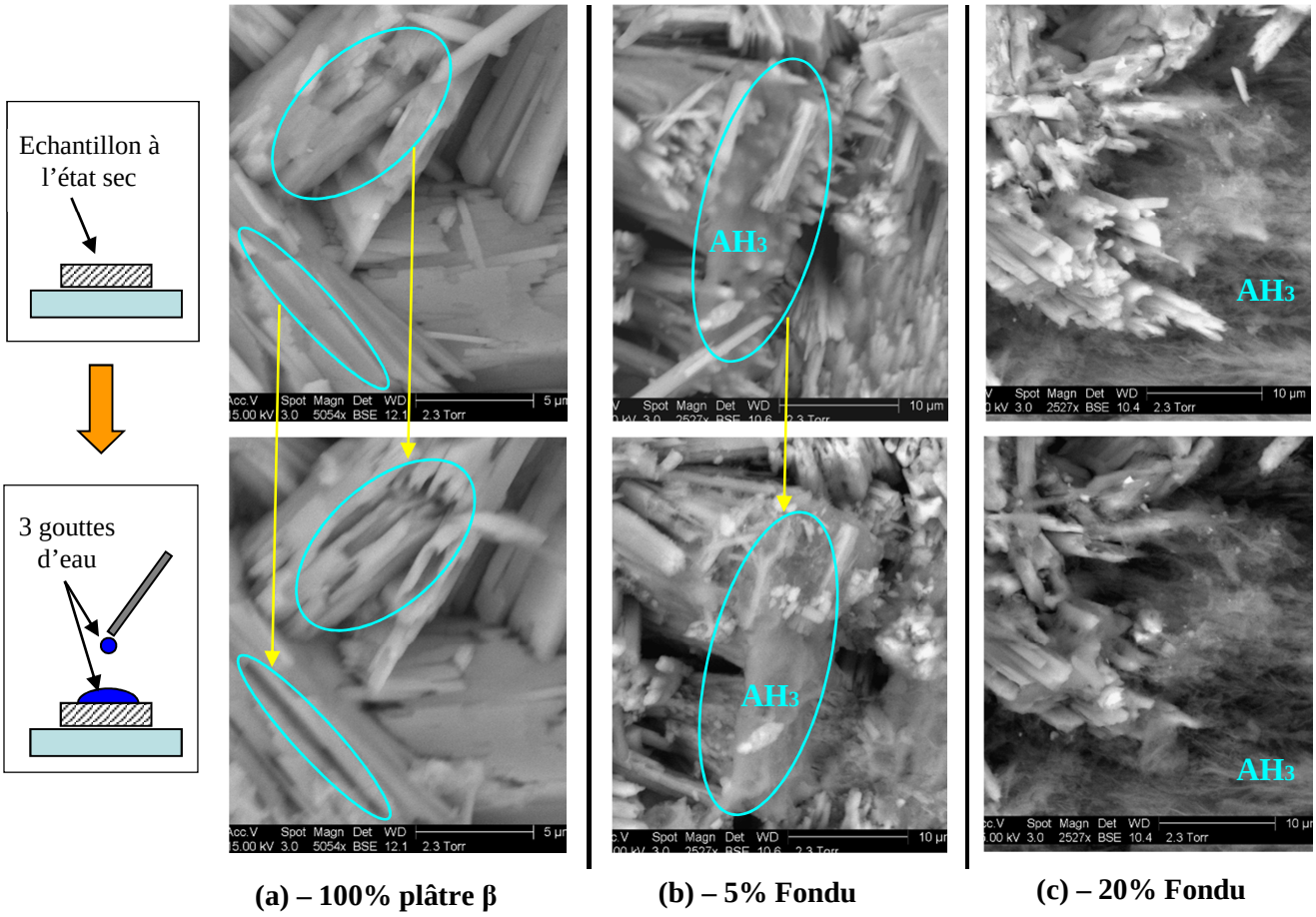


Figure 4.28. Observation au MEB des mélanges [HH-β / Fondu]

4.4.3.3. Influence des cycles de séchage-immersion

Les *Figure 4.29* et *4.30* présentent les modules d'élasticité des mélanges à base d'hémi-hydrate β après les trois cycles de saturation-désaturation.

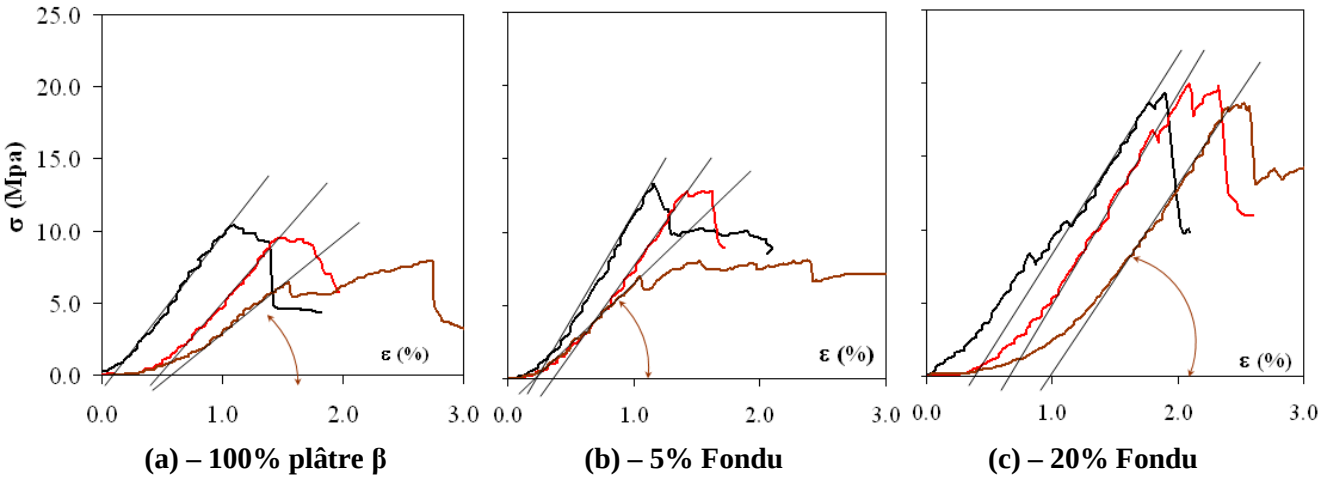


Figure 4.29. Influence de l'état de saturation sur les modules des mélanges [HH-β / Fondu]

Les résultats des modules Young après les séchages mettent en évidence l'apport du ciment Fondu sur le comportement des mélanges à base d'hémi-hydrate β.

Le module d'élasticité du mélange 100% hémi-hydrate β diminue après chaque cycle de séchage-immersion (*Figure 4.29-a*).

Avec 5% de Fondu, le module E ne chute qu'après le troisième cycle de séchage-immersion (*Figure 4.29-b*).

L'ajout de 20% ciment Fondu dans le plâtre permet de maintenir la résistance en compression ainsi que le module d'élasticité (*Figure 4.29-c*).

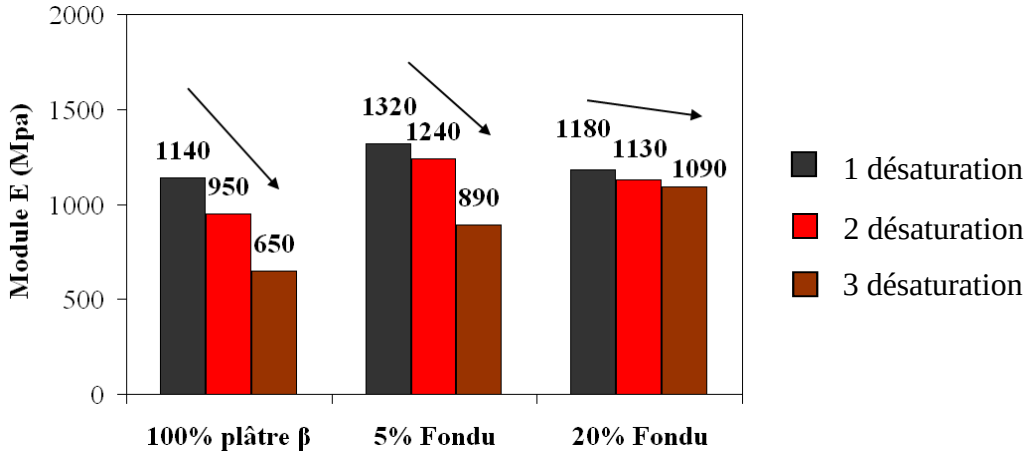
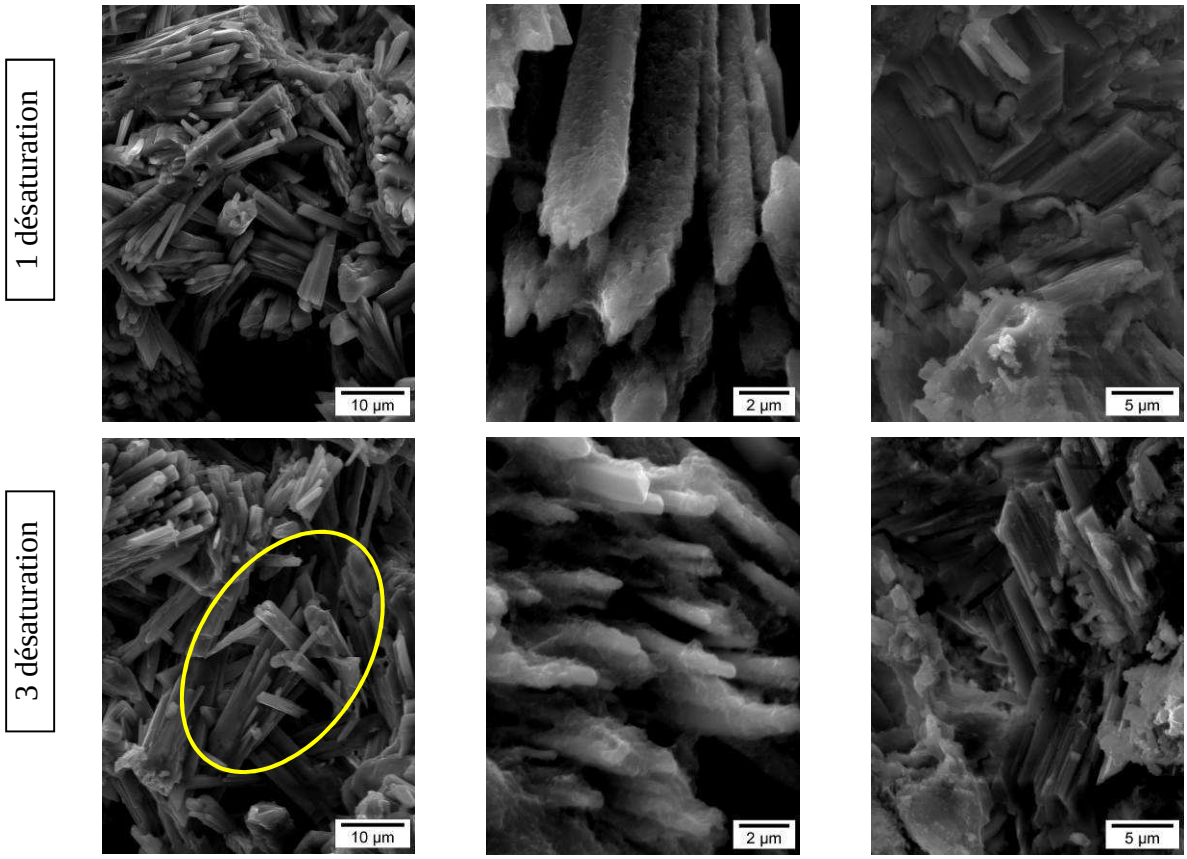


Figure 4.30. Module d'élasticité des mélanges [HH-β / Fondu] après les séchages



(a) – 100% plâtre β **(b) – 5% Fondu** **(c) – 20% Fondu**

Figure 4.31. Observation au MEB des mélanges [HH-β / Fondu]

Pour expliquer les différents comportements des mélanges à base d'hémi-hydrate β après les cycles de séchage-immersion, l'observation au MEB a été réalisée sur les échantillons après le 1er séchage et le 3ème séchage. On s'est intéressé surtout aux modifications concernant les cristaux de gypse car la sensibilité à l'eau des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] est liée à la présence de gypse dans le liant hydraté, les autres hydrates : ettringite et hydroxyde d'aluminium sont insolubles.

Lorsqu'il s'agit de la composition 100% plâtre β, la présence de l'eau sur la surface des cristaux de gypse, semble être à l'origine des modifications du comportement de l'hémi-hydrate en présence d'eau.

Ce mécanisme est justifié lorsque du ciment Fondu est ajouté car en effet de l'AH_3 est formé et ce gel d'AH_3 est retrouvé sur les surfaces des cristaux de gypse. L'AH_3 étant peu soluble, celui-ci joue à la fois le rôle de protection vis-à-vis de l'eau et le rôle de colle.

4.5. Conclusion

Les analyses de la microstructure mettent en évidence que les produits d'hydratation des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] sont le gypse, l'ettringite sous forme des cristaux et l'hydroxyde d'aluminium sous forme de gel. L'ajout de ciment Fondu même à un faible dosage de 5% diminue les dégradations physique et mécanique de l'hémi-hydrate β.

L'amélioration des comportements vis-à-vis de l'eau des mélanges à base d'hémi-hydrate β et ciment Fondu s'explique tout d'abord par une diminution de la teneur en gypse dans le liant hydraté. Pourtant, celle ne peut pas expliquer à elle seule les comportements des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] car il n'y a pas de relation linéaire entre la quantité de ciment Fondu et les dégradations par dissolution lors des essais d'immersion et de lixiviation.

Les résultats de l'essai des cycles de saturation-désaturation sur les microéprouvettes en pâte pure confirment les comportements différents des mélanges [hémi-hydrate / ciment Fondu].

L'ajout de ciment Fondu ralenti la cinétique de séchage. Ce phénomène est lié à la modification de la porosité. Les pores des mélanges 100% plâtre sont gros et interconnectés. L'ajout de ciment Fondu, même avec une faible quantité, modifie la structure des pores. Une réduction de la taille des pores et une diminution de la connectivité des pores ont été observés lorsque l'on ajoute le ciment Fondu. Ces modifications de la structure poreuse empêchent le phénomène de transfert de l'eau dans le matériau et pour conséquence de ralentir le processus de séchage des échantillons.

Une perte de la reprise en eau après les cycles de séchage-immersion a été également observée sur les mélanges 100% plâtre et 95/5 pas sur le mélange contenant 20% de ciment Fondu. Dans la perspective de la thèse, on peut approfondir l'étude en continuant les cycles de séchage-immersion jusqu'au moment où les échantillons perdent leur capacité d'absorption en eau.

La mesure de module d'élasticité après les périodes de séchage et d'immersion met en évidence que le ciment Fondu permet de stabiliser le module E lorsqu'on immerge dans l'eau des mélanges à haute teneur en hémi-hydrate β ce qui n'est pas le cas pour le mélange 100% de

plâtre. Ce phénomène n'est pas dû à la modification de la porosité mais à la formation des hydrates insolubles : l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium.

Dans le cas des mélanges 95/5, c'est l'hydroxyde d'aluminium AH_3 qui joue le rôle d'une colle entre les cristaux de gypse contre le glissement inter-cristaux.

Dans le cas des mélanges 80/20, l'action est double : la formation de l'ettringite qui diminue le taux de gypse soluble et la formation de l'hydroxyde d'aluminium qui enrobe les grains de sulfate de calcium et colle les cristaux de gypse.

Ces phénomènes sont confirmés par une observation au MEB de la matrice des mélanges hydratés secs et en présence d'eau. Lorsqu'on ajoute de l'eau sur l'échantillon, les cristaux de gypse du mélange 100% sulfate de calcium s'éloignent ce qui engendre le glissement entre les cristaux et a pour conséquence la chute de résistance et de module d'élasticité. Pour le mélange avec 5% Fondu, on a observé que l'AH_3 insoluble entoure et colle les cristaux de gypse. Pour le mélange 80/20, la matrice microstructurale est très dense, remplie par des cristaux de gypse, de l'ettringite ainsi que l'hydroxyde d'aluminium. Lors d'un ajout de l'eau, pas de changement de la microstructure n'est observé.

L'ajout de ciment Fondu permet également de maintenir les caractéristiques mécaniques (les résistances en compression et le module Young) après les cycles de saturation-désaturation, particulièrement avec le dosage de 20%. L'ajout de 5% de ciment Fondu s'accompagne de l'apparition d'une couche de l'AH_3 sur les cristaux de gypse ce qui peut réduire la dissolution de gypse et joue un rôle de collage contre le glissement des cristaux.

Chapitre 5. Influence du type de ciment alumineux sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium

5.1. Introduction

Le chapitre 4 montre que l'effet « matériau » joue un rôle très important sur l'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium. La question qu'on se pose alors est : que se passe-t-il si on remplace le ciment Fondu par d'autres ciments alumineux (CAC) dont les caractéristiques physiques et minéralogiques sont différentes ; est-ce que la résistance à l'humidité des mélanges [sulfate de calcium / CAC] se dégrade ou s'améliore ?

L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'influence d'un changement de ciment alumineux sur les caractéristiques mécaniques, la microstructure et la sensibilité à l'eau des mélanges [sulfates de calcium / CAC].

Pour mettre en évidence, avec les techniques expérimentales de l'échelle, le mode d'action des différents aluminates, il faut une quantité de CAC suffisante. Pour cette raison, les caractérisations seront menées avec les mélanges [80%sulfate de calcium / 20%Fondu].

Du fait de leur utilisation courante dans les matériaux de construction : **l'hémi-hydrate β (HH-β)** et **l'anhydrite synthétique (AS)** ont été choisis.

Concernant les ciments alumineux, deux paramètres sont étudiés :

- la **finesse du ciment Fondu** : l'influence de la vitesse de dissolution des ions
- la **nature des phases cristallochimiques** : différence entre les CACs majoritaires en CA, en CA_2 et en $C_{12}A_7$.

Les caractérisations macroscopiques (résistances mécaniques, évaluation de l'insensibilité à l'eau) et de la microstructure (IR, DRX, ATD-TG, MEB) seront réalisées comme les chapitres précédents.

5.2. Influence de la finesse du ciment Fondu

Le ciment Fondu a été broyé pour étudier l'influence de la finesse sur la vitesse de dissolution-précipitation des mélanges [sulfate de calcium/ciment Fondu] et les conséquences sur la microstructure et la sensibilité à l'eau.

Les caractéristiques physiques du ciment Fondu et Fondu broyé ont été présentées dans le chapitre 2. Rappelons que le broyage du ciment Fondu ne modifie pas sensiblement la répartition granulométrique mais il augmente les surfaces spécifiques : le Blaine (de 3180 cm^2/g à 4210 cm^2/g) et la B.E.T (de 0.83 m^2/g à 1.00 m^2/g). Le diamètre moyen D_{50} passe de 44µm à 33µm.

La mesure de la conductivité des ciments, tirés de **Michel M.** (2010), montre que le broyage du ciment Fondu entraîne une légère modification de l'évolution de sa conductivité au cours du temps : l'allure générale de la courbe est conservée mais la dissolution initiale est moins importante et les phases de précipitation sont un peu retardées (*Figure 5.1*) que le phénomène soit inversé à savoir une dissolution importante du Fondu.

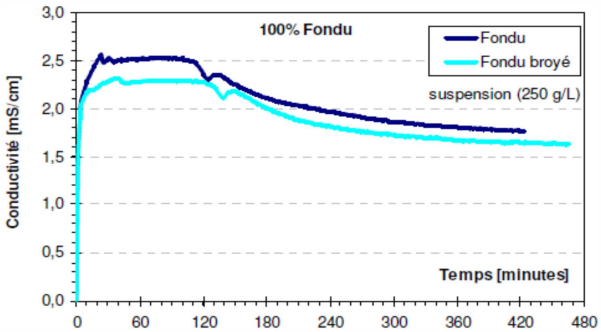


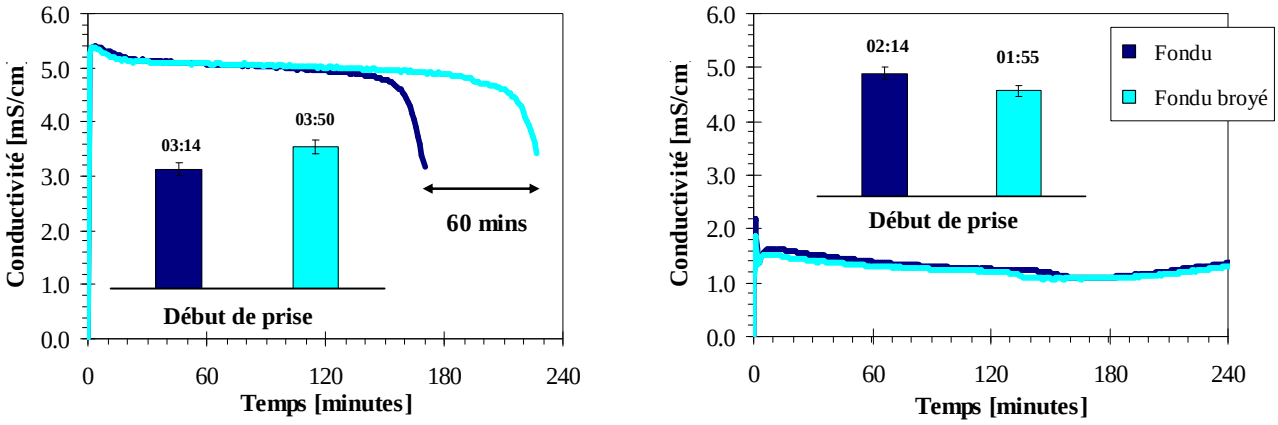
Figure 5.1. Evolution de la conductivité du Fondu et du Fondu broyé au cours du temps

Les conductimétries des mélanges [80% sulfate de calcium / 20% Fondu] sont présentées sur la *Figure 5.2*. L'évolution de la conductivité diffère suivant la nature du sulfate de calcium.

Le broyage du ciment Fondu n'a pas d'influence sur la première précipitation des ions et sur le niveau de conductivité mais sur la seconde précipitation. Il retarde la deuxième précipitation pour le mélange d'hémi-hydrate β et il l'avance pour le mélange d'anhydrite synthétique.

Ces résultats corroborent les mesures de début de prise sur mortiers avec l'essai de Vicat. Avec l'hémi-hydrate β, le broyage du Fondu conduit à un retard de prise de 35 minutes, avec l'anhydrite, le début de prise est avancé de 20 minutes.

Par contre, la finesse du ciment n'a pas d'influence sur le temps de prise des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]. Il est de l'ordre de 25 minutes avec l'hémi-hydrate β et 35 minutes avec l'anhydrite synthétique.



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]**

Figure 5.2. Evolution de la conductivité des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] au cours du temps

5.2.1. Microstructure des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu]

Les analyses de la microstructure par IR, DRX et ATD-TG ont été réalisées sur les mélanges [sulfate de calcium / Fondu] et [sulfate de calcium / Fondu broyé] après 28 jours d'hydratation. La question posée est : est-ce qu'on enregistre des modifications de microstructure lors d'un changement de la finesse du ciment Fondu.

Pour information, les équations d'hydratation des mélanges 80/20 [HH-β / Fondu] (*Equation 3.5*) et [AS / Fondu] (*Equation 3.6*) sont rappelées ci-dessous :

$$9CA + 77C\hat{S}H_{0.5} + 211.5H \rightarrow 3C_6A\hat{S}_3H_{32} + 6AH_3 + 68C\hat{S}H_2 \qquad \textbf{Equation 3.5}$$

$$9CA + 82C\hat{S} + 38H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 + 73C\hat{S} \qquad \textbf{Equation 3.6}$$

Les équations 3.5 et 3.6 montrent qu'en théorie, après l'hydratation des mélanges [HH-β / Fondu], les phases principales sont l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$, l'hydroxyde d'aluminium AH_3 et le gypse $C\hat{S}H_2$. Avec les mélanges [AS / Fondu], les phases après d'hydratation sont l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et l'anhydrite.

Les analyses de la microstructure ont également pour but de vérifier s'il reste des phases anhydres du ciment alumineux après 28 jours d'hydratation des mélanges [sulfates de calcium / CAC] ce qui pourrait causer la formation de l'ettringite secondaire.

5.2.1.1. Spectrométrie en Infrarouge

Les spectres infrarouge des mélanges [HH-β / Fondu] et [AS / Fondu] sont présentés sur les *Figures 5.3 et 5.4*.

Si on compare les mélanges [sulfate de calcium / Fondu] avec les mélanges [sulfate de calcium / Fondu broyé], les spectres infrarouge sont superposés. Le broyage du ciment ne modifie ni la largeur ni l'intensité des bandes d'absorption. En spectrométrie infrarouge, on ne détecte pas de modification de microstructure.

Après 28 jours d'hydratation, le calcium aluminate CA du ciment Fondu semble être tout consommé. Aucune bande d'absorption caractéristique de CA à 867, 838, 802, 778, 720, 681, 637, 574, 525 cm^{-1} des liaisons Al-O n'est détectée.

Hémi-hydrate β

Après 28 jours d'hydratation des mélanges [HH-β / Fondu] et [HH-β / Fondu broyé], l'analyse en spectrométrie Infrarouge permet d'identifier la présence (*Figure 5.3*) :

- de l'**ettringite** $C_6A\hat{S}_3H_{32}$: bandes d'absorption à 3623 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1114 cm^{-1} de la liaison SO_4 et à 840 cm^{-1} de la liaison Al-OH ;

- du **gypse** $C\hat{S}H_2$: bandes d'absorption à 3526, 3399 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1684, 1621 cm^{-1} de la liaison OH et à 669, 600 cm^{-1} de la liaison SO_4

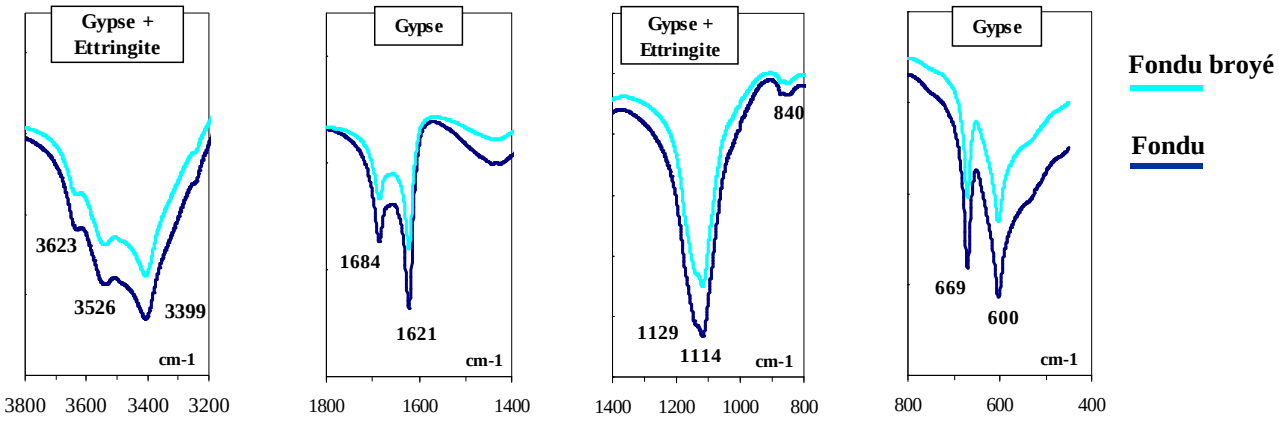


Figure 5.3. Infrarouge des mélanges [HH-β / Fondu] à 28 jours

Anhydrite synthétique

Pour les mélanges [AS / Fondu], on n'observe pas les bandes d'absorption caractéristiques de gypse à 3526, 3399 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1684, 1621 cm^{-1} de la liaison OH et à 669, 600 cm^{-1} de la liaison SO_4. Les phases détectées après 28 jours d'hydratation sont l'ettringite et l'anhydrite résiduelle (*Figure 5.4*).

La présence de l'**ettringite** est enregistrée avec les bandes d'absorption à 3622, 3432 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1666, 1636 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1119 cm^{-1} de la liaison SO_4 et à 855 cm^{-1} de la liaison Al-OH.

L'**anhydrite** résiduelle après l'hydratation des mélanges [AS / Fondu] est caractérisée par trois bandes d'absorption à 679, 612, 595 cm^{-1} de la liaison SO_4.

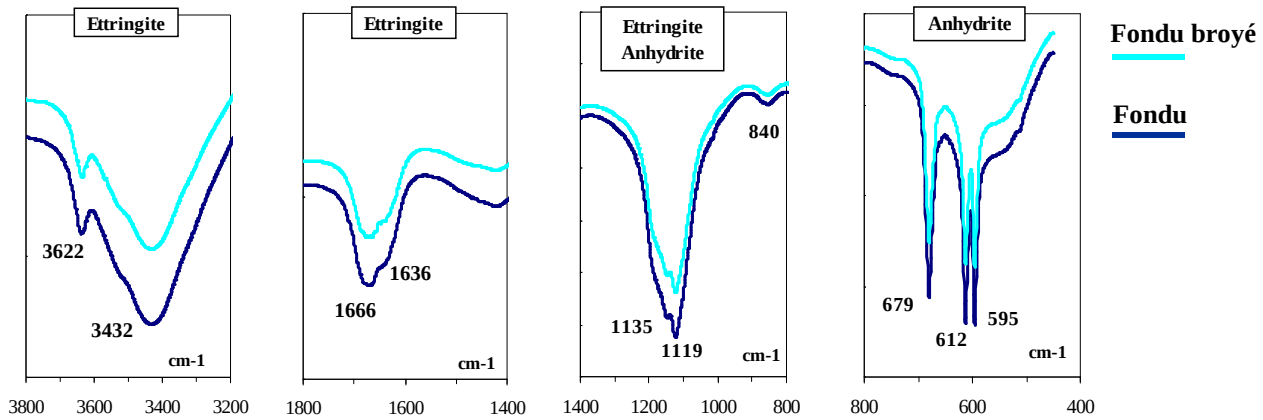


Figure 5.4. Infrarouge des mélanges [AS / Fondu] à 28 jours

5.2.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de la Diffraction des Rayons X (DRX) confirment les résultats obtenus par la spectrométrie Infrarouge.

Pour les mélanges [HH-β / Fondu], les produits d'hydratation détectés en DRX sont l'**ettringite** (raie principale à 2θ = 9.1°) et le **gypse** (raie principale à 2θ = 20.7°) – *Figure 5.5*.

Les diffractogrammes des mélanges [AS / Fondu] mettent en évidence la présence de l'**ettringite** comme produit d'hydratation (raie principale à 2θ = 9.1°) et de l'**anhydrite** non hydratée (raie principale à 2θ = 25.5°) – *Figure 5.6*.

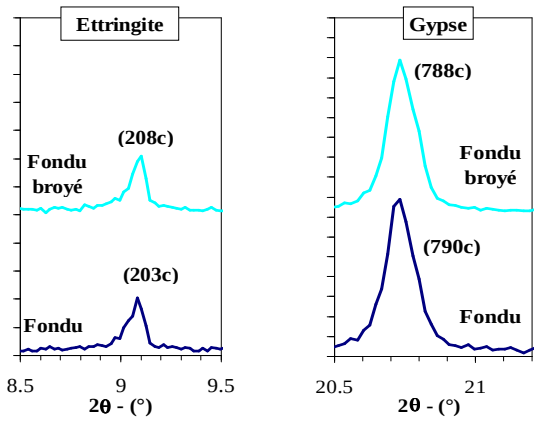


Figure 5.5. DRX [HH-β / Fondu]

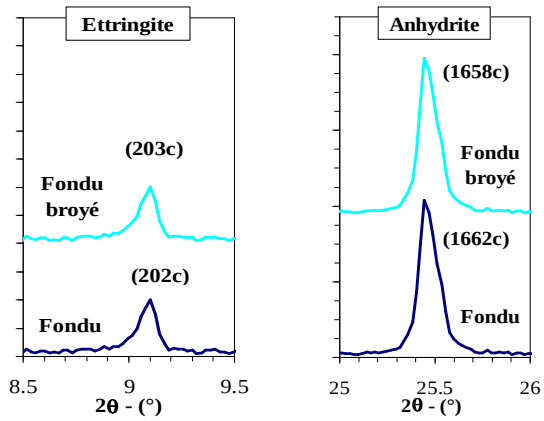


Figure 5.6. DRX [AS / Fondu]

L'analyse semi quantitative donnée par le nombre de coups de la raie principale des phases montre que le broyage du ciment n'influence pas la quantité des phases : hydratées (ettringite) et sulfate de calcium résiduelle (gypse formé par hydratation de l'hémi-hydrate β et anhydrite) après 28 jours d'hydratation des mélanges à base de sulfate de calcium.

La quantité de l'ettringite formée dans les mélanges [sulfate de calcium / Fondu] est identique que ce soit avec l'hémi-hydrate ou avec l'anhydrite. L'intensité de la raie principale, à $2\theta = 9.1°$, est de l'ordre 200 coups.

Quel que soit la nature du sulfate de calcium et que ce soit le Fondu ou Fondu broyé, on n'observe pas la raie principale caractéristique de l'aluminate de calcium CA à $2\theta = 30.1°$ sur les diffractogrammes des mélanges [sulfate de calcium / Fondu].

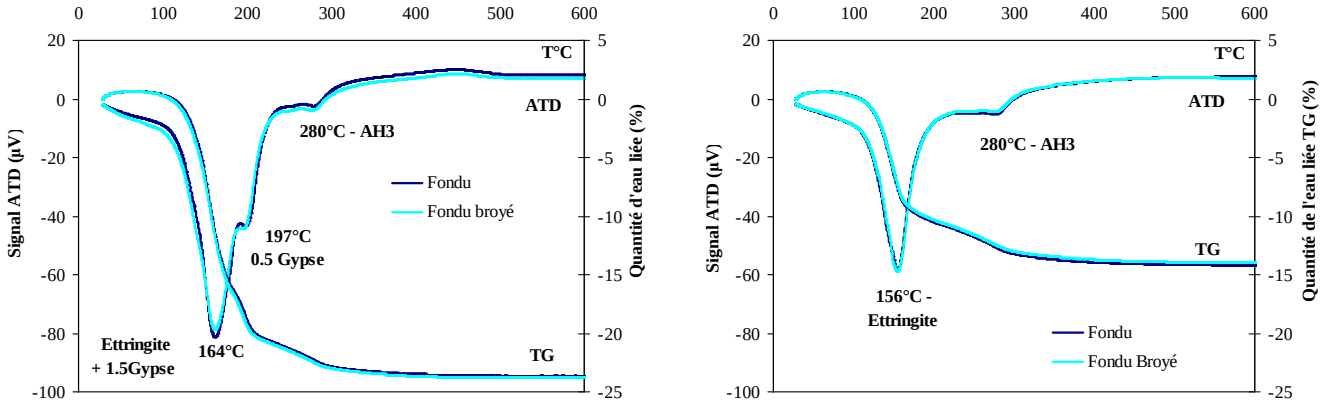
5.2.1.3. Analyse thermique différentielle – thermogravimétrique (ATD-TG)

La *Figure 5.7* présente les résultats des analyses thermiques différentielles (ATD) et thermogravimétriques (TG) des mélanges [sulfate de calcium / Fondu].

En ATD, que ce soit en présence l'hémi-hydrate β ou en présence de l'anhydrite synthétique, on observe un pic à 280°C, caractéristique de la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium AH_3 qui est un produit mal cristallisé, n'est pas détectable en DRX. Il ne peut pas être identifié on plus en spectrométrie infrarouge à cause de la bande d'absorption de l'ettringite à 1114 cm^{-1} qui masque la bande d'absorption de l'AH_3 à 1020 cm^{-1}.

Avec l'hémi-hydrate β, deux autres pics sont enregistrés : le premier pic à 164°C correspond à la déshydratation de l'ettringite et de 1.5 molécules d'eau du gypse, le second pic à 197°C correspond à la déshydratation de 0.5 molécule d'eau du gypse (*Figure 5.7-a*). Avec l'anhydrite synthétique, un seul pic à 156°C, caractéristique de l'ettringite, est enregistré (*Figure 5.7-b*).

Comme en spectrométrie infrarouge et en DRX, les courbes ATD et TG des mélanges avec du Fondu et du Fondu broyé sont confondues. L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique confirme qu'à 28 jours d'hydratation la finesse du Fondu n'a pas d'influence sur la nature des produits d'hydratation formés ni sur la quantité des hydrates formés.



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]**

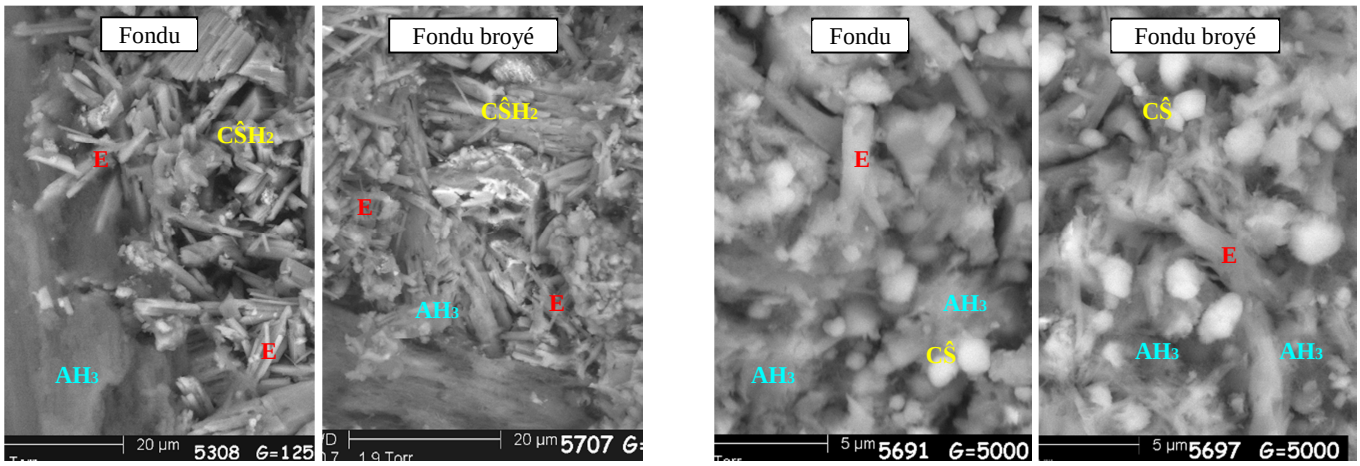
Figure 5.7. ATD – TG des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours

5.2.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB ne mettent pas non plus en évidence de différence morphologie des cristaux. La matrice cimentaire des mélanges avec le Fondu et le Fondu broyé est quasiment identique.

Sur les matrices des mélanges [HH-β / Fondu], on détecte la présence des cristaux du gypse ($C\hat{S}H_2$), de l'ettringite (**E**) et de l'hydroxyde d'aluminium (AH_3) (*Figure 5.8-a*).

Avec l'anhydrite synthétique, l'ettringite, l'AH_3 et l'anhydrite résiduelle sont identifiés (*Figure 5.8-b*).



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]**

Figure 5.8. Observation au MEB des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours
*(**E** : Ettringite)*

En conclusion, les analyses de la microstructure des mélanges [sulfate de calcium / Fondu ou Fondu broyé] montrent que le broyage du ciment Fondu n'a pas d'influence sur les produits d'hydratation et leur quantité après 28 jours d'hydratation. Les phases présentes après 28 jours d'hydratation des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] sont l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$, l'hydroxyde d'aluminium AH_3 et le gypse $C\hat{S}H_2$. Pour les mélanges avec anhydrite synthétique, on détecte aussi de l'ettringite, de l'hydroxyde d'aluminium et de l'anhydrite résiduelle $C\hat{S}$.

5.2.2. Evaluation de l'insensibilisation à l'eau

L'évaluation de l'insensibilisation à l'eau des mélanges [sulfate de calcium / Fondu ou Fondu broyé] a été menée en suivant la démarche présentée dans le chapitre 2 et réalisée déjà dans le chapitre 3 à savoir : mesure de la porosité et de la résistance après 28 jours de conservation en sac étanche, puis évaluation de l'endommagement après que les éprouvettes aient été conservées sous eau, soit qu'elles aient subi des cycles d'immersion-séchage. Les résultats présentés sont obtenus sur mortier.

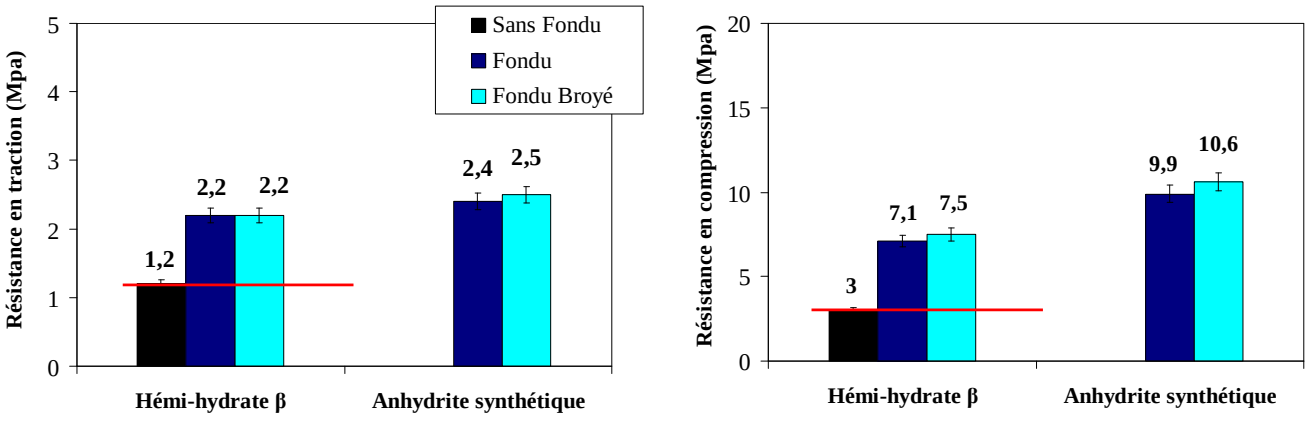
5.2.2.1. Résistances mécaniques à 28 jours

La *Figure 5.9* présente les résistances en compression et en traction par flexion à 28 jours des mélanges [sulfates de calcium-Fondu ou Fondu broyé].

On observe, sur la *Figure 5.9*, que les résistances mécaniques des éprouvettes fabriquées avec ciment Fondu et ciment Fondu broyé sont équivalentes quel que soit le type de sulfates de calcium. Une augmentation de la finesse du ciment n'entraîne donc aucun gain de résistance mécanique.

Ces résultats s'expliquent à partir des analyses de la microstructure, présentées dans le paragraphe précédent : après 28 jours d'hydratation, la nature des produits d'hydratation et leur

quantité dans les mélanges avec Fondu et Fondu broyé sont semblables que ce soit avec l'hémi-hydrate β ou avec l'anhydrite synthétique.



(a) – Résistance en traction / flexion **(b) – Résistance en compression**

Figure 5.9. Résistances mécaniques des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours

5.2.2.2. Porosité – distribution poreuse

a. Porosité – analyse globale

Les résultats obtenus en porosimétrie au mercure corroborent le fait que les résistances mécaniques des mélanges sulfates de calcium avec le Fondu et avec le Fondu broyé sont identiques.

Les porosités totales des mélanges avec Fondu et avec Fondu broyé sont du même ordre de grandeur : 22% pour les mélanges à base d'anhydrite synthétique et 27% pour les mélanges à base d'hémi-hydrate β (*Figure 5.10*).

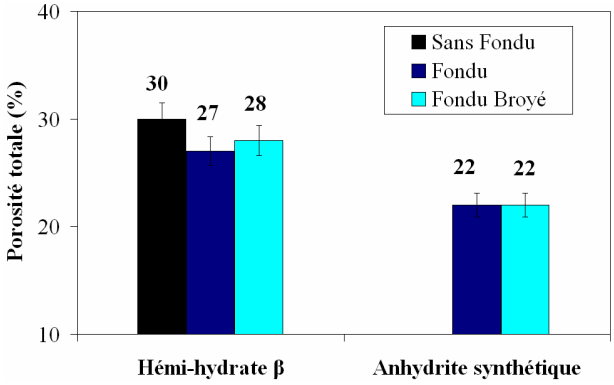


Figure 5.10. Porosité totale des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]

b. Distribution poreuse

Avec l'hémi-hydrate β, le remplacement du ciment Fondu par du ciment Fondu broyé s'accompagne d'un léger déplacement vers les micropores de la famille principale des pores (*Figure 5.11-a*). Cependant, ces changements ne sont pas marquants. Les familles principales des pores se trouvent toujours dans la zone des mésopores (0.05 µm < rayon des pores < 0.7µm).

Avec l'anhydrite synthétique, les courbes de la distribution des pores sont superposées (*Figure 5.11-b*).

La structure des pores dans la matrice cimentaire est semblable ce qui confirme les analyses de la microstructure, c'est-à-dire que le broyage du Fondu n'a pas d'action sur la microstructure des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]. Ces résultats expliquent l'équivalence des résistances des mélanges avec Fondu et Fondu broyé comme l'indique la *Figure 5.10*.

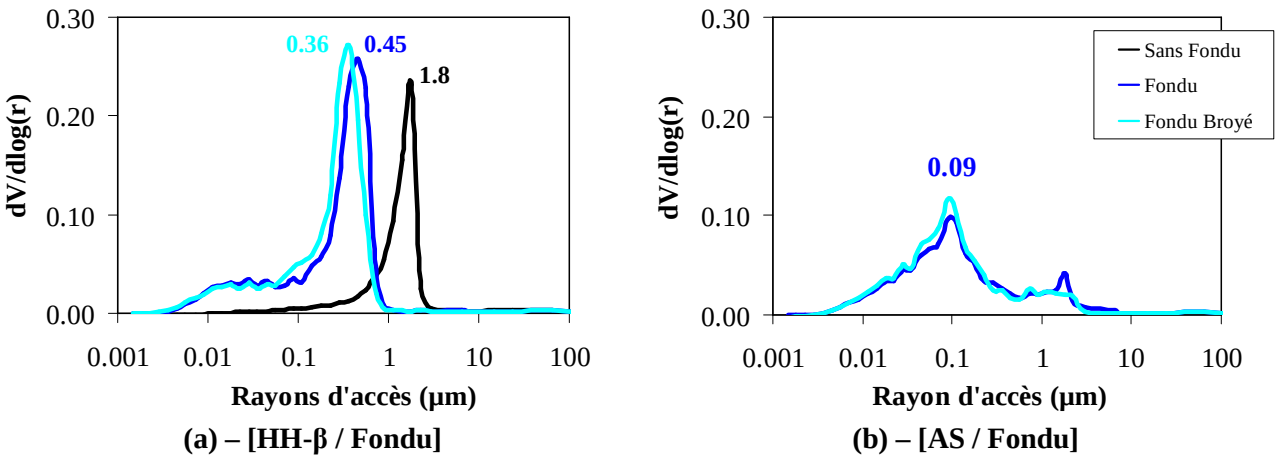


Figure 5.11. Distribution poreuse des mélanges [sulfates de calcium/Fondu] à 28 jours

c. Connectivité des pores

Concernant le niveau de la connexion des pores, les rapports S/S_o des courbes d'hystérésis (*Figure 5.12-a et b*) ont été calculés et présentés sur la *Figure 5.12-c*.

Quel que soit la nature du sulfate de calcium, que ce soit l'hémi-hydrate β ou l'anhydrite synthétique, les rapports S/S_o mesurés sur les mélanges avec Fondu et avec Fondu broyé sont du même ordre de grandeur. L'augmentation de la finesse du ciment Fondu ne semble pas modifier significativement la connexion des pores des mélanges [sulfate de calcium / Fondu].

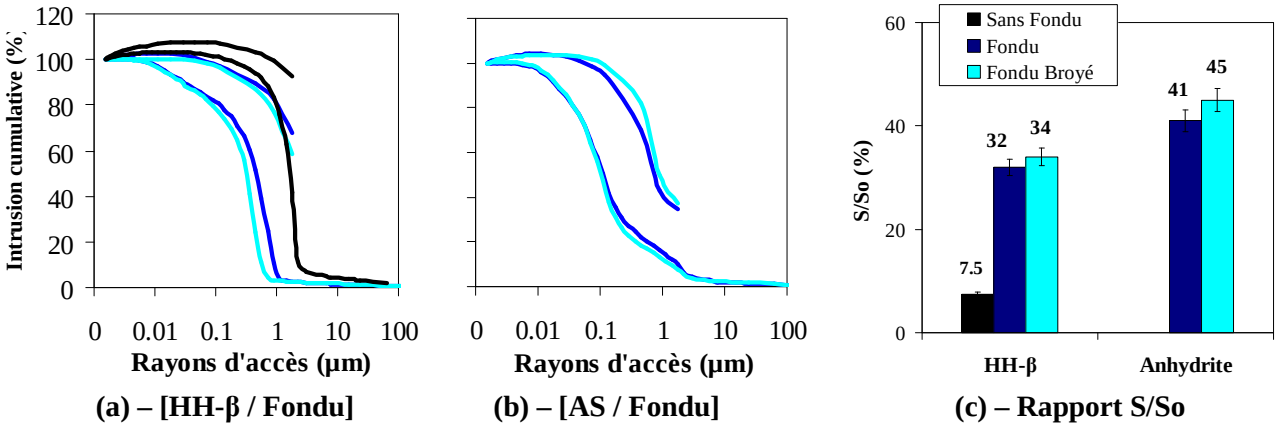


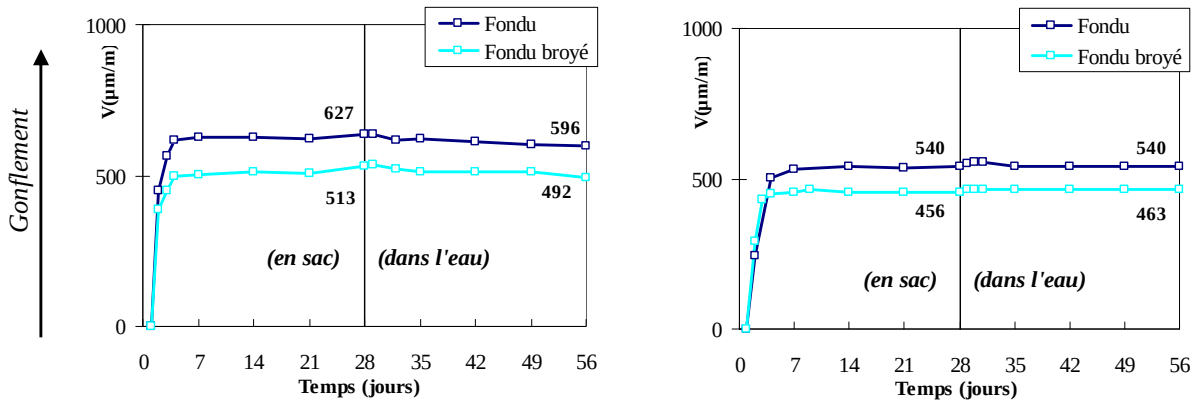
Figure 5.12. Courbes d'hystérésis des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] à 28 jours

5.2.2.3. Variations dimensionnelles

Les résultats des mesures de variations dimensionnelles des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] sont présentés sur la *Figure 5.13*.

Dans tous les cas de figures, on observe une évolution linéaire de la variation dimensionnelle jusqu'à 4 jours puis une stabilisation des variations dimensionnelles. L'immersion des éprouvettes après 28 jours en sac étanche ne provoque pas d'augmentation du gonflement.

Les variations dimensionnelles mesurées sur les mortiers réalisés avec le Fondu broyé sont légèrement plus faibles quel que soit la nature de sulfate de calcium.



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]**

Figure 5.13. Variation dimensionnelle des mélanges [sulfates de calcium/Fondu]

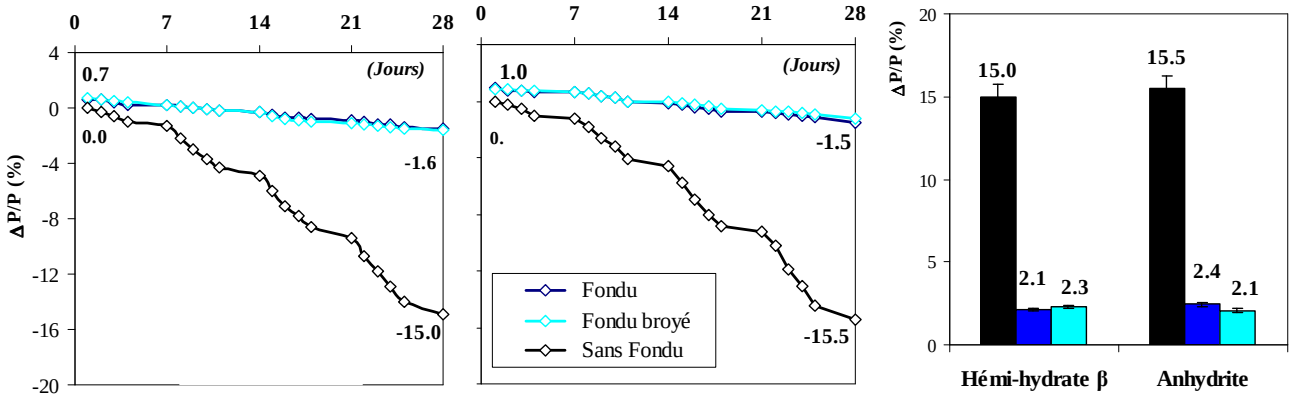
5.2.2.4. Dissolution de surface

La dissolution de surface des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] a été mesurée sur les éprouvettes immergées (*Figure 5.14*). On rappelle ici que l'eau déminéralisée a été renouvelée toutes les semaines.

Dans les deux cas de figure, que ce soit avec l'hémi-hydrate β ou avec l'anhydrite synthétique, l'ajout de ciment Fondu diminue considérablement la dissolution de surface des mélanges à base de sulfate de calcium (de 15% à 2%). Il faut remarquer que le taux de dégradation et la cinétique de dissolution de surface des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] sont semblables entre l'hémi-hydrate et l'anhydrite alors qu'ils n'ont pas le même taux de gâchage : plâtre E/L = 0.8 et anhydrite E/L = 0.5.

Pour l'anhydrite, on compare les dégradations des mélanges [AS / Fondu] avec l'anhydrite catalysée avec 1% de chaux $Ca(OH)_2$ et 1% de sulfate de potassium K_2SO_4. Les courbes de l'évolution de l'absorption d'eau des mélanges avec ciment Fondu et Fondu broyé sont superposées. Le taux de dégradation entre 24 heures et 28 jours dans l'eau est identique que ce soit dans le cas des mélanges avec hémi-hydrate ou dans le cas des mélanges avec anhydrite synthétique (*Figure 5.14*).

L'augmentation de la finesse du ciment Fond n'a pas d'effet sur la dissolution de surface des mélanges [sulfate de calcium / Fondu].



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]** **(c) – Taux de dégradation**

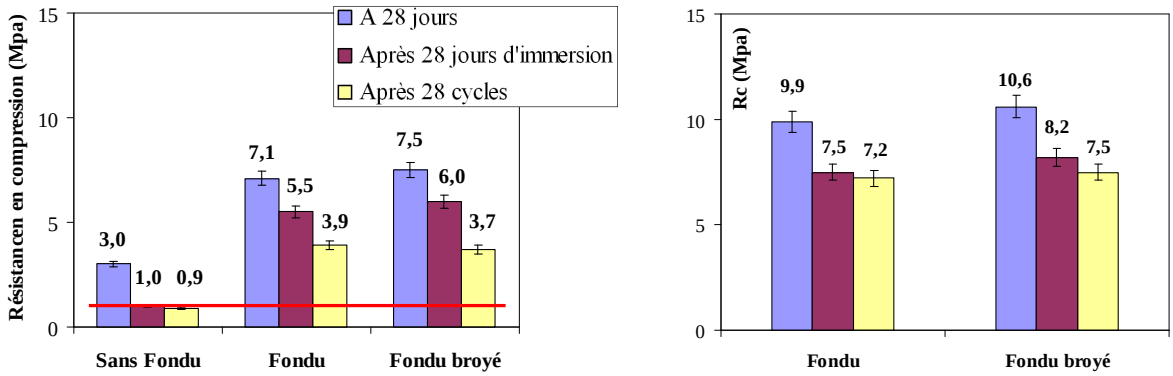
Figure 5.14. Absorption d'eau des mélanges [sulfate de calcium / Fondu]

5.2.2.5. Endommagement des résistances

a. Vieillissement accéléré

Après 28 jours d'immersion dans l'eau déminéralisée ou 28 cycles d'immersion-séchage, le taux d'endommagement des mélanges avec Fondu et avec Fondu broyé est semblable quelle que soit la nature du sulfate de calcium (*Figure 5.15*). Le broyage du ciment Fondu n'a pas d'effet sur l'endommagement des résistances mécaniques.

Si on compare les deux sulfates de calcium, les mélanges réalisés avec anhydrite synthétique résistent aux cycles d'immersion-séchage. Concernant les mélanges [hémi-hydrate β / Fondu], l'endommagement après les cycles d'immersion-séchage est plus prononcé.

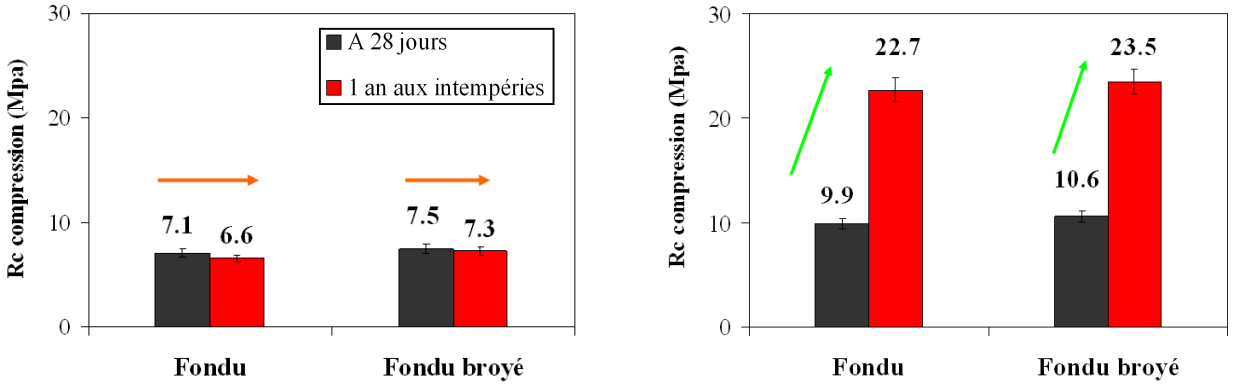


(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]**

Figure 5.15. Résistance en compression après vieillissement accéléré

b. Vieillissement naturel

Les résultats du vieillissement naturel des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] sont présentés sur la *Figure 5.16*. L'évolution des résistances en compression après 1 an de conservation aux intempéries est identique à celle qu'on a enregistrée dans l'étude du potentiel d'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium par ajout de ciment Fondu (Chapitre 3) : avec les mélanges à base de l'hémi-hydrate β, les résistances sont stables après 1 an de vieillissement ; avec l'anhydrite synthétique, les résistances en compression augmentent.



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]**

Figure 5.16. Résistance en compression après 1 an aux intempéries

Rappelons que dans le chapitre 3, on a expliqué l'augmentation de la résistance des mélanges à base d'anhydrite synthétique : il s'agit d'une transformation de l'anhydrite en gypse

qui diminue la porosité totale et donc augmente les résistances mécaniques des mélanges [anhydrite / Fondu].

Les résistances en compression des mélanges avec ciment Fondu et Fondu broyé sont identiques quelle que soit la nature du sulfate de calcium. Le broyage du ciment n'a donc pas d'influence sur la durabilité des mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu].

5.2.3. Conclusion

Le broyage du ciment Fondu dans les mélanges [sulfate de calcium / ciment Fondu] n'influence pas ni la nature des produits d'hydratation ni la quantité des hydrates formés après 28 jours d'hydratation.

Pour les mélanges [HH-β / Fondu], les hydrates formés sont l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et le gypse. Pour les mélanges [anhydrite synthétique / Fondu], les phases principales après l'hydratation sont l'ettringite, l'hydroxyde d'aluminium et l'anhydrite résiduelle car à 28 jours l'anhydrite ne peut pas transformer en gypse sans catalyseur.

Ces analyses de la microstructure expliquent pourquoi la finesse du ciment Fondu n'a pas d'influence sur :

- les résistances mécaniques à 28 jours
- la porosité totale, la distribution poreuse et le niveau de la connexion des pores
- la variation dimensionnelle
- la dissolution de surface
- l'endommagement des résistances après le vieillissement accéléré et le vieillissement naturel des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] quelle que soit la nature du sulfate de calcium.

Pourtant, des différences au niveau de la dissolution-précipitation des mélanges avec Fondu et Fondu broyé ont été observées sur la mesure de la conductimétrie. En perspective, il est intéressant de faire une étude sur l'influence de la finesse des ciments alumineux et du sulfate de calcium en variant la finesse de tous les deux composants.

5.3. Influence de la nature des phases cristallochimiques

Trois phases cristallochimiques susceptibles de fabriquer de l'ettringite en présence de sulfate de calcium peuvent être présentes dans le ciment alumineux (CAC) : l'aluminate monocalcique CA, le di-aluminate de calcium CA_2 (la grossite), la mayenite $C_{12}A_7$.

Dans ce paragraphe, on étudiera l'influence de ces phases, chacune majoritaire dans un des quatre CAC, sur l'insensibilisation des mélanges [80% sulfates de calcium / 20% CAC] en suivant la même démarche que celle utilisée pour étudier la finesse du ciment Fondu.

Les phases hydrauliques principales présentes dans chacun des ciments alumineux étudiés sont rappelées :

- **Fondu** : calcium aluminate CA (50.2%) ; $C_{12}A_7$ (7.1%) et ferrite C_4AF (11.3%) ;
- **Ternal White (TW)** : calcium aluminate CA (57.7%) et grossite CA_2 (37.5%) ;
- **CAC-3** : calcium aluminate CA (50.9%) ; ferrite C_4AF (10.7%) ;
- **CAC-4** : mayenite $C_{12}A_7$ (57%) et ferrite C_4AF (24.8%).

Les équations stœchiométriques d'hydratation possibles des phases minéralogiques principales sont les suivantes :

$$3CA + 3C\hat{S}H_x + (38\text{-}3x)\,H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 2AH_3 \qquad \textbf{Equation 5.1}$$

$$C_{12}A_7 + 12C\hat{S}H_x + (137\text{-}12x)\,H \rightarrow 4C_6A\hat{S}_3H_{32} + 3AH_3 \qquad \textbf{Equation 5.2}$$

$$3CA_2 + 3C\hat{S}H_x + (47\text{-}3x)\,H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + 5AH_3 \qquad \textbf{Equation 5.3}$$

$$C_4AF + 3C\hat{S}H_x + (36\text{-}3x)\,H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + FH_3 + CH \qquad \textbf{Equation 5.4}$$

A partir des équations d'hydratation des phases minéralogiques des ciments en présence de sulfate de calcium, on peut déterminer la quantité des produits d'hydratations. La quantité (en pourcentage) des hydrates formés et de sulfate de calcium résiduel après l'hydratation des mélanges hydratés est présentée dans le *Tableau 5.1*.

Tableau 5.1. Quantité des hydrates après l'hydratation complète des mélanges [sulfate de calcium/CAC] (en %)

Nature du CAC	**Hémi-hydrate β**			**Anhydrite synthétique**		
	Ettringite	AH_3	Gypse	Ettringite	AH_3	Anhydrite
Fondu	28.7	5.5	61	31.6	6.0	57.1
Ternal White	31.4	11.2	56.8	34.2	12.1	52.9
CAC-3	25.3	5.2	63.5	27.9	5.8	59.7
CAC-4	40.6	3.0	53.9	43.9	3.2	50.1

Le *Tableau 5.1* montre qu'en théorie, les mélanges avec le CAC-4, dont la phase principale est la mayenite $C_{12}A_7$, forment le plus de l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ (>50%) et mobilisent le plus de sulfate de calcium. Les mélanges fabriqués avec le ciment Ternal White, dont la teneur en CA_2 est la plus importante, forment le plus de l'hydroxyde d'aluminium AH_3 (>10%) après

l'hydratation. Avec le ciment Fondu, on a plus d'ettringite qu'avec le CAC-3. Cela s'explique par la présence de la mayenite $C_{12}A_7$ dans le ciment Fondu.

5.3.1. Microstructure des mélanges [sulfate de calcium / CAC]

Dans ce sous paragraphe, on va chercher à identifier les modifications de la microstructure des mélanges [sulfate de calcium / CAC] liées aux natures des phases cristallochimiques différentes à partir des analyses : infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD-TG) réalisées sur des microéprouvettes de pâtes pures hydratées pendant 28 jours et conservées en sac étanche.

5.3.1.1. Spectrométrie en Infrarouge

Les résultats des analyses en spectrométrie infrarouge des mélanges [sulfate de calcium / CAC] sont présentés sur les *Figures 5.17* et *5.18*.

Dans tous les cas de figure, après l'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / CAC], on n'a pas enregistré la présence des bandes d'absorption caractéristiques des phases aluminates CA, CA_2 et $C_{12}A_7$.

Lorsqu'on compare des mélanges hydratés avec différents CACs, on observe que la largeur des bandes d'absorption est semblable, par contre, l'intensité des pics est différente. La spectrométrie en IR ne met pas en évidence de différence sur les produits d'hydratation formés mais sur leur quantité. Les analyses quantitatives des phases après l'hydratation sont réalisées de façon plus précise avec la DRX et l'ATD-TG.

Hémi-hydrate β (HH-β)

Les produits d'hydratation des mélanges [HH-β / CAC], détectés en IR, sont l'**ettringite** $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ (bandes d'absorption à 3623 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1114 cm^{-1} de la liaison SO_4 et à 840 cm^{-1} de la liaison Al-OH) et le **gypse** $C\hat{S}H_2$ (bandes d'absorption à 3526, 3399 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1684, 1621 cm^{-1} de la liaison OH et à 669, 600 cm^{-1} de la liaison SO_4) - *Figure 5.17*.

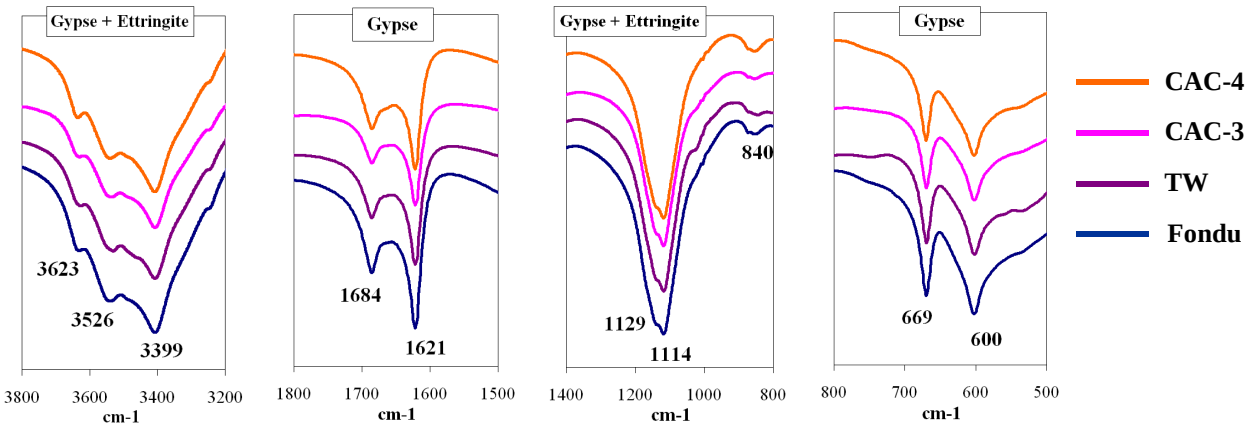


Figure 5.17. Infrarouge des mélanges [HH-β / CAC] à 28 jours

Anhydrite synthétique (AS)

Pour les mélanges [AS / CAC], les phases principales identifiées sont l'**ettringite** (bandes d'absorption à 3622, 3432 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1666, 1636 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1119

cm^{-1} de la liaison SO_4 et à 840 cm^{-1} de la liaison Al-OH) et l'**anhydrite** résiduelle (trois bandes d'absorption à 679, 612, 595 cm^{-1} de la liaison SO_4) - *Figure 5.18*.

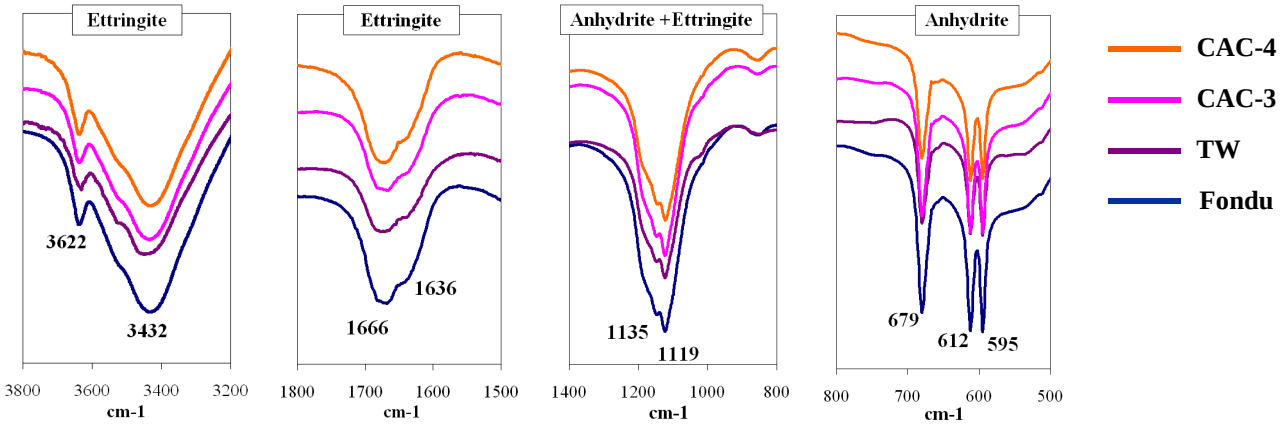


Figure 5.18. Infrarouge des mélanges [AS / CAC] à 28 jours

5.3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des mélanges [sulfate de calcium / CAC] identifient la présence de l'ettringite comme produit d'hydratation (raie principale à 2θ = 9.1°) quelle que soit la nature du sulfate de calcium (*Figure 5.19-a et b*).

Dans les mélanges [HH-β / CAC], on enregistre la présence du gypse (raie principale à 2θ = 20.7°), produit d'hydratation de l'hémi-hydrate β (*Figure 5.19–a*).

Avec l'anhydrite synthétique, quelle que soit la minéralogie du CAC, on n'observe pas la présence de gypse après 28 jours d'hydratation. L'anhydrite résiduelle est identifiée avec la raie principale à 2θ = 25.5° (*Figure 5.19–b*).

Le plus faible nombre de coups de sulfate de calcium résiduel soit le gypse avec les mélanges [HH-β / CAC], soit l'anhydrite avec les mélanges [AS / CAC] est enregistré sur le mélange avec CAC-4. Avec les mélanges contenant Fondu, Ternal White et CAC-3, les nombres de coups de la raie principale sont équivalents.

Ces résultats s'expliquent du fait que le ciment CAC-4 qui contient la mayenite $C_{12}A_7$ consomme le plus de sulfate de calcium par rapport aux autres phases des ciments alumineux (*Equations 5.1-5.4*).

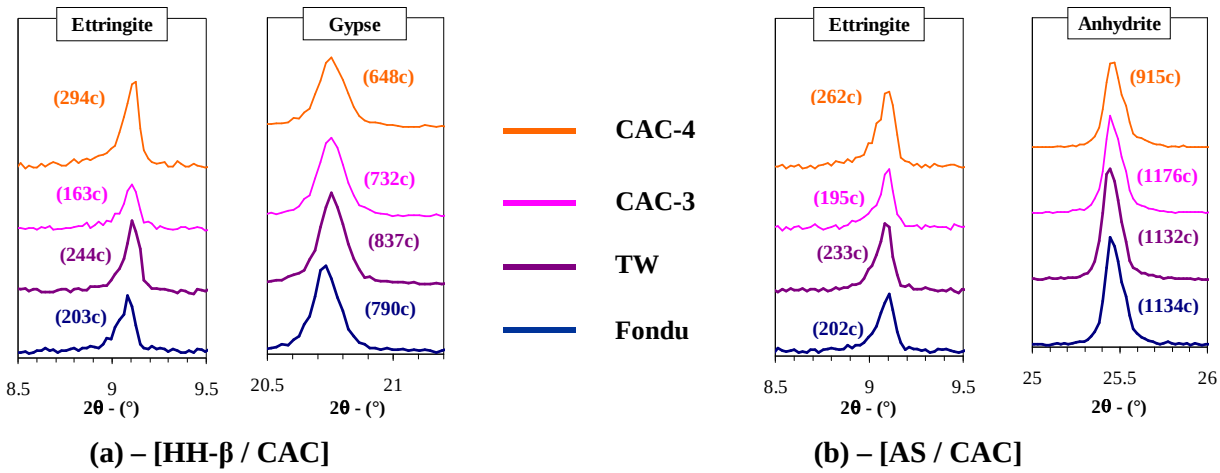


Figure 5.19. DRX des mélanges [sulfate de calcium / CAC] à 28 jours

Sur la *Figure 5.20*, on observe une relation linéaire entre la quantité d'ettringite théorique, tirée du *Tableau 5.1*, et le nombre de coups de la raie à 2θ = 9.1°, caractéristique de l'ettringite. Cela confirme les calculs théoriques de la quantité des produits d'hydratation des mélanges [sulfate de calcium/CAC] à partir des équations d'hydratation : la quantité d'ettringite formée est de l'ordre : CAC-3 < Fondu < Ternal White < CAC-4. C'est-à-dire que le maximum d'ettringite est formé avec le CAC contenant la mayenite (CAC-4), puis le Fondu qui contient de l'aluminate monocalcique CA et de la mayenite $C_{12}A_7$, puis le TW et enfin CAC-4 qui ne contient que du CA.

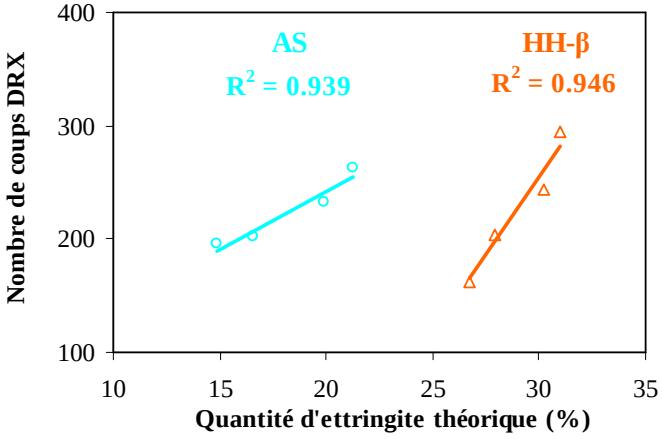


Figure 5.20. Relation Nombre de coups DRX et Quantité d'ettringite théorique

Il faut noter aussi que sur les diffractogrammes, on n'enregistre pas les raies caractéristiques du CA à 2θ = 30.1° dans le ciment Fondu et CAC-3 ; du CA_2 à 2θ = 20,1° dans le ciment Ternal White ; du $C_{12}A_7$ à 2θ = 18.1° dans le ciment CAC-4.

5.3.1.3. Analyse thermique différentielle – thermogravimétrique (ATD-TG)

Par rapport aux analyses en IR et en DRX où la formation d'hydroxyde d'aluminium AH_3 ne peut pas être identifiée, l'ATD met en évidence un pic à 280°C, caractéristique de la déshydratation d'AH_3 quelle que soit la nature du sulfate de calcium et la phase cristallochimique de ciment alumineux – *Figure 5.21 et 5.22*.

Le pic d'AH_3 est le plus marqué avec les mélanges contenant le Ternal White, dont la phase cristallochimique principale est CA_2 et CA, et le moins marqué avec les mélanges contenant le CAC-4 dont la phase cristallochimique principale est le $C_{12}A_7$. Ce résultat confirme les calculs théoriques présentés dans le *Tableau 5.1*.

Hémi-hydrate β (HH-β)

Avec l'hémi-hydrate β, le premier pic à 164°C correspond à la déshydratation de l'ettringite et de 1.5 molécules d'eau de gypse. Le deuxième pic à 197°C correspond à la déshydratation de 0.5 molécule d'eau de gypse. Ce pic est moins marquant avec le mélange contenant le CAC-4. Ce qui confirme la plus faible quantité de gypse après 28 jours d'hydratation (*Figure 5.21*), dans le mélange [HH-β / CAC] hydraté.

Anhydrite synthétique (AS)

Avec l'anhydrite synthétique, on n'observe qu'un pic à 163°C caractéristique de l'ettringite – *Figure 5.22*. Ce pic d'ettringite du mélange avec CAC-4 dont la phase cristallochimique principale est la mayenite $C_{12}A_7$, est le plus marqué.

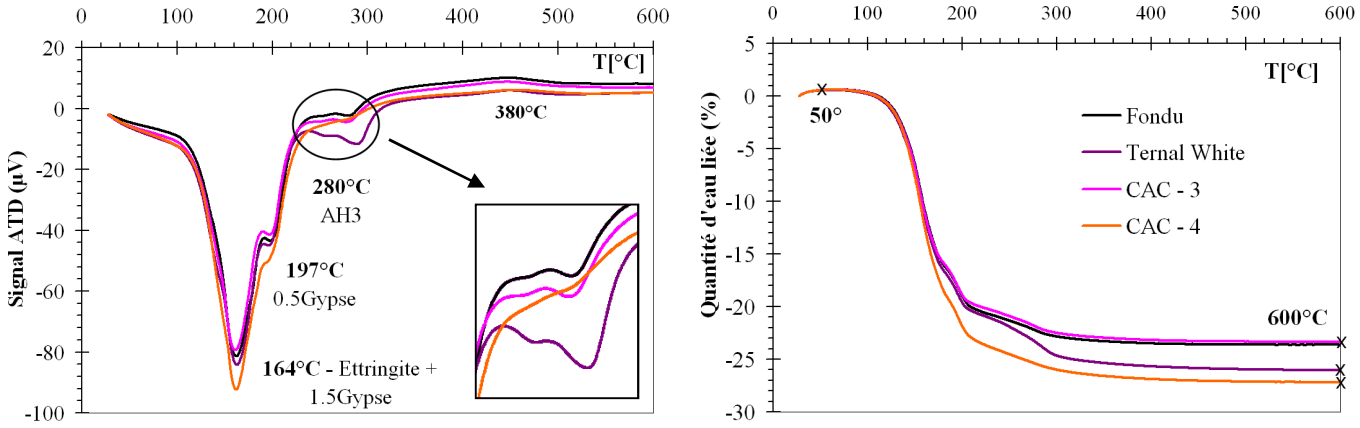


Figure 5.21. ATD – TG des mélanges [HH-β / CAC] à 28 jours

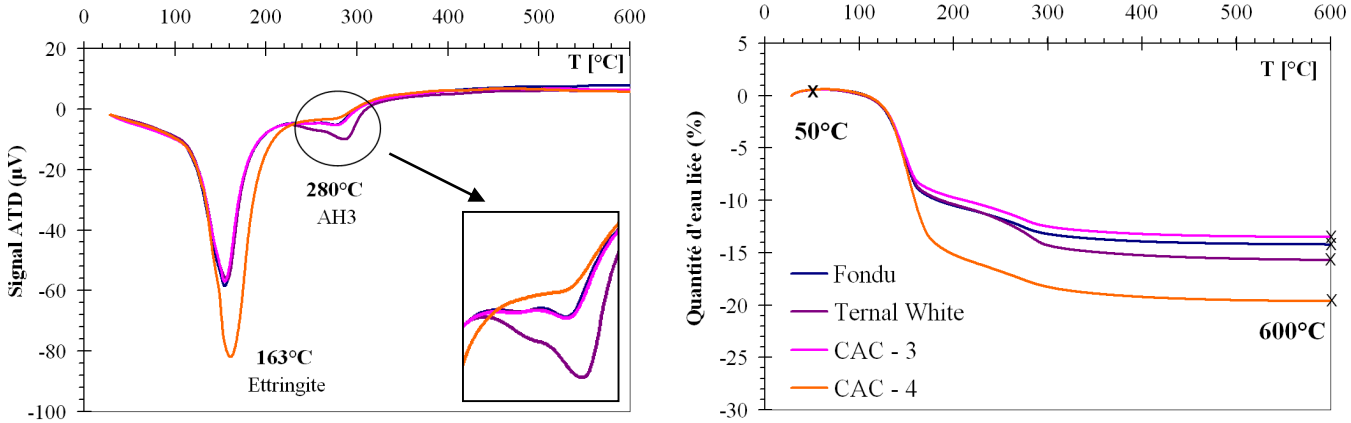


Figure 5.22. ATD – TG des mélanges [AS / CAC] à 28 jours

La quantité d'eau liée, mesurée avec la TG entre 50°C et 600°C pour les deux sulfates de calcium et les 4 ciments alumineux, est résumée dans le *Tableau 5.2*. Elle est comparée à la quantité d'eau liée dans les hydrates calculés à partir de la quantité des hydrates formés suivant les équations stœchiométriques (*Tableau 5.1*).

Pour exemple, le calcul utilisé pour la quantité de l'eau liée théorique Q_{totale} du mélange [80%AS / 20% Fondu] est le suivant :

$$\textbf{(*) : } \mathbf{Q_{totale}} = Q_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} + Q_{AH_3}$$

$$= q_{C_6A\bar{S}_3H_{32}} \times \frac{32 \times M_H}{M_{C_6A\bar{S}_3H_{32}}} + q_{AH_3} \times \frac{3 \times M_H}{M_{AH_3}} = 31{,}6 \times \frac{32 \times 18}{1254} + 6{,}0 \times \frac{3 \times 18}{156} = \mathbf{16.7\ \%}$$

Tableau 5.2. Quantité d'eau chimiquement liée des mélanges hydratés des mélanges [sulfate de calcium / CAC] (%)

Nature du CAC	**[HH-β / CAC]**		**[AS / CAC]**	
	Calcul	*Mesure*	Calcul	*Mesure*
Fondu	27.9	*24.97*	**16.7***	*14.70*
TW	30.3	*27.48*	19.9	*16.22*
CAC-3	26.8	*24.77*	14.8	*14.01*
CAC-4	31.0	*28.64*	21.3	*20.25*

Il y a une relation linéaire entre la quantité d'eau liée calculée théoriquement et celle mesurée avec l'analyse d'ATD-TG (*Figure 5.23*).

On observe que les pentes des courbes sont inférieures à 1. Les quantités d'eau liée des mélanges [sulfate de calcium / CAC] mesurées avec l'ATG sont moins importantes que celles calculées théoriquement. Ce phénomène peut être expliqué par une hydratation incomplète des mélanges, en particulier les phases : ferrite C_4AF et silicate de calcium C_2S.

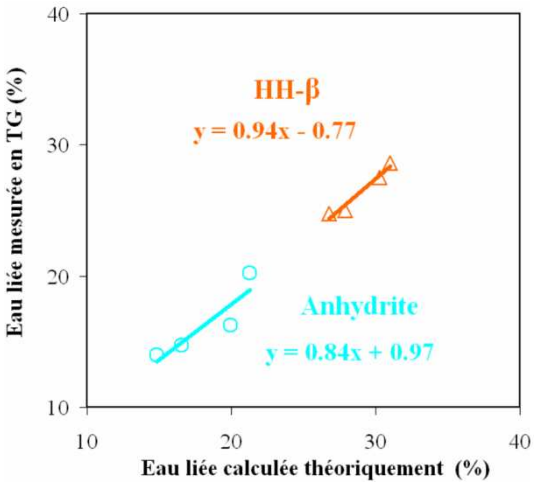


Figure 5.23. Relation de la quantité d'eau liée calculée et celle mesurée en TG

5.3.1.4. Conclusion

La quantité des différentes phases formées n'est pas mesurable en spectrométrie infrarouge et en ATD-TG. Elle a été mesurée par la méthode de Rietveld au Centre de Recherche de Kerneos. Les résultats sont présentés dans le *Tableau 5.3*.

Tableau 5.3. Quantité des hydrates formés des mélanges [sulfate de calcium/CAC] (en%)

Phases principales		**Hémi-hydrate β**				**Anhydrite synthétique**			
		Fondu	Ternal White	CAC-3	CAC-4	Fondu	Ternal White	CAC-3	CAC-4
Hydrates	Ettringite	24.9	26.0	23.8	**36.5**	33.4	36.5	31.5	**49.2**
	AH_3	2.16	**7.03**	2.09	0.97	2.99	**8.58**	2.89	1.92
	Gypse	67.3	64.0	67.8	58.1	0.37	0	0.25	0
Anhydre (Phases non hydratées)	CA	0.13	0	0.09	-	0.91	0	0.95	-
	CA_2	-	0.31	-	-	-	0.47	-	-
	$C_{12}A_7$	0	-	-	0.26	0	-	-	0
	Bassanite	0.46	0	0.52	0	-	-	-	-
	Anhydrite	-	-	-	-	53.7	51.3	54.4	45.2

En conclusion, les analyses de la microstructure confirment l'influence des phases cristallochimique des ciments alumineux sur l'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / CAC]. On enregistre :

- ***la plus forte quantité d'ettringite formée avec le CAC-4***
- ***la plus forte quantité d'hydroxyde d'alumine avec le Ternal White***
- ***le plus fort taux de sulfate de calcium résiduel avec le CAC-3***
- ***une microstructure intermédiaire avec le Fondu***

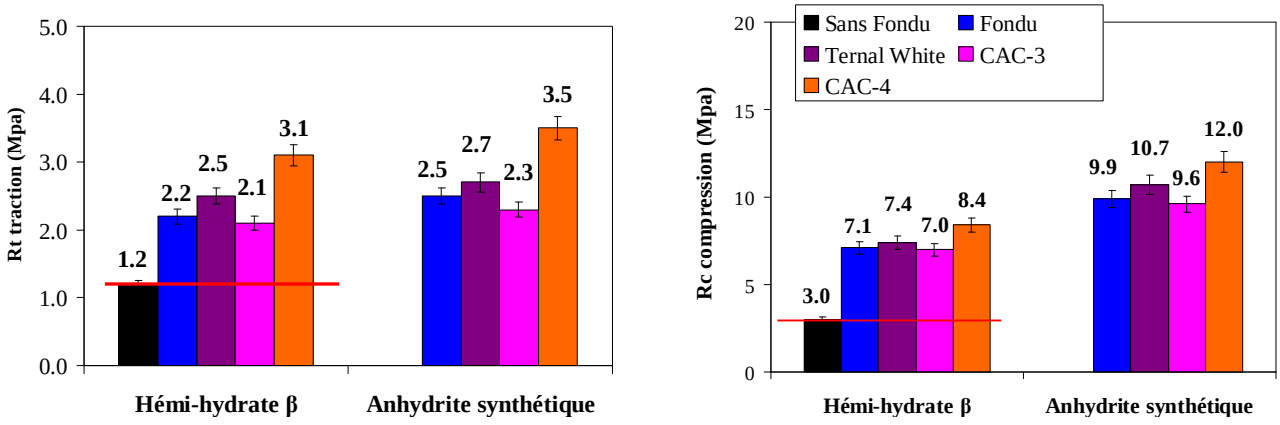
5.3.2. Evaluation de l'insensibilisation à l'eau

Ce paragraphe a pour but de répondre à la question : quelles sont les conséquences de la différence de microstructure, mise en évidence dans le paragraphe précédent, sur les mortiers avec les mélanges [80% sulfate de calcium / 20% CAC] : résistances mécaniques à 28 jours ; porosité et distribution des pores ; variation dimensionnelle ; dégradation en surface et endommagements des résistances mécaniques.

5.3.2.1. Résistances mécaniques à 28 jours

La *Figure 5.24* présente les résistances en compression et en traction par flexion à 28 jours des mélanges [sulfates de calcium / CAC].

Par rapport au mélange 100% plâtre β, l'ajout de 20% de CAC améliore les résistances mécaniques à 28 jours. Les résistances mécaniques des mortiers fabriquées avec ciment CAC-4 sont les plus importantes que ce soit l'hémi-hydrate β ou l'anhydrite synthétique. Cela peut s'expliquer par une formation plus importante de l'ettringite des mélanges contenant le CAC-4 par rapport aux autres mélanges si on réfère le *Tableau 5.3*.



(a) – Résistance en traction / flexion **(b) – Résistance en compression**

Figure 5.24. Résistances mécaniques à 28 jours des mélanges [sulfate de calcium /CAC]

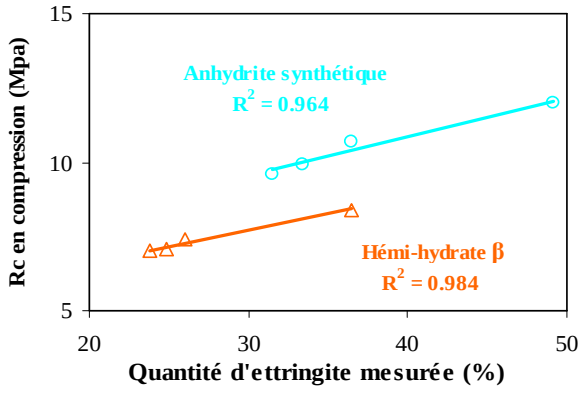


Figure 5.25. Relation Quantité d'ettringite - Rc

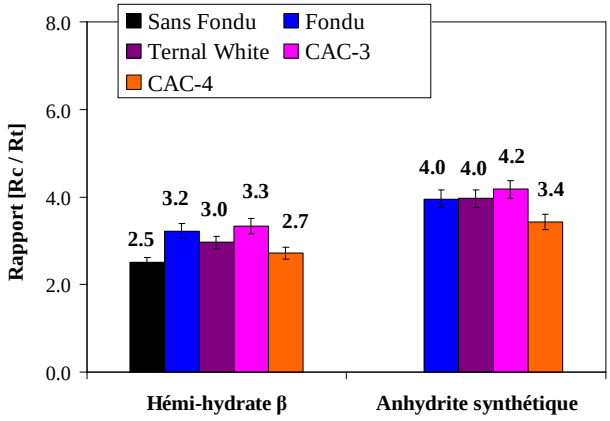


Figure 5.26. Rapport Rc / Rt

Il y a une corrélation linéaire entre la quantité d'ettringite mesurée avec la méthode Rietveld et la résistance en compression des mélanges [sulfate de calcium / CAC] (*Figure 5.25*).

La *Figure 5.26* présente les rapports des résistances en compression et celles en traction. Les rapports Rc/Rt sont de l'ordre de 3 pour l'hémi-hydrate β et de 4 pour l'anhydrite synthétique avec le Fondu, le Ternal White et le CAC-3. Avec le CAC-4, les rapports sont plus faibles, 2.7 avec l'hémi-hydrate β et 3.4 avec l'anhydrite synthétique.

5.3.2.2. Porosité – distribution poreuse

On rappelle que la porosité et la distribution des pores sont des paramètres très importants qui influencent la perméabilité du matériau et donc le mouvement de l'eau dans le matériau. Ce paragraphe a donc pour but d'étudier si la nature des phases cristallochimique présente dans les CACs a une influence sur la porosité ou la distribution poreuse des mélanges [sulfate de calcium/CAC].

a. Porosité – analyse globale

Les porosités totales des mélanges avec différents types de ciment alumineux sont présentées sur la *Figure 5.27*. Si on les analyse par type de sulfate de calcium. Elles sont de même ordre de grandeur. Il n'y a pas de corrélation entre la quantité ou la nature des hydrates formés et la porosité totale enregistrée en porosimétrie au mercure.

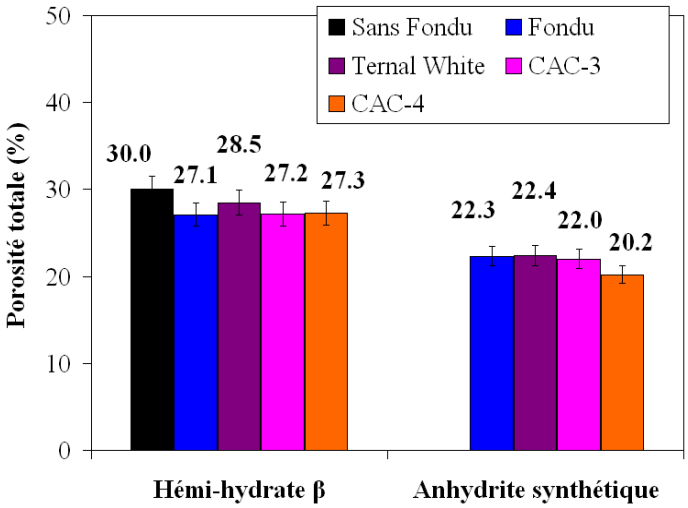


Figure 5.27. Porosité totale des mélanges [sulfate de calcium / CAC]

Pour les mélanges [AS / CAC], les porosités totales sont de l'ordre de 22%. Avec le plâtre β, elles sont plus importantes, et de l'ordre de 27%. La substitution de 20% d'hémi-hydrate β par 20% de CAC, quelle que soit la nature du CAC, ne diminue que très légèrement la porosité totale des mortiers fabriqués avec le plâtre β.

b. Distribution poreuse

Les distributions poreuses des mélanges [sulfate de calcium / CAC] sont présentées sur les *Figure 5.28* et *5.29*.

Liants hémi-hydrate β / CAC

Par rapport au mélange 100% d'hémi-hydrate β, l'ajout de 20% de CAC entraîne un déplacement de la distribution poreuse qui diffère suivant le type des CACs (*Figure 5.28*).

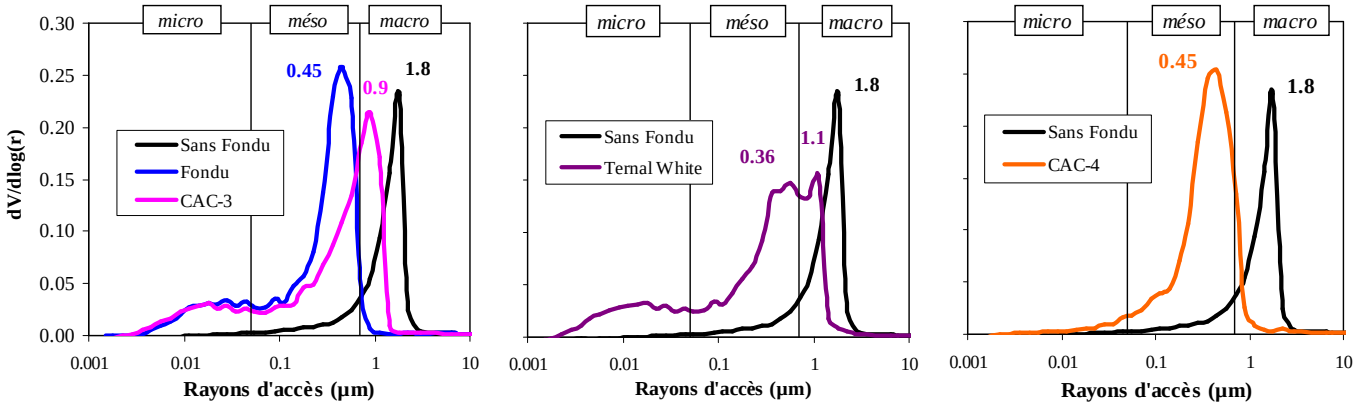
L'ajout de Fondu et de CAC-4 s'accompagne d'un déplacement de la famille des pores principale : de 1.8 µm avec 100% plâtre β à 0.45 µm. Avec le ciment CAC-3, elle est centrée sur 0.9 µm. Dans ces trois cas, la distribution poreuse est monomodale. Dans le cas du Ternal White, elle est étendue entre 1.1 µm à 0.3 µm.

Liants Anhydrite synthétique / CAC

Pour les mélanges [AS / CAC], la minéralogie des CACs influence aussi la distribution poreuse (*Figure 5.29*).

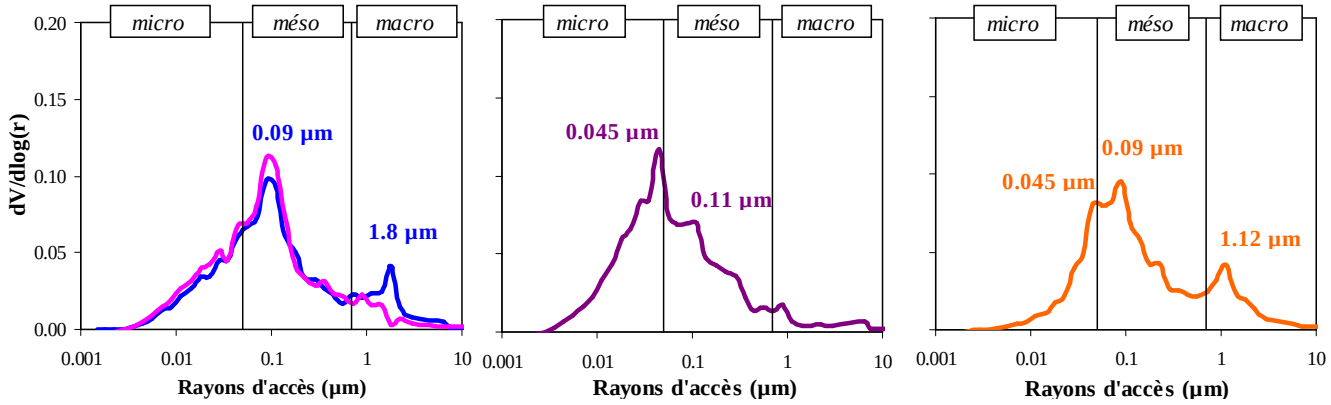
Les mélanges contenant le Fondu et le CAC-4, qui contiennent la mayenite $C_{12}A_7$, ont une famille des macropores centrée sur 1.8µm avec le Fondu (*Figure 5.29-a*) et sur 1.12µm avec le CAC-4 (*Figure 5.29-c*). Ce qu'on ne trouve pas avec le CAC-3 qui contient uniquement du CA (*Figure 5.29-a*) et avec le Ternal White qui contient du CA et CA_2 (*Figure 5.29-b*).

La famille principale des pores des mélanges avec Fondu, CAC-3 et CAC-4 est centrée sur 0.09 µm. Avec le Ternal White, elle est centrée sur 0.045µm à la limite entre la mésoporosité et la microporosité.



(a) – Fondu et CAC-3 **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-4**

Figure 5.28. Distribution poreuse des mortiers [HH-β / CAC] à 28 jours



(a) – Fondu et CAC-3 **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-4**

Figure 5.29. Distribution poreuse des mortiers [AS – CAC] à 28 jours

La *Figure 5.30* résume les distributions poreuses des mélanges [sulfate de calcium / CAC] suivant la classification présentée dans le *paragraphe 2.2.1.3*.

La *Figure 5.30-a* montre que l'ajout du CAC dans le plâtre β entraîne une chute de la macroporosité et une apparition de la microporosité.

La faible microporosité et plus forte macroporosité des mélanges d'hémi-hydrate β par rapport à celles des mélanges d'anhydrite synthétique peuvent s'expliquer par le taux de gâchage important du plâtre E/L=0.8 contre E/L=0.5 avec l'anhydrite.

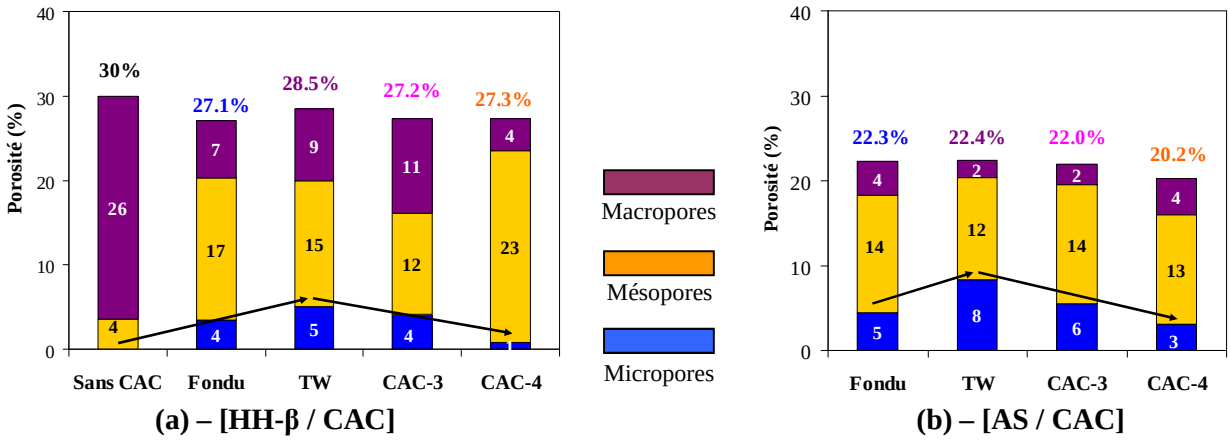


Figure 5.30. Distribution poreuse des mortiers [sulfate de calcium / CAC]

Que ce soit avec l'hémi-hydrate β ou avec l'anhydrite synthétique, on enregistre la microporosité la plus importante avec le Ternal White et la plus faible microporosité avec le CAC-4. Cela peut s'expliquer par la formation la plus importante des gels d'AH_3 des mélanges [sulfate de calcium / TW] et en revanche la plus faible formation d'AH_3 des mélanges [sulfate de calcium / CAC-4] si on réfère avec l'analyse de la microstructure (*Tableau 5.2*).

La relation entre la quantité d'hydroxyde d'aluminium mesurée après 28 jours d'hydratation avec la microporosité des mélanges [sulfate de calcium / CAC] quelle que soit la nature du sulfate de calcium est linéaire comme le montre la *Figure 5.31*.

Si on veut favoriser la formation de microporosité dans les mélanges [sulfate de calcium / CAC], il faut former de l'AH_3 et choisir de préférence un CAC contenant du CA_2 ou encore du CA plutôt que du $C_{12}A_7$.

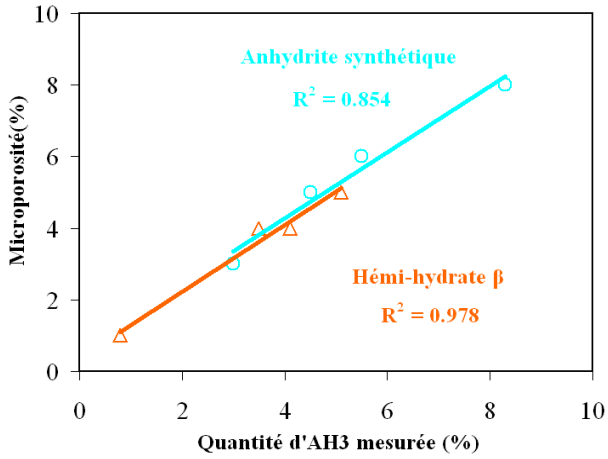


Figure 5.31. Corrélation Microporosité – quantité d'AH_3

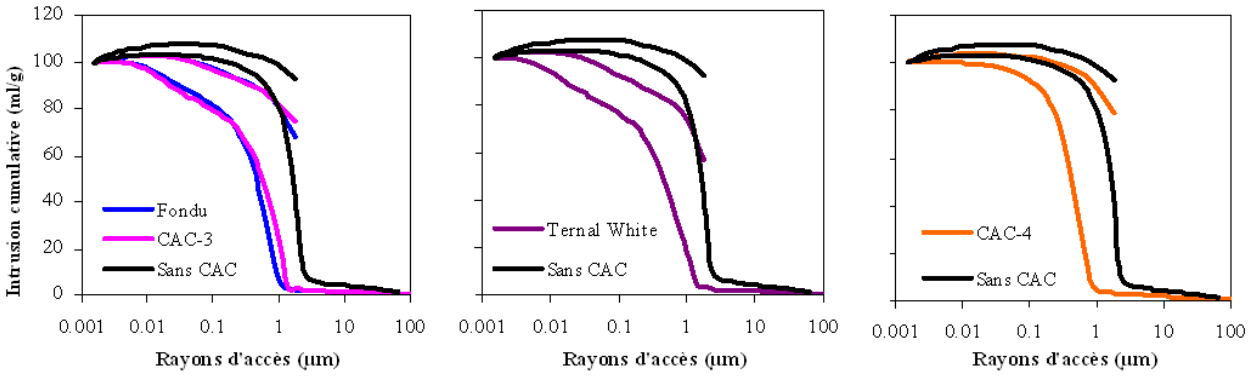
c. Connexion des pores

Les courbes d'hystérésis des mélanges [sulfate de calcium / CAC] sont présentées sur les *Figures 5.32 et 5.33*.

Les niveaux de la connectivité des pores, représentés par le rapport S/S_o des courbes de chargement et de décharge du mercure dans l'essai de la porosité au mercure, sont présentés sur la *Figure 5.34*.

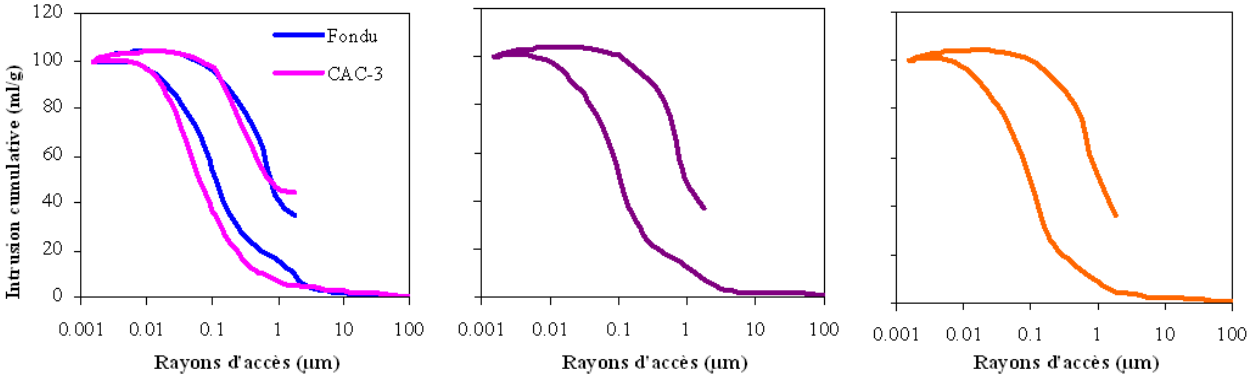
Le plus fort rapport S/S_o qui correspond à la plus faible connectivité des pores est mesuré sur les mélanges [sulfate de calcium / Ternal White], dans lequel on forme le plus d'AH_3 favorable à la formation de microporosité.

L'emploi de CAC-4 contenant de la mayenite dans les mélanges à base de sulfate de calcium conduit à un rapport S/S_o plus faible donc une connectivité des pores plus forte.



(a) – Fondu et CAC-3 **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-4**

Figure 5.32. Courbes d'hystérésis des mélanges [HH-β / CAC] à 28 jours



(a) – Fondu et CAC-3 **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-4**

Figure 5.33. Courbes d'hystérésis des mélanges [Anhydrite / CAC] à 28 jours

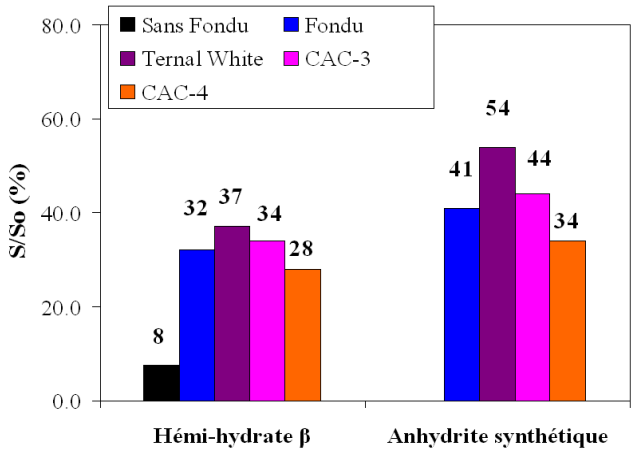


Figure 5.34. Connexion des pores S/So des mélanges [sulfate de calcium / CAC]

En conclusion, la minéralogie des ciments alumineux influence la distribution poreuse des mélanges [80% de sulfates de calcium / 20% de CAC] avec une même tendance pour les deux sulfates de calcium :

- les mélanges réalisés avec le CAC-4 contenant la mayenite $C_{12}A_7$, n'ont pas de famille des pores dans la zone des micropores. Cela peut s'expliquer par une formation plus faible d'hydroxyde d'aluminium.

- les mélanges contenant de Ternal White dont la phase minéralogique est la grossite CA_2, développent la microporosité la plus élevée du fait d'une quantité d'AH_3 formée plus importante.

- les niveaux de connexion des pores mesurés avec le Fondu (CA + $C_{12}A_7$) et le CAC-3 (CA) sont intermédiaires entre le CAC-4 et le Ternal White.

5.3.2.3. Variations dimensionnelles

Les résultats des mesures de variation dimensionnelle des mélanges [sulfate de calcium / CAC] sont présentés sur la *Figure 5.36*.

On distingue deux évolutions différentes des variations dimensionnelles quelle que soit la nature du sulfate de calcium (*Figure 5.35*) :

- Le gonflement des éprouvettes réalisées avec le Fondu, CAC-3 et CAC-4 se stabilise après 4 jours de conservation en sac étanche. Lors d'immersion dans l'eau à 28 jours, les variations dimensionnelles n'évoluent pas.

- avec le Ternal White, il n'y pas de stabilisation de variation dimensionnelle entre 24 heures et 28 jours. Quand on immerge les éprouvettes dans l'eau, on accélère le phénomène de gonflement.

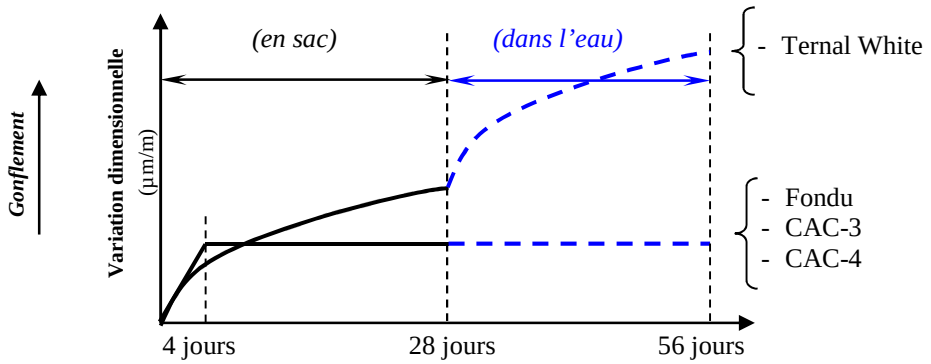


Figure 5.35. Schéma de variation dimensionnelle des mélanges [sulfates de calcium / CAC]

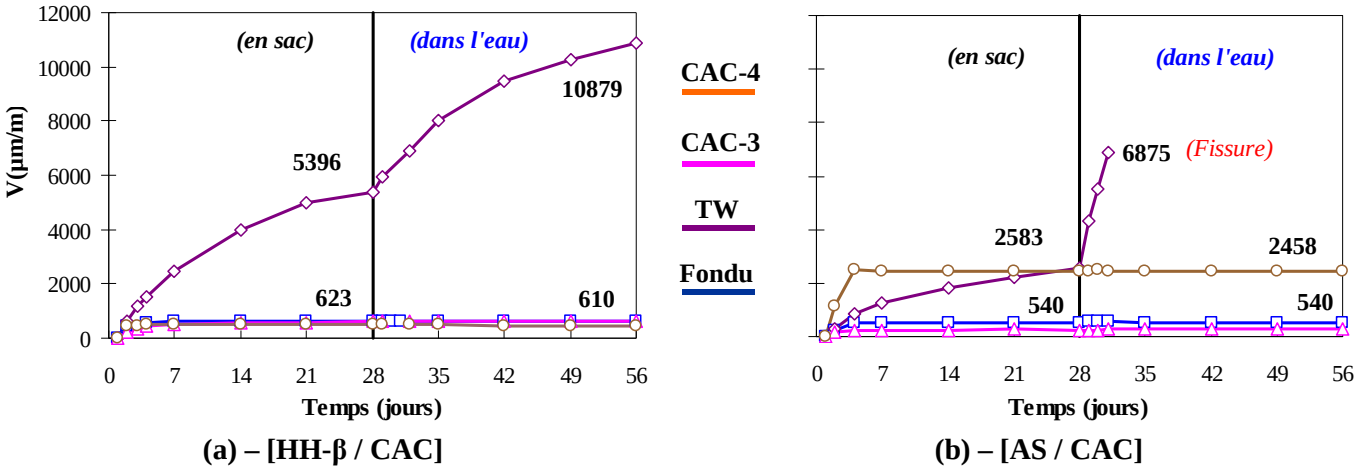


Figure 5.36. Variation dimensionnelle des mélanges [sulfates de calcium / CAC]

a. Mélanges avec Fondu, CAC-3 et CAC-4

Avec l'hémi-hydrate β, le gonflement final des éprouvettes fabriquées avec le ciment Fondu, CAC-3 et CAC-4 est de l'ordre de 600 µm.

Avec l'anhydrite synthétique, une corrélation entre la quantité de mayenite $C_{12}A_7$ dans le ciment alumineux et les variations dimensionnelles peut être mise en évidence (*Figure 5.37*).

L'augmentation de la teneur en mayenite $C_{12}A_7$ s'accompagne d'une augmentation de gonflement des éprouvettes fabriquées avec les mélanges [AS / CAC].

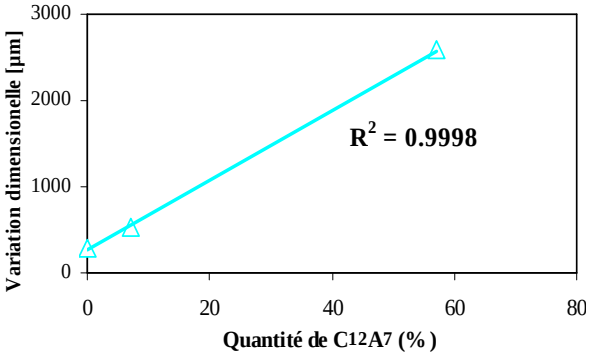


Figure 5.37. Corrélation Gonflement - $C_{12}A_7$

b. Mélanges avec Ternal White

Concernant les mélanges [sulfate de calcium / Ternal White], conservés en sac étanche, le gonflement croit continûment entre 24 heures à 28 jours. A 28 jours, elle atteint 5400 µm/m avec l'hémi-hydrate β et 2600 µm/m avec l'anhydrite synthétique. L'immersion dans l'eau accélère le processus de gonflement des éprouvettes.

Après 28 jours d'immersion dans l'eau, une variation dimensionnelle très importante, 10900 µm/m, est mesurée sur les éprouvettes des mélanges [hémi-hydrate β / Ternal White].

Avec l'anhydrite synthétique, on a observé des fissures sur les éprouvettes après 3 jours d'immersion dans l'eau. La variation dimensionnelle à 3 jours est de 6875 µm/m (*Figure 5.35-a*). A partir de 7 jours dans l'eau, elle n'est plus mesurable, le niveau de gonflement mesuré dépasse la limite de mesure du dilatomètre (>20.000 µm/m).

La *Figure 5.38* présente la photo des mortiers après 28 d'immersion.

Comparativement aux 3 autres CAC, elle met en évidence le comportement du mortier réalisé avec le mélange [anhydrite synthétique / Ternal White].

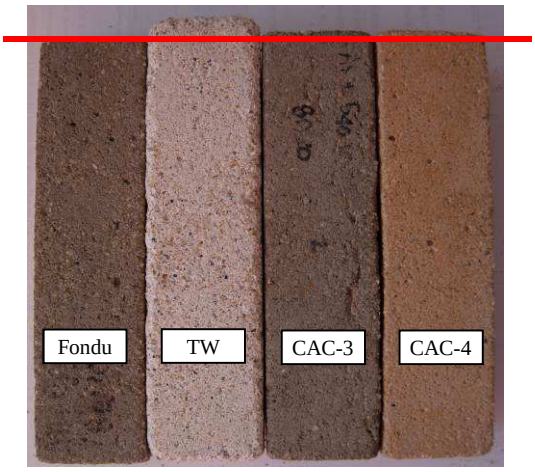


Figure 5.38. Photos des éprouvettes [AS / CAC] après 28 jours d'immersion

c. Comment explique-t-on le gonflement des mélanges [sulfate de calcium / Ternal White] ?

Pour expliquer les deux comportements différents enregistrés sur les mélanges [sulfate de calcium / CAC], une analyse de la microstructure a été réalisée sur les éprouvettes en mortier pour étudier l'évolution des hydrates au cours du temps. Le protocole des analyses est le même avec celui réalisé sur les microéprouvettes en pâte pure.

L'échéance de 4 jours a été choisi parce qu'après 4 jours d'hydratation, la gonflement des éprouvettes fabriquées avec le Fondu, CAC-3, CAC-4 se stabilise tandis que les éprouvettes

fabriquées avec le Ternal White continuent à gonfler. L'analyse de la microstructure a été réalisée en DRX avec laquelle on peut suivre la quantité d'anhydres résiduels et des hydrates cristallisés dans le matériau, dans ce cas, l'ettringite. Ce paragraphe présente les résultats d'analyses obtenus avec les mélanges [AS / CAC] sur lesquels on a enregistré le plus fort gonflement dans l'eau.

c-1. Variation dimensionnelle entre 4 jours et 28 jours

La *Figure 5.39* présente l'évolution des raies principales caractéristiques des phases aluminates anhydres des mélanges [AS / CAC]. Rappelons que le ciment Fondu et le CAC-3 contiennent l'aluminate monocalcique CA dont la raie principale se situe à 2θ = 30.1° ; le CAC-4 contient la mayenite $C_{12}A_7$ dont la raie principale se situe à 2θ = 18.1° ; dans le Ternal White, il y deux phases : le CA et la grossite CA_2, la raie principale 2θ = 20°.

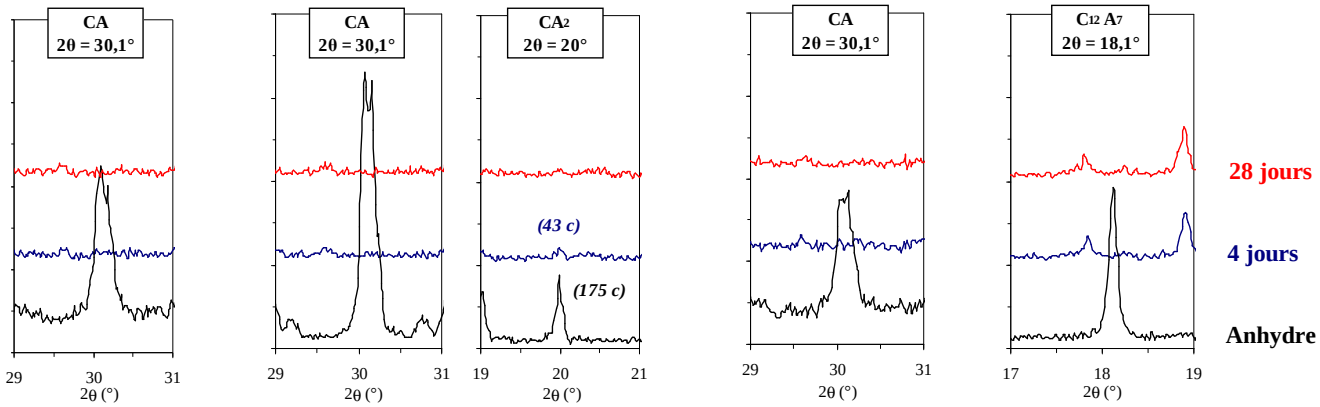
La *Figure 5.40* présente l'évolution de la raie principale caractéristique de l'ettringite 2θ = 9.1° des mélanges [AS / CAC] entre 4 jours et 28 jours d'hydratation.

Mélanges avec Fondu, CAC-3 et CAC-4

Avec le ciment Fondu, CAC-3 et CAC-4, les raies principales caractéristiques des phases alumineuses (CA, $C_{12}A_7$) disparaissent sur les diffractogrammes des mélanges hydratés dès 4 jours (*Figure 5.39-a, c, d*) ce qui signifie que les phases aluminates sont totalement consommées dès le 4ème jour d'hydratation. Sur la *Figure 5.40–a, c, d*, on observe également que le nombre de coups de la raie principale caractéristique de l'ettringite n'évolue pas entre 4 jours et 28 jours d'hydratation. Ces résultats expliquent la stabilisation du gonflement des éprouvettes avec Fondu, CAC-3 et CAC-4 à partir de 4 jours d'hydratation.

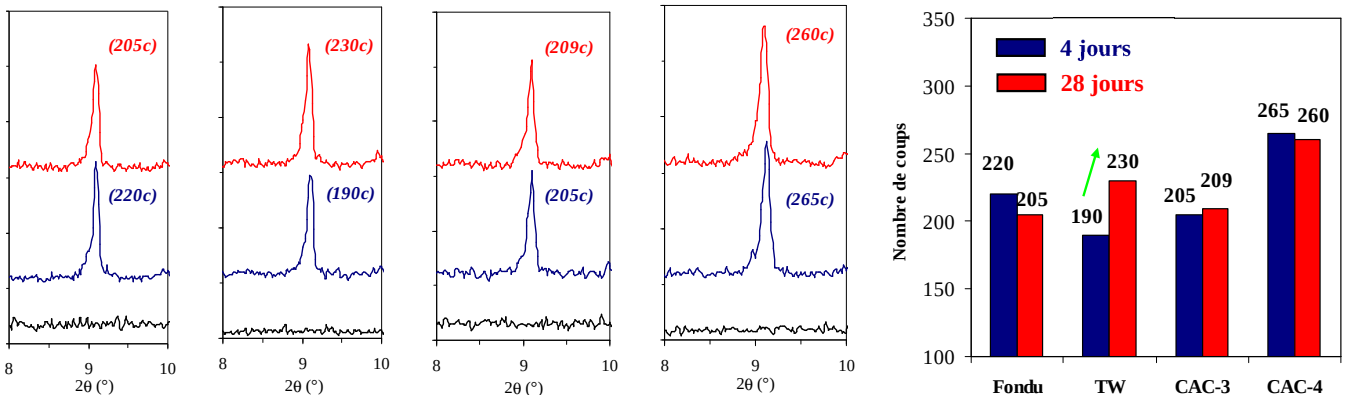
Mélanges avec Ternal White

Avec Ternal White, le CA est totalement consommé après 4 jours d'hydratation. Par contre, on observe la présence de grossite CA_2 résiduelle à 4 jours et elle est totalement hydratée à 28 jours (*Figure 5.39-b*). L'intensité de la raie caractéristique de l'ettringite évolue entre 4 jours et 28 jours d'hydratation : de 190 coups pour 4 jours à 230 coups pour 28 jours (*Figure 5.40-b, e*). Après 4 jours, toutes les phases anhydres n'ont pas été consommées et l'hydratation se poursuit, ce qui explique en partie que le gonflement continue à augmenter entre 4 et 28 jours.



(a) – Fondu **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-3** **(d) – CAC-4**

Figure 5.39. Evolution des phases anhydres des mélanges [AS / CAC] au cours du temps



(a) – Fondu **(b) – TW** **(c) – CAC-3** **(d) – CAC-4** **(e) – Nombre de coup 2θ = 9.1°**

Figure 5.40. Evolution de l'ettringite des mélanges [AS / CAC] au cours du temps

c-2. Accélération du gonflement du mélange [AS / TW] dans l'eau

Après 28 jours d'hydratation, les phases aluminates du mélange [AS / TW] sont totalement consommées (*Figure 5.39-b*). L'accélération du gonflement des éprouvettes ne peut pas s'expliquer par la formation d'ettringite secondaire. Pour expliquer ce phénomène, une éprouvette a été mise dans l'eau après 28 jours en sac étanche. Après 3 jours d'immersion, une analyse de la microstructure a été réalisée pour étudier la morphologie des hydrates et les comparer avec la morphologie des hydrates des éprouvettes à 28 jours avant l'essai d'immersion.

La *Figure 5.41* met en évidence l'évolution de la morphologie de l'ettringite avant et après 3 jours d'immersion.

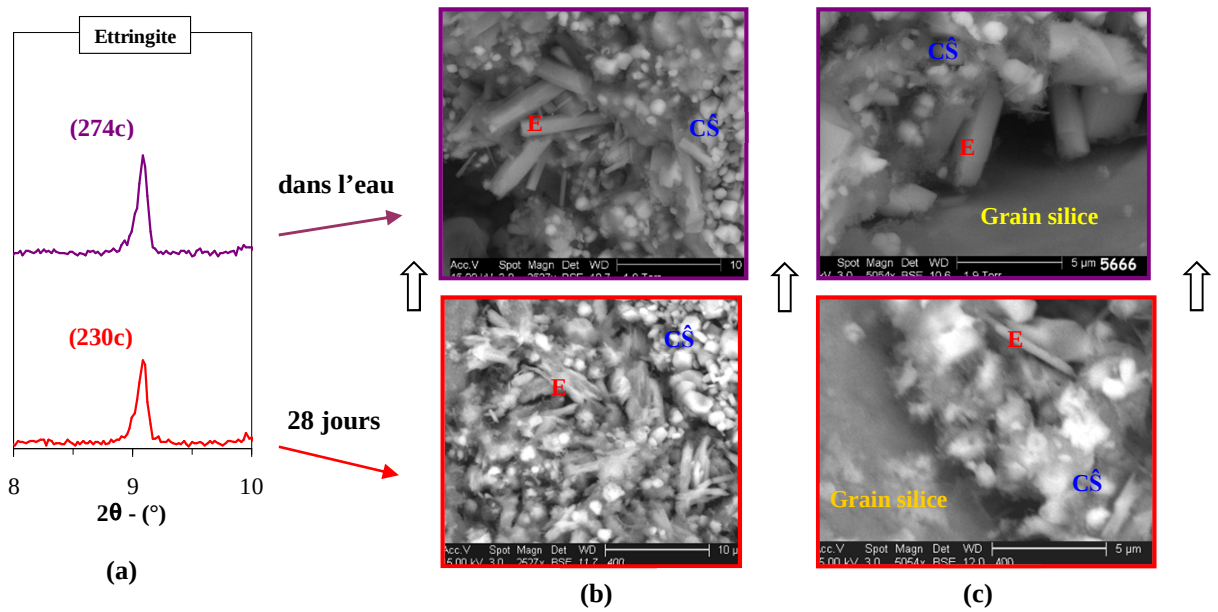


Figure 5.41. Evolution de la morphologie de l'ettringite avant et après 3 jours d'immersion

L'intensité de la raie principale en DRX caractéristique de l'ettringite 2θ = 9.1° augmente de 230 coups à 274 coups (*Figure 5.41-a*). Dans la matrice cimentaire, les petites aiguilles d'ettringite (**E**) observées à 28 jours en sac étanche sont en train de développer et grandissent après 3 jours d'immersion dans l'eau (*Figure 5.41-b*). L'accroissement des cristaux d'ettringite entraîne une microstructure plus poreuse des éprouvettes immergées et une modification de l'interface entre la matrice cimentaire et les grains de silices (*Figure 5.41-c*).

L'accélération du gonflement des éprouvettes réalisées avec le mélange [AS / TW] est due à un changement de la morphologie des cristaux de l'ettringite lorsqu'on immerge les éprouvettes dans l'eau.

5.3.2.4. Dissolution de surface

Les courbes d'évolution de l'absorption d'eau des éprouvettes réalisées avec des mélanges [sulfate de calcium / CAC] sont présentée sur la *Figure 5.42*.

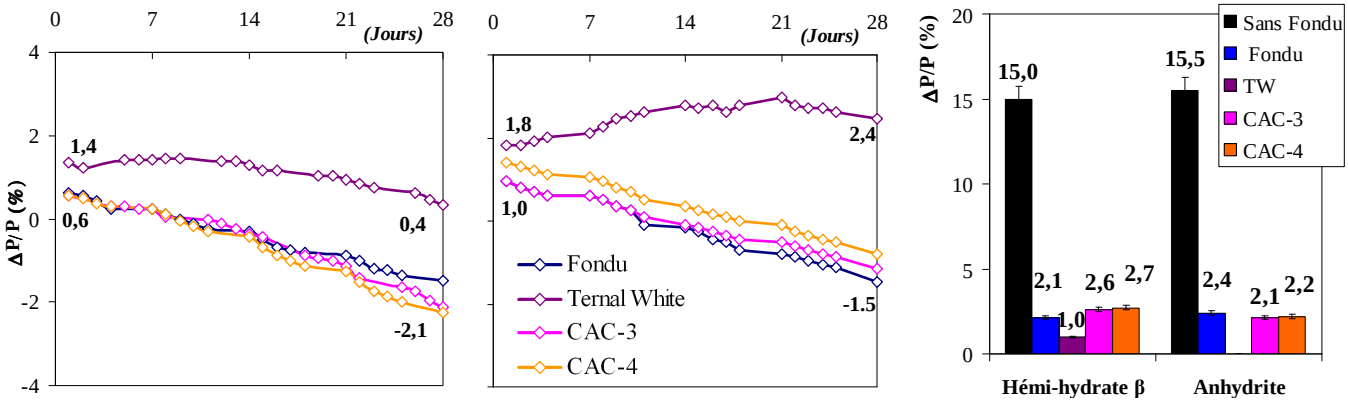
Il faut remarquer tout d'abord que l'ajout de ciment alumineux quelle que soit sa nature cristallochimique s'accompagne d'une diminution importante de la dégradation en surface des mélanges à base de sulfate de calcium que ce soit l'hémi-hydrate β ou l'anhydrite synthétique (*Figure 5.42-c*).

Comme dans le cas des mesures de variations dimensionnelles, deux comportements sont également enregistrés lorsqu'on analyse les courbes d'évolution d'absorption d'eau (*Figure 5.42-a, b*) :

- les éprouvettes réalisées avec Fondu, CAC-3 et CAC-4 se dégradent en continue pendant les 28 jours d'immersion, le taux de dégradation entre 24 heures et 28 jours est compris entre 2.1% et 2.7% ;
- avec le Ternal White, il n'y pas de perte de poids en continue des éprouvettes pendant 28 jours d'immersion. En particulier avec l'anhydrite, les éprouvettes reprennent du poids.

La dégradation en surface continue des mélanges avec Fondu, CAC-3 et CAC-4 s'explique par la dissolution des sulfates de calcium résiduels après 28 jours d'hydratation.

Avec les mélanges contenant le Ternal White, les éprouvettes continuent à absorber de l'eau. Ce problème pourrait s'expliquer par l'apparition des microfissures soit dans la matrice cimentaire soit entre la matrice et les grains de silice à cause de l'accroissement des cristaux d'ettringite sur les éprouvettes lors des essais d'immersion (*Figure 5.41*). Ces fissures favorisent la pénétration de l'eau dans les éprouvettes. La quantité d'eau pénétrée est donc plus importante que la masse des surfaces dégradées (*Figure 5.42*).



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [AS / Fondu]** **(c) – Taux de dégradation**

Figure 5.42. Absorption d'eau des mélanges [sulfate de calcium / CAC]

En conclusion, la nature minéralogique des ciments alumineux, qui s'accompagne d'un taux différent d'hydrates formés, ainsi que de la différence de distribution poreuse, n'a pas d'effet significatif sur le phénomène de dégradation de surface.

5.3.2.5. Endommagement des résistances

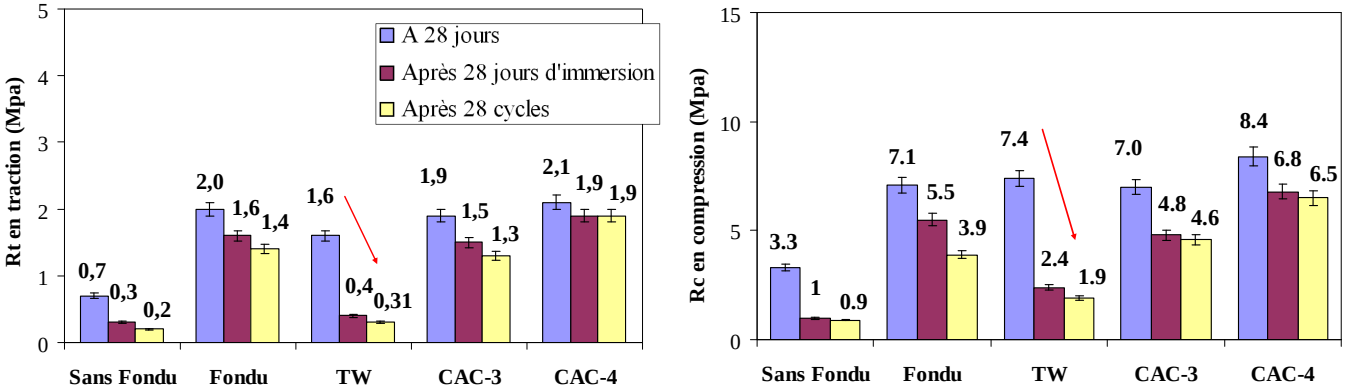
a. Vieillissement accéléré

Avec l'hémi-hydrate β, l'ajout de ciment alumineux améliore les résistances mécaniques après les essais d'immersion et des cycles d'immersion-séchage par rapport au mélange 100% plâtre β, sauf dans le cas de ciment Ternal White (*Figure 5.43*).

Cependant, si on compare les différents ciments alumineux, on observe une chute plus importante des résistances en traction par flexion et en compression avec les mélanges [sulfate de calcium / Ternal White] quelle que soit la nature du sulfate de calcium (*Figure 5.43 et 5.44*).

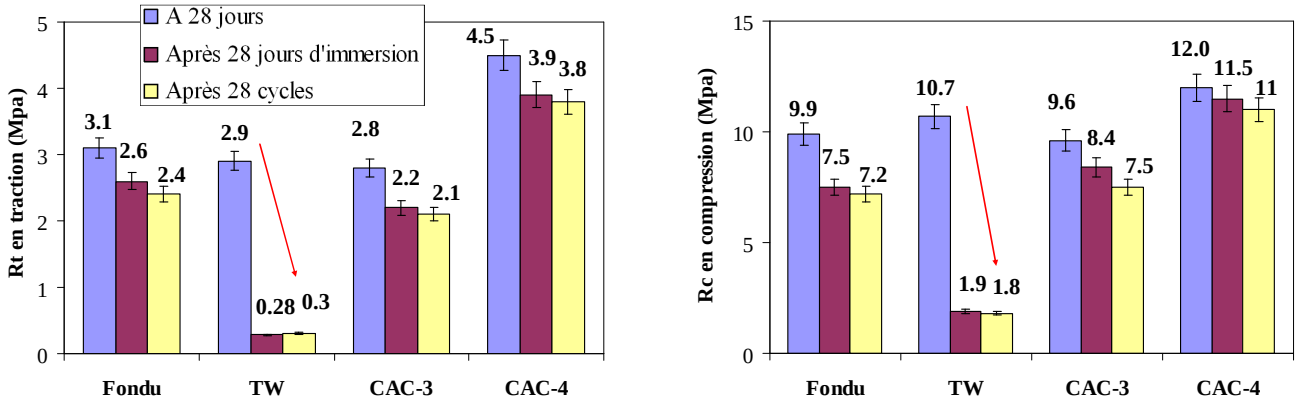
La chute des résistances s'explique par le fort gonflement enregistré sur les éprouvettes après 28 jours d'immersion dans l'eau : 10900 µm/m avec l'hémi-hydrate β et > 20.000 µm/m avec l'anhydrite synthétique. L'immersion dans l'eau provoque une modification de l'interface de la matrice ciment et les grains de silice, avec pour conséquence une microfissuration des éprouvettes (*paragraphe 5.3.3.3-c-2*).

Les *Figure 5.43* et *5.44* présentent les caractéristiques mécaniques après 28 jours d'immersion et après 28 cycles d'immersion-séchage.



(a) – Résistance en traction / flexion **(b) – Résistance en compression**

Figure 5.43. Résistances des mélanges [HH-β / CAC] après vieillissement accéléré



(a) – Résistance en traction **(b) – Résistance en compression**

Figure 5.44. Résistances des mélanges [AS / CAC] après vieillissement accéléré

Avec CAC-4, on enregistre la plus faible chute des résistances après 28 jours d'immersion et 28 cycles d'immersion-séchage quel que soit le sulfate de calcium (*Figure 5.43 et 5.44*). Cela s'explique par le fait que le CAC-4 consomme plus de sulfate de calcium pour former plus

d'ettringite après l'hydratation par rapport aux autre ciments alumineux. Avec l'hémi-hydrate β, le taux de gypse après 28 jours d'hydratation est de 58% pour le CAC-4 et de 67%, 64% et 68% pour le Fondu, Ternal White et CAC-3 respectivement. Avec l'anhydrite synthétique, le taux d'anhydrite non hydratée est de 45% pour le CAC-4 et de 54%, 51% et 54% pour le Fondu, Ternal White et CAC-3 (*Tableau 5.3*).

Les mélanges contenant le ciment Fondu et le CAC-3 ont les mêmes comportements après les essais de vieillissement accéléré car ces deux ciments contiennent majoritairement de l'aluminate monocalcique. La présence de $C_{12}A_7$ dans le Fondu ne semble pas avoir d'impact sur le niveau des résistances mécaniques avec immersion ou après les cycles d'immersion-séchage.

Dans tous les cas de figure, on enregistre une chute de résistance. Le problème de développement de la fissuration est confirmé par une augmentation du rapport $\mathbf{R_c / R_{tf}}$. Entre 28 jours la référence et 28 jours d'immersion ou 28 cycles d'immersion, le rapport R_c/R_{tf} passe de 4 à 6 en présence de Ternal White, alors qu'avec les autres ciments alumineux, le rapport $\mathbf{R_c / R_{tf}}$ reste stable (*Figure 5.45*).

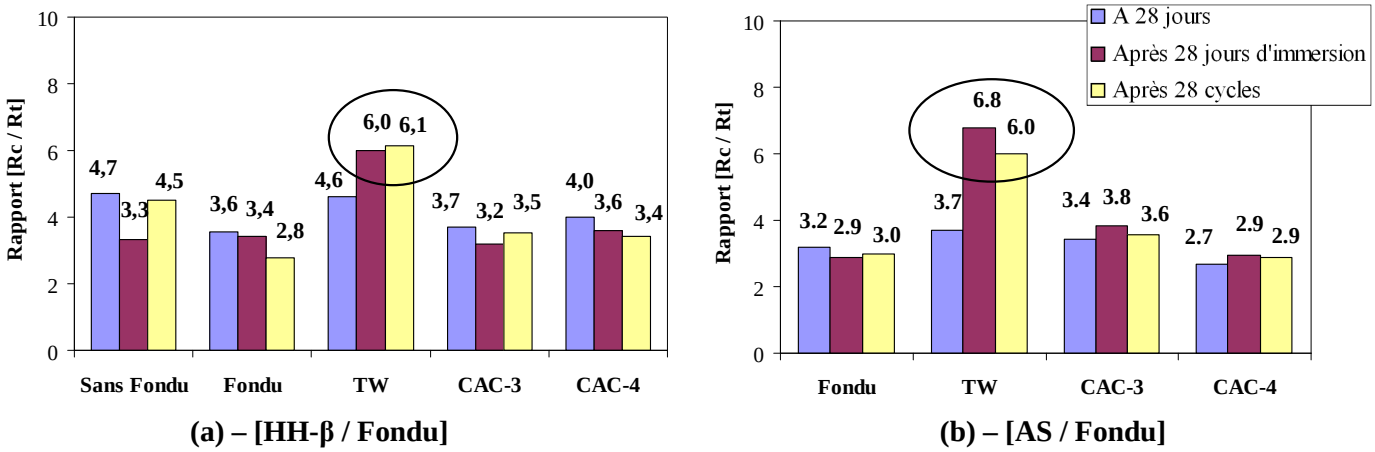


Figure 5.45. Rapport des résistances en compression et en traction Rc / Rt

b. Vieillissement naturel

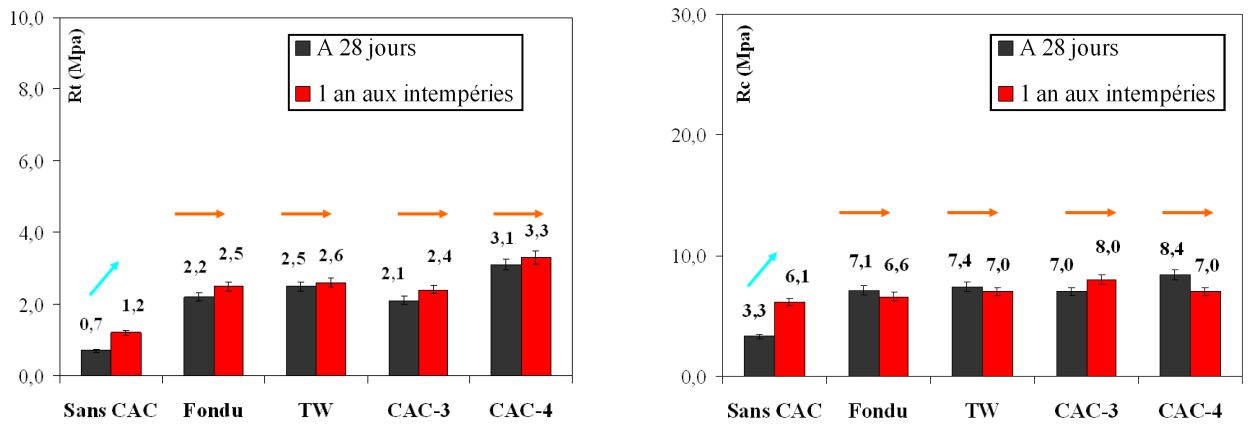
L'évolution des résistances en compression, présentée sur la *Figure 5.46*, montre deux comportements différents entre les mélanges d'hémi-hydrate β et d'anhydrite.

Liants [hémi-hydrate β / CAC]

Avec les mélanges à base de l'hémi-hydrate β, les résistances mécaniques sont stables après 1 an de vieillissement aux intempéries quelle que soit la nature minéralogique des ciments alumineux (*Figure 5.46*). Aucune chute de résistance n'a pas été enregistrée. Cela signifie que la carbonatation n'a pas d'effet sur les mélanges à base d'hémi-hydrate β.

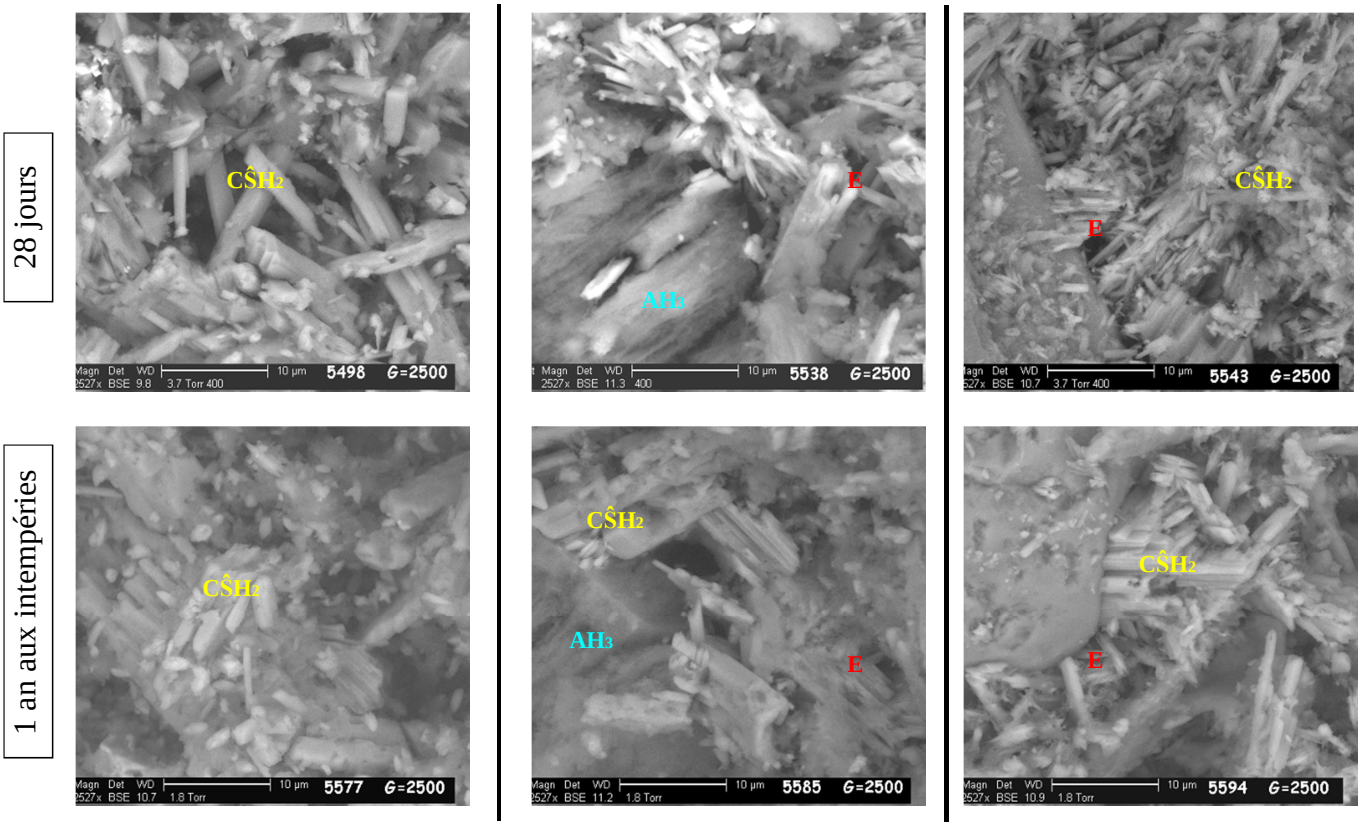
Ces résultats s'expliquent par des microstructures similaires à 28 jours et 1 an aux intempéries des mélanges [hémi-hydrate β / CAC] que ce soit avec le Fondu, le Ternal White ou le CAC-4 (*Figure 5.47*).

La *Figure 5.48* met en évidence l'apport de ciment alumineux à améliorer la résistance à l'eau de l'hémi-hydrate β. Après 1 an de conservation aux intempéries, la surface de l'éprouvette fabriquée avec le plâtre seul est très dégradée tandis que celle des éprouvettes fabriquées avec les mélanges contenant du ciment alumineux est très nette.



(a) – Résistance en traction / flexion **(b) – Résistance en compression**

Figure 5.46. Résistances mécanique des mortiers [HH- β / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries



(a) – [HH-β / Fondu] **(b) – [HH-β / TW]** **(c) – [HH-β / CAC-4]**

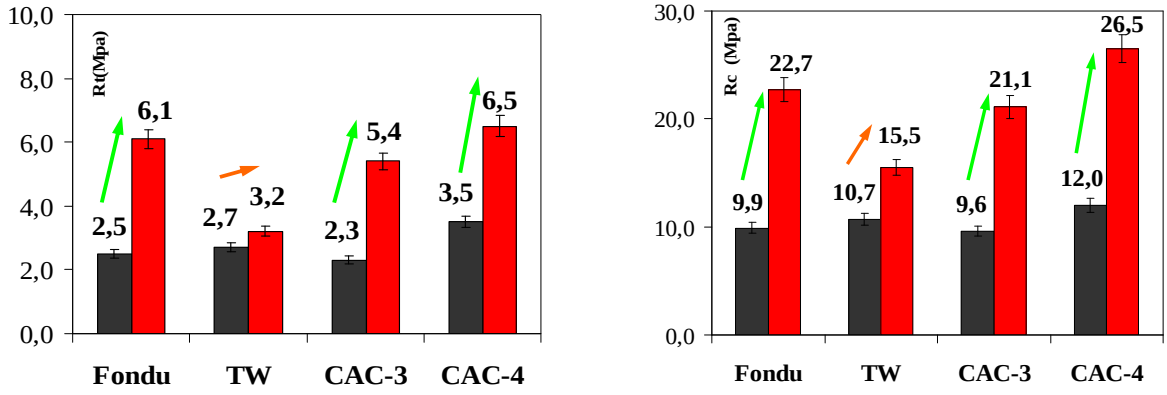
Figure 5.47. Observation au MEB des mortiers [HH-β / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries

(a) – 100%HH-β **(b) –Fondu** **(c) – TW** **(d) – CAC-3** **(e) – CAC-4**

Figure 5.48. Etat de surface des mortiers [HH-β / CAC] après 1 an aux intempéries

Liants [anhydrite synthétique / CAC]

Avec l'anhydrite synthétique, les résistances mécaniques augmentent. Avec le ciment Fondu, le CAC-3 et le CAC-4, on enregistre une augmentation similaire des résistances. L'augmentation est moins marquée avec le mélange contenant le Ternal White (*Figure 5.49*).



(a) – Résistance en traction **(b) – Résistance en compression**

Figure 5.49. Résistances mécanique des mortiers [AS / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries

Le rapport de résistance en compression sur la résistance en traction du mélange avec Ternal White est plus important par rapport aux autres mélanges (*Figure 5.50*). Ce résultat s'explique par des fissures qui sont apparues à la surface des éprouvettes réalisées avec le mélange [anhydrite / Ternal White] après 1 an aux intempéries (*Figure 5.51*).

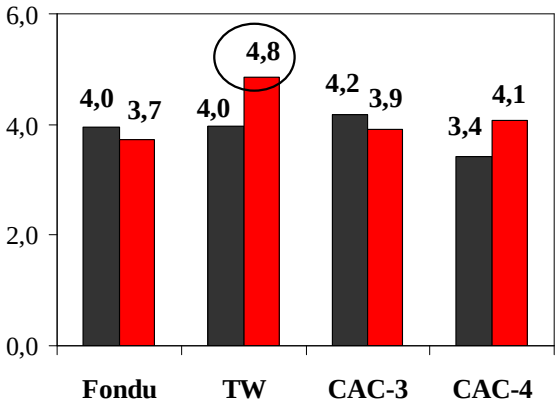
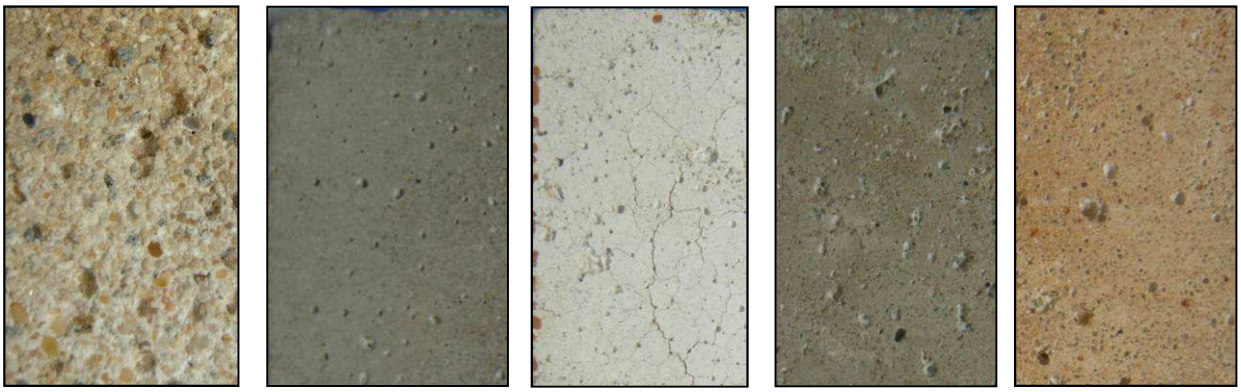


Figure 5.50. Rapport Rc / Rt des mortiers [AS / CAC]

Il faut remarquer également que, comme dans le cas de l'hémi-hydrate β, l'ajout de ciment alumineux dans les mélanges à base d'anhydrite améliore considérablement l'état de surface des éprouvettes après 1 an conservées aux intempéries (*Figure 5.51*).

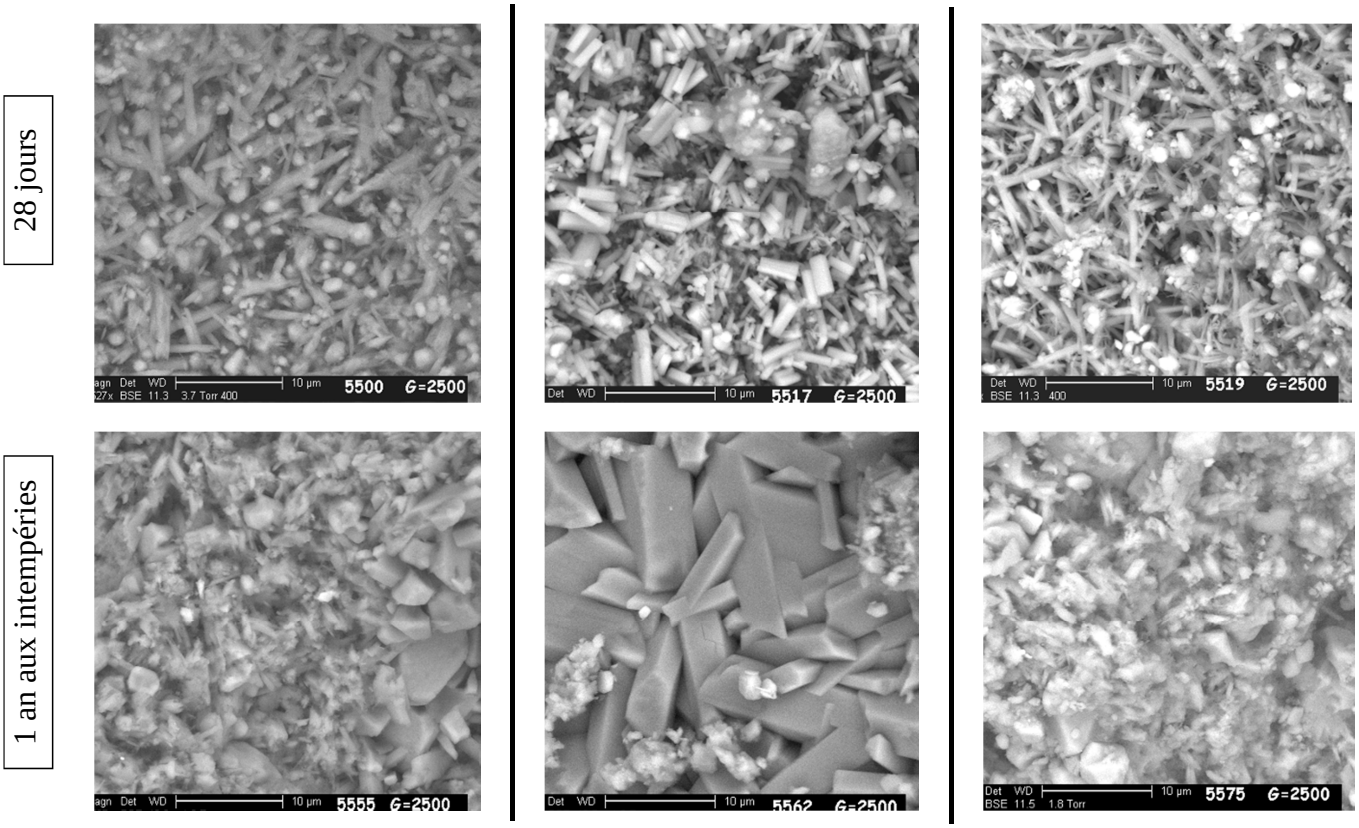


(a) – 100%AS **(b) – Fondu** **(c) – TW** **(d) – CAC-3** **(e) – CAC-4**

Figure 5.51. Etat de surface des mortiers [AS / CAC] après 1 an aux intempéries

Les observations au MEB des mortiers [anhydrite synthétique / CAC] après 28 jours d'hydratation et ensuite 1 an de conservation aux intempéries peuvent expliquer les fissures à la surface des éprouvettes contenant du ciment Ternal White après 1 an aux intempéries (*Figure 5.52*).

A 28 jours, avec le Fondu et CAC-4, on observe de cristaux d'ettringite avec de petites aiguilles, par contre avec le Ternal White, l'ettringite est sous forme de bâtonnet. Après 1 an aux intempéries, ces bâtonnets d'ettringite se carbonate pour former les cristaux de gypse très volumiques ce qui cause le gonflement ainsi que la fissuration des éprouvettes.



(a) – [AS/Fondu] **(b) – [AS/TW]** **(c) – [AS/CAC-4]**

Figure 5.52. Observation au MEB des mortiers [AS / CAC] à 28 jours et 1 an aux intempéries

5.4. Conclusion

Au terme des études des mélanges [sulfates de calcium / ciment alumineux], il apparaît que le remplacement de ciment Fondu par d'autre type de ciment alumineux permet également de diminuer la sensibilité à l'eau des liants quelle que soit la nature de sulfate de calcium.

La finesse du ciment Fondu semble n'avoir aucune d'influence sur les caractéristiques mécaniques des mélanges [sulfate de calcium / Fondu] ni sur leur comportement dans l'eau et leur durabilité.

Concernant la nature des phases cristallochimiques des ciments alumineux, les analyses de la microstructure à 28 jours d'hydratation confirment les équations d'hydratation théoriques :

- le CAC-4 dont l'élément principal est la mayenite $C_{12}A_7$ mobilise le plus de sulfate de calcium et forme le plus d'ettringite

- les mélanges avec Ternal White, constitué de CA_2 et de CA conduisent à la formation la plus importante en hydroxyde d'aluminium AH_3.

- les mélanges avec le ciment Fondu (CA + $C_{12}A_7$) et CAC-3 (CA) ont un comportement intermédiaire entre le CAC-4 et le Ternal White.

La minéralogie du ciment alumineux au dosage employé (20%) semble n'avoir pas d'influences sur la porosité totale à 28 jours et la dégradation par dissolution de surface dans l'eau. Elle a par contre des influences sur la résistance mécanique, la distribution poreuse, la connectivité des pores, la variation dimensionnelle et l'endommagement des résistances après des essais de vieillissement accéléré et vieillissement naturel.

Quelle que soit la nature du sulfate de calcium, les mélanges contenant le CAC-4, dont la phase cristallochimique principale est $C_{12}A_7$, conduisent aux résistances mécaniques les plus élevées ce qui peut s'expliquer par la formation la plus importante de l'ettringite comparativement aux autres mélanges.

Concernant la distribution poreuse et la connectivité des pores, les mélanges contenant de Ternal White ont la plus forte microporosité et par conséquence les pores sont moins connectés. En revanche, les mélanges [sulfate de calcium / CAC-4] ont la plus faible microporosité et les pores sont plus connectés. Un comportement intermédiaire est enregistré avec le Fondu et le CAC-3. La différence de la distribution poreuse des mélanges [sulfate de calcium / CAC] s'explique par la quantité différente de l'hydroxyde d'aluminium AH_3 formée après l'hydratation.

Concernant les variations dimensionnelles, deux comportements différents ont été enregistrés :

- avec Fondu, CAC-3 et CAC-4, une stabilisation du gonflement dès 4 jours de conservation en sac étanche. L'immersion des éprouvettes ne provoque pas de gonflement supplémentaire dans l'eau

- avec le Ternal White, une augmentation continue du gonflement pendant les 28 jours de conservation en sac étanche. Le phénomène de gonflement s'accélère quand on immerge les éprouvettes dans l'eau.

L'augmentation continue du gonflement entre 4 jours et 28 jours des mélanges [sulfate de calcium / Ternal White] peut s'expliquer par l'hydratation incomplète de la grossite (CA_2) au 4ème jour d'hydratation. L'accélération de gonflement des éprouvettes dans l'eau est expliquée par le changement de la morphologie de l'ettringite : l'accroissement des cristaux d'ettringite lorsqu'on immerge les éprouvettes et la modification des interfaces matrice - granulats.

Concernant la dégradation de la résistance après l'immersion et les cycles d'immersion-séchage, le plus faible endommagement est mesuré avec les mélanges CAC-4 grâce à une consommation plus importante des sulfates de calcium. La chute la plus importante des résistances mécaniques est enregistrée sur les mélanges Ternal White ce qui s'explique par les fissurations et le fort gonflement des éprouvettes dans l'eau.

Après 1 an de vieillissement naturel aux intempéries, on enregistre une stabilité des résistances des mélanges [hémi-hydrate β / CAC]. Avec l'anhydrite synthétique, une augmentation des résistances mécaniques a été enregistrée. Ce phénomène s'explique par la transformation de l'anhydrite en gypse après 1 an de vieillissement. Cette augmentation est moins marquée avec le ciment Ternal White. Ce résultat est expliqué par la carbonatation de l'ettringite qui conduit à la formation des cristaux de gypse volumique. Cette augmentation volumique provoque du gonflement ainsi que la fissuration des éprouvettes avec pour conséquence une résistance plus faible par rapport aux résistances des mélanges contenant le Fondu, le CAC-3 ou le CAC-4.

Les mélanges [anhydrite synthétique / CAC] apparaissent plus durables par rapport aux mélanges d'hémi-hydrate β. Une augmentation des résistances après 1 an de conservation aux intempéries a été enregistrée avec les mélanges à base d'anhydrite. En plus, l'anhydrite est un activateur du laitier. On étudiera donc dans le chapitre 6 les conséquences de l'ajout de laitier dans les mélanges [anhydrite / CAC] plus particulièrement sur la résistance à l'eau et les variations dimensionnelles.

Chapitre 6. Apport du laitier sur les mélanges [Anhydrite synthétique / ciment alumineux]

6.1. Introduction

Dans le chapitre 5, un gonflement a été mis en évidence sur les éprouvettes de mortier réalisées avec les mélanges [80% sulfates de calcium / 20% ciment alumineux (CAC)], particulièrement important avec le Ternal White.

Dans ce chapitre, l'apport du laitier sur le comportement des mélanges [80% sulfate de calcium / 20% CAC] sera étudié, en particulier sur les variations dimensionnelles et sur la sensibilité à l'eau.

Le laitier a été choisi parmi des additions (cendre volante, métakaolin, fumée de silice …) parce que la réaction entre le laitier et le sulfate de calcium a été étudiée dans la littérature. Le sulfate de calcium peut être un activateur du laitier (**Kühl H.**, 1909) tandis que le laitier peut améliorer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium (**Mingjiang T. et Zhongjie Z.,** 2005 ; **Escalante-Garcia et al.**, 2006).

Dans ce chapitre, on s'intéressera plus particulièrement aux mélanges à base d'anhydrite synthétique parce que parmi des sulfates de calcium, l'anhydrite est utilisée le plus souvent pour activer les laitiers de haut fourneau. L'hémi-hydrate peut également activer le laitier (**Mehrotta V. P. et al.**, 1982 ; **Singh M. et Garg M.**, 2002) cependant il faut employer des retardateurs pour réguler la prise des mélanges.

Un remplacement de 20% d'anhydrite synthétique par du laitier a été choisi. La composition des mélanges avec laitier est donc la suivante :

[**60%** Anhydrite synthétique – **20%** Laitier – **20%** CAC].

Concernant les ciments alumineux, 3 types de CAC ont été étudiés :

- le Fondu : CA et $C_{12}A_7$
- le Ternal White : CA et CA_2
- le CAC-4 : $C_{12}A_7$

Les trois ciments alumineux ont été choisis parce que dans les mélanges [sulfate de calcium / CAC] on a vu que la microstructure des mélanges hydratés était typique de chacun des ciments. Les mélanges avec Ternal White forment le plus d'hydroxyde d'aluminium, les mélanges avec CAC-4 forment le plus d'ettringite. Les mélanges avec ciment Fondu contiennent une microstructure intermédiaire entre les microstructures obtenues avec le Ternal White et le CAC-4.

6.2. Synthèse bibliographique

Le laitier de haut-fourneau est un sous-produit de l'industrie sidérurgique issu de la fabrication de la fonte. Selon le mode de refroidissement, on obtient des natures différentes de laitier. Un refroidissement lent procure un laitier cristallisé sous forme de roche dure, anguleuse. Le laitier cristallisé n'a aucune propriété hydraulique.

Un refroidissement rapide, comme la granulation, confère au laitier des propriétés hydrauliques latentes. Ce type de laitier s'appelle alors laitier vitrifié ou laitier granulé. Dans notre étude, c'est ce deuxième type de laitier qui nous intéresse.

6.2.1. Activation des laitiers vitrifiés

Le laitier vitrifié n'a pas de propriétés hydrauliques s'il est mis en contact avec l'eau à cause de la formation d'une couche acide peu pénétrable à la surface du grain. Cette couche inhibe la pénétration de l'eau au sein du grain et empêche de ce fait la dissolution des ions et l'hydratation (**Alexandre J.,** 1988). Par contre, en présence d'eau alcalinisée, le laitier vitrifié peut faire prise (**Zeghichi L.**, 2005).

Le rôle de l'agent activant est de rendre le milieu basique, **pH supérieur ou égal à 12**, pour permettre la dissolution de la couche acide et accélérer la dissolution du laitier (aluminium, silice, calcium). La concentration de ces composants augmente dans la solution, ce qui entraîne leur précipitation et la formation d'hydrates stables. Comme ils précipitent, la diminution de la concentration autorise la dissolution d'une nouvelle quantité de constituants. Ce cycle [dissolution - augmentation de la concentration - précipitation - chute de la concentration] est répétée et conduit à la structuration de la pâte.

6.2.1.1. Activation alcaline

L'activation alcaline peut être sodique ou calcique.

<u>L'activation calcique</u> est obtenue grâce à une solution de chaux ou à un ajout de clinker Portland qui libère de la chaux en s'hydratant. La portlandite, qui n'est pas un simple activant, mais un véritable réactif, participe aux réactions d'hydratation du laitier comme l'indique l'équation 6.1 dans laquelle le laitier est représenté par la formule C_5S_3A qui reflète relativement bien la répartition courante des trois oxydes. Les hydrates formés sont le gel de C-S-H et du C_4AH_{13} :

$$C_5S_3A + 2\ CH + 14\ H \rightarrow C_4AH_{13} + 3\ C\text{-}S\text{-}H \qquad \textbf{Equation 6.1}$$

<u>L'activation sodique</u> peut être obtenue avec de la soude ou un alcalin du type ROH (où le radical R représente l'ion alcalin du métal : Na^+, K^+) ; avec des sels non silicatés obtenus à partir d'acides faibles (R_2CO_3, R_2SO_3, R_2S) ; avec du chlorure de sodium NaCl ; avec du sulfate de potassium K_2SO_4 ou du sulfate de sodium Na_2SO_4 ; avec des sels de silicates obtenus à partir d'acides faibles ($R_2O(m)SiO_2$) (**Zeghichi L.**, 2005). La soude joue un simple rôle de catalyseur dans l'activation du laitier et le sodium se retrouve sous forme de sulfate Na_2SO_4. Activé à la soude, le laitier donne un gel de C-S-H, du C_4AH_{13} et des plaquettes hexagonales de C_2ASH_8 :

$$C_5S_3A + 12\ H \xrightarrow{NaOH} \frac{1}{3}\ C_4AH_{13} + \frac{7}{3}\ C\text{-}S\text{-}H + \frac{2}{3}\ C_2ASH_8 \qquad \textbf{Equation 6.2}$$

6.2.1.2. Activation par du ciment Portland

Le ciment Portland est le moyen le plus courant pour activer le laitier granulé de haut-fourneau. Il contient deux activateurs du laitier : le gypse et la chaux, libérée par l'hydratation des silicates du clinker (**Daimon M.**, 1980). Le développement de ce liant sur le marché est dû aux nombreux avantages qu'il procure : une faible chaleur d'hydratation, une durabilité importante, une résistance aux sulfates et autres agents chimiques agressifs, une couleur claire.

Mais il existe un inconvénient majeur : une résistance au jeune âge plus faible que celle d'un ciment Portland Ordinaire.

6.2.1.3. Activation sulfatique

L'activation sulfatique du laitier vitrifié fait intervenir le sulfate de calcium comme réactif et non comme catalyseur en se combinant avec les éléments du laitier solubilisés par l'eau. Cela donne naissance à de l'ettringite, de l'hydroxyde d'aluminium et du silicate de calcium hydraté selon l'équation suivante :

$$C_5S_3A + 2C\hat{S} + \frac{76}{3}H \rightarrow 3C\text{-}S\text{-}H + \frac{2}{3}C_6A\hat{S}H_{32} + \frac{1}{3}AH_3 \qquad \textbf{Equation 6.3}$$

Cette réaction est lente. A 28 jours, les grains sont entourés d'une couche de C-S-H et d'aiguilles d'ettringite. Le gel de C-S-H formé adhère mal à la surface lisse du grain de laitier, ce qui constitue un élément défavorable au comportement du laitier activé par des sulfates de calcium (**Regourd M.**, 1980).

6.2.1.4. Activation conjointe sodo-sulfatique et calcio-sulfatique

<u>L'activation sodo-sulfatique</u> conduit à la formation plus importante d'ettringite. Il ne se forme plus d'AH_3 comme c'est le cas avec l'activation de sulfatique selon l'équation 6.4 (**Daimon M.**, 1980).

$$C_5S_3A + 4C\hat{S} + 2NaOH + 34H \rightarrow 3C\text{-}S\text{-}H + C_6A\hat{S}H_{32} + Na_2SO_4 \qquad \textbf{Equation 6.4}$$

La consommation de sulfate de calcium est deux fois plus importante en présence de soude et la quantité d'ettringite formée est de ce fait supérieure de 50%.

<u>L'activation calcio-sulfatique</u> consiste à combiner de la portlandite et du gypse. Dans la pratique, on trouve l'activation calcio-sulfatique du laitier avec les "ciments supersulfatés", autrement appelés ciment LHSR (*Low Heat Sulphate Resistant Cement*). Ce sont des liants composés de 80 à 85% de laitier granulé, de 10 à 15% de gypse, de plâtre ou d'anhydrite et de 2 à 5% de ciment Portland.

Ce type d'activation est possible dans notre étude car dans le ciment Fondu et le CAC-4, il y a de la ferrite C_4AF. En présence de sulfate de calcium, l'hydratation de la ferrite donne naissance à la portlandite. L'équation d'hydratation a été présentée dans le chapitre 5 :

$$C_4AF + 3C\hat{S}H_x + (36\text{-}3x)\,H \rightarrow C_6A\hat{S}_3H_{32} + FH_3 + CH \qquad \textbf{Equation 5.4}$$

6.2.2. Evaluation de l'hydraulicité

Pour être réactif, un laitier doit être vitreux. Sa réactivité dépend d'une part du degré de désordre du verre : plus le désordre est grand, plus l'énergie emmagasinée lors de la trempe est importante et plus la réactivité du laitier augmente.

Plusieurs auteurs ont fait des études pour évaluer la réactivité du laitier. **Freason et al.** (1986) ont évalué la teneur en verre du laitier à l'aide de la Diffraction des Rayons X. **Smolczyk**

H. G. (1980), **Péra et al.** (1999) ont utilisé la composition chimique pour évaluer la réactivité du laitier.

Dans le cadre de cette étude, on utilisera la méthode d'évaluation de la teneur en verre par analyse thermique différentielle (ATD) présentée dans la thèse de **Michel M.** en 2009.

A une température supérieure à 750°C, la cristallisation du laitier débute. Les analyses thermiques permettent de suivre la dévitrification du laitier, c'est-à-dire les transformations structurales et la formation des phases cristallines.

Dans le cas de laitier Ecocem, on observe deux pics exothermes : le premier à 850°C, le deuxième à 915°C. Ils correspondent à la croissance cristalline et dépendent de la composition chimique du verre du laitier (*Figure 6.1*).

La proportion de la phase vitreuse du laitier est évaluée à partir de l'aire ***A*** sous les deux exothermes de cristallisation du laitier. Au cours de l'hydratation, la proportion de laitier diminue : la méthode consiste à faire la différence entre la fraction de laitier anhydre avant hydratation et la fraction de laitier encore non hydraté restant à chaque échéance :

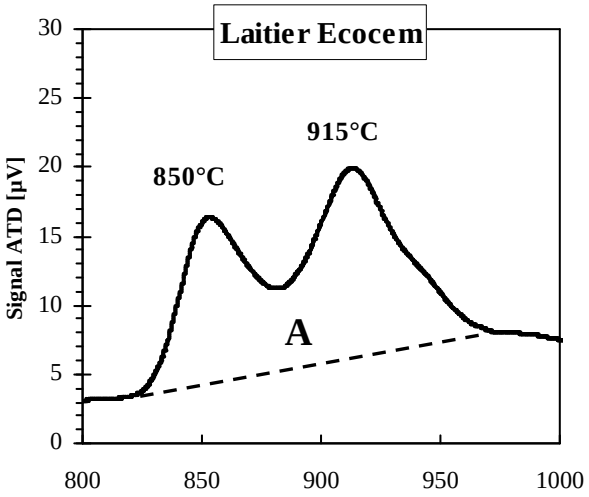


Figure 6.1. Diagramme ATD du laitier Ecocem

$$\text{Consommation de laitier : } \Delta_{Anhydre-hydrate} = \frac{A_{Anhydre} - A_{Hydrate}}{A_{Anhydre}} (\%)$$

Dans le cas présent, on cherche à voir si la nature cristallochimique du ciment alumineux a une influence sur l'activation du laitier dans les mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC].

6.2.3. Caractérisation de laitier

6.2.3.1. Caractéristiques physiques

Les paramètres physiques du laitier ECOCEM : surfaces spécifiques et diamètre moyen D_{50}, sont présentés dans le *Tableau 6.1*. Les caractéristiques physiques de l'anhydrite synthétique sont également présentées à titre de comparaison.

Tableau 6.1. Caractéristiques physiques du laitier ECOCEM et de l'anhydrite synthétique

Paramètre		Laitier	Anhydrite synthétique
Masse volumique (g/cm^3)		2.95	2.86
Surface spécifique	Blaine (cm^2/g)	4860	3240
	BET (m^2/g)	1.55	1
Diamètre moyen (µm)		16	40

La finesse du laitier est plus importante que celle de l'anhydrite synthétique. Le diamètre moyen est de 16 µm contre 40 µm pour l'anhydrite synthétique. Les surfaces spécifiques, mesurées avec le Blaine et le BET, du laitier sont aussi plus élevées que celles de l'anhydrite synthétique. S_{Blaine} : 4860 cm^2/g contre 3240 cm^2/g. S_{BET} : 1.55 m^2/g contre 1 m^2/g.

Les répartitions granulométriques du laitier et de l'anhydrite synthétique sont présentées sur la *Figure 6.2*. La répartition granulométrique du laitier se fait selon deux populations : la première, moins prononcée, comporte des grains d'un diamètre moyen d'environ 0.78µm ; la deuxième comporte des grains d'un diamètre moyen d'environ 30.5µm. Sur les courbes cumulatives, on observe qu'avec les diamètres en dessous de 10 µm, les courbes de laitier et d'anhydrite sont semblables. A partir de 10 µm, les grains de laitier sont plus petits. De plus, le laitier contient moins de grains > 100µm.

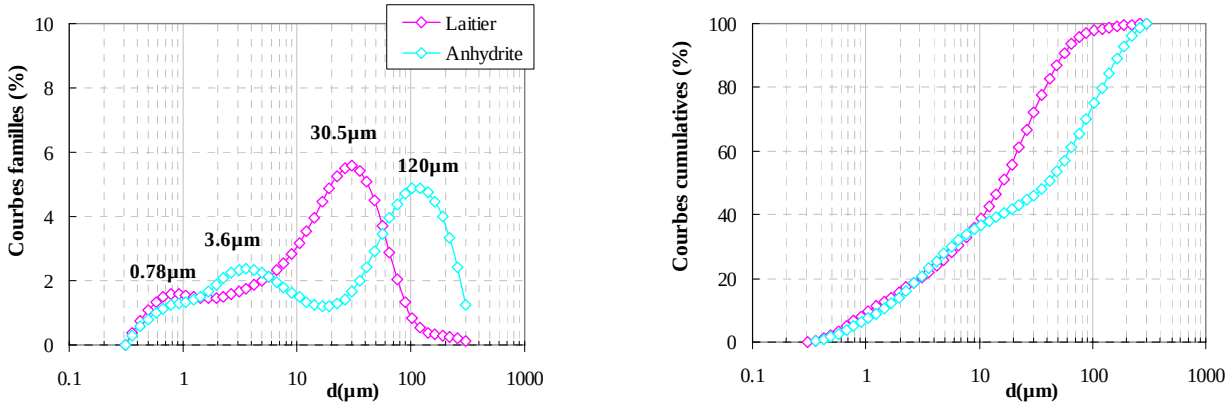


Figure 6.2. Analyse granulométrique du laitier et de l'anhydrite synthétique

6.2.3.2. Caractéristiques minéralogiques

L'analyse chimique du laitier ECOCEM, présentée dans le *Tableau 6.2*, met en évidence trois oxydes principaux du laitier : CaO (41.21%) ; SiO_2 (36.35%) et Al_2O_3 (10.38%).

Tableau 6.2. Analyse chimique du laitier

	SiO_2	**Al_2O_3**	Fe_2O_3	**CaO**	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2	MnO	P_2O_5
Laitier	**36.35**	**10.38**	0.64	**41.21**	8.32	0.34	0.20	2.23	0.50	0.25	<l.d

l.d : Limite de détermination
n.d : non dosé

Sur la diffractogramme du laitier Ecocem (*Figure 6.3*), on observe un halo pour des angles 2.θ compris entre 22°C et 38° ce qui confirme que ce laitier est vitreux.

Le spectre infrarouge du laitier met en évidence les bandes d'absorption de la liaison C-O à 1479 cm^{-1}, 955 cm^{-1}, 694 cm^{-1} et 495 cm^{-1} (*Figure 6.4*).

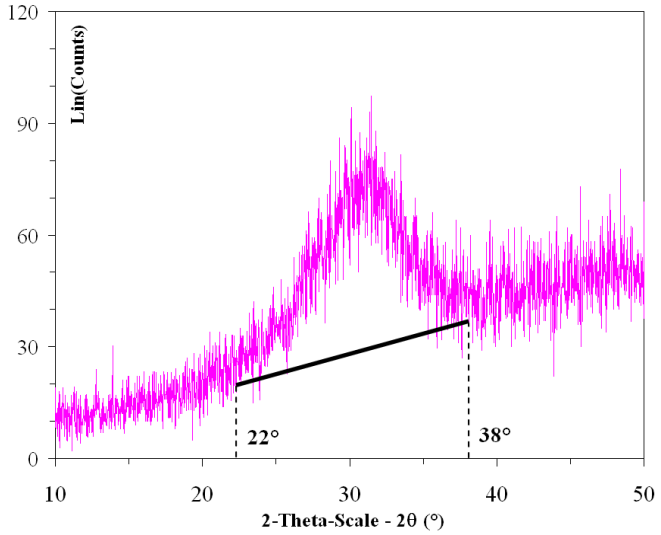


Figure 6.3. DRX du laitier Ecocem

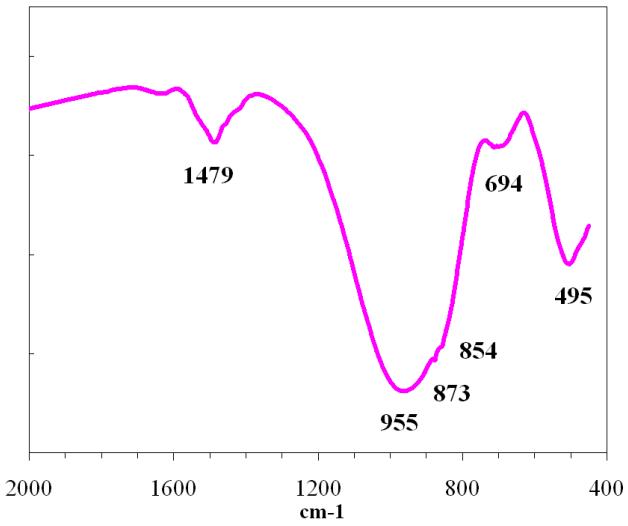


Figure 6.4. Diagramme ATD du laitier Ecocem

6.2.4. Conclusion

La synthèse bibliographique montre que le sulfate de calcium, particulièrement l'anhydrite, peut être un activateur pour le laitier. La réaction d'hydratation du laitier avec l'anhydrite peut former le C-S-H, l'ettringite et l'hydroxyde d'aluminium qui sont tous des hydrates insolubles.

Il faut également remarquer que le milieu basique avec **un pH supérieur à 12 favorise la réaction de laitier**.

L'utilisation de laitier dans les mélanges [anhydrite synthétique / CAC] semble très intéressante car l'anhydrite est un activateur de laitier. Et grâce à la réaction avec l'anhydrite, le laitier peut améliorer la résistance des mélanges à base d'anhydrite en diminuant le taux d'anhydrite dans le mélange et en formant des hydrates insolubles.

6.3. Microstructure des mélanges [anhydrite/laitier/CAC]

L'objectif de l'analyse de la microstructure des mélanges [anhydrite / laitier / ciment alumineux] est double :

- identifier si de nouveaux hydrates sont formés lorsqu'on ajoute du laitier dans les mélanges [anhydrite synthétique / CAC]

- évaluer la réactivité du laitier dans le système [anhydrite/laitier/CAC] au cours de l'hydratation

6.3.1. Influence du laitier sur la microstructure

Dans ce paragraphe, on va chercher à identifier les modifications de la microstructure des mélanges [sulfate de calcium / CAC] quand on remplace 20% d'anhydrite synthétique par du laitier. Les analyses : spectrométrie infrarouge (IR), diffraction des rayons X (DRX) et analyse thermique différentielle et thermogravimétrique (ATD-TG) ont été réalisées sur des pâtes pures hydratées après 28 jours de conservation en sac étanche.

6.3.1.1. Spectrométrie en Infrarouge

Les résultats des analyses en spectrométrie Infrarouge des mélanges [anhydrite / CAC] sans et avec laitier sont présentés sur la *Figure 6.5* pour les mélanges avec Fondu, sur la *Figure 6.6* pour les mélanges avec Ternal White et sur la *Figure 6.7* pour les mélanges avec CAC-4.

Pour tous les mélanges, les phases principales identifiées sont l'**ettringite** (bandes d'absorption à 3630, 3416 cm^{-1} de la liaison OH ; à 1118 cm^{-1} de la liaison SO_4 et à 854 cm^{-1} de la liaison Al-OH) et l'**anhydrite** résiduelle (trois bandes d'absorption à 679, 611, 594 cm^{-1} de la liaison SO_4).

Les bandes d'absorption caractéristiques du laitier à 1485 cm^{-1} et à 874 cm^{-1} sont présentées dans les mélanges contenant du laitier.

L'intensité des bandes d'absorption est différente suivante la nature de ciment alumineux. Les pics les plus marquants sont observés sur le spectre du mélange [anhydrite / laitier / Ternal White]. En revanche, avec le ciment CAC-4, on enregistre les bandes d'absorption avec les densités les plus faibles. Le ciment Fondu a un comportement intermédiaire.

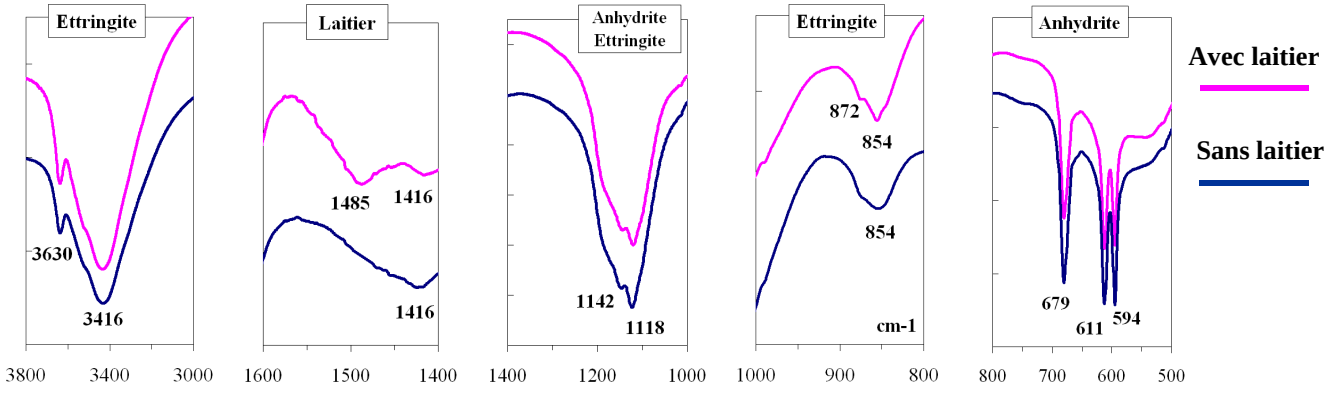


Figure 6.5. Infrarouge des mélanges [AS / Fondu] sans et avec laitier à 28 jours

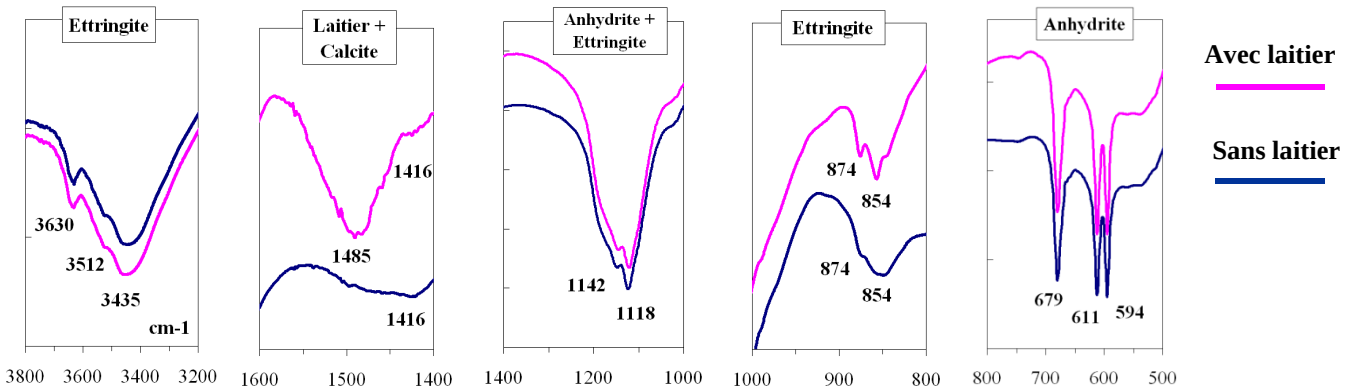


Figure 6.6. Infrarouge des mélanges [AS / TW] sans et avec laitier à 28 jours

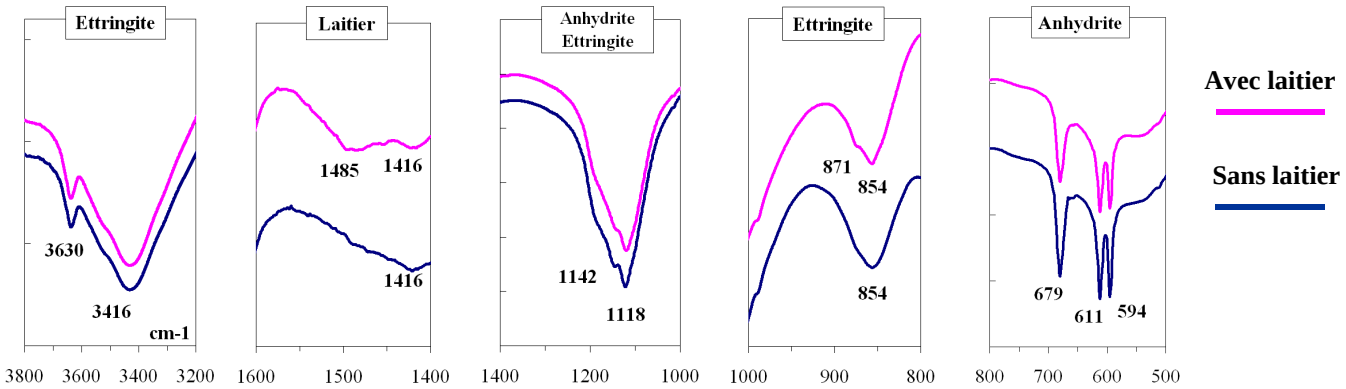
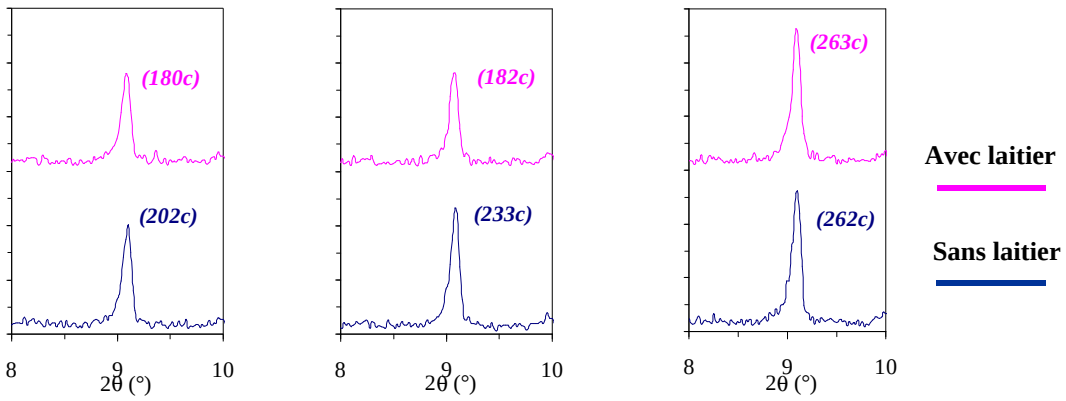


Figure 6.7. Infrarouge des mélanges [AS / CAC-4] sans et avec laitier à 28 jours

6.3.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier mettent en évidence la présence de l'ettringite comme produits d'hydratation dont raie principale se situe à 2θ = 9.1° (*Figure 6.8*).

En comparant les mélanges sans laitier et avec laitier, on observe qu'avec CAC-4, les mélanges sans et avec laitier forment la même quantité d'ettringite (environ 262 coups) (*Figure 6.8-c*). Avec le Ternal White, l'intensité de la raie principale de l'ettringite diminue très fortement à 233 coups à 182 coups (*Figure 6.8-b*). Avec le Fondu, elle diminue de 202 coups à 180 coups (*Figure 6.8-a*).

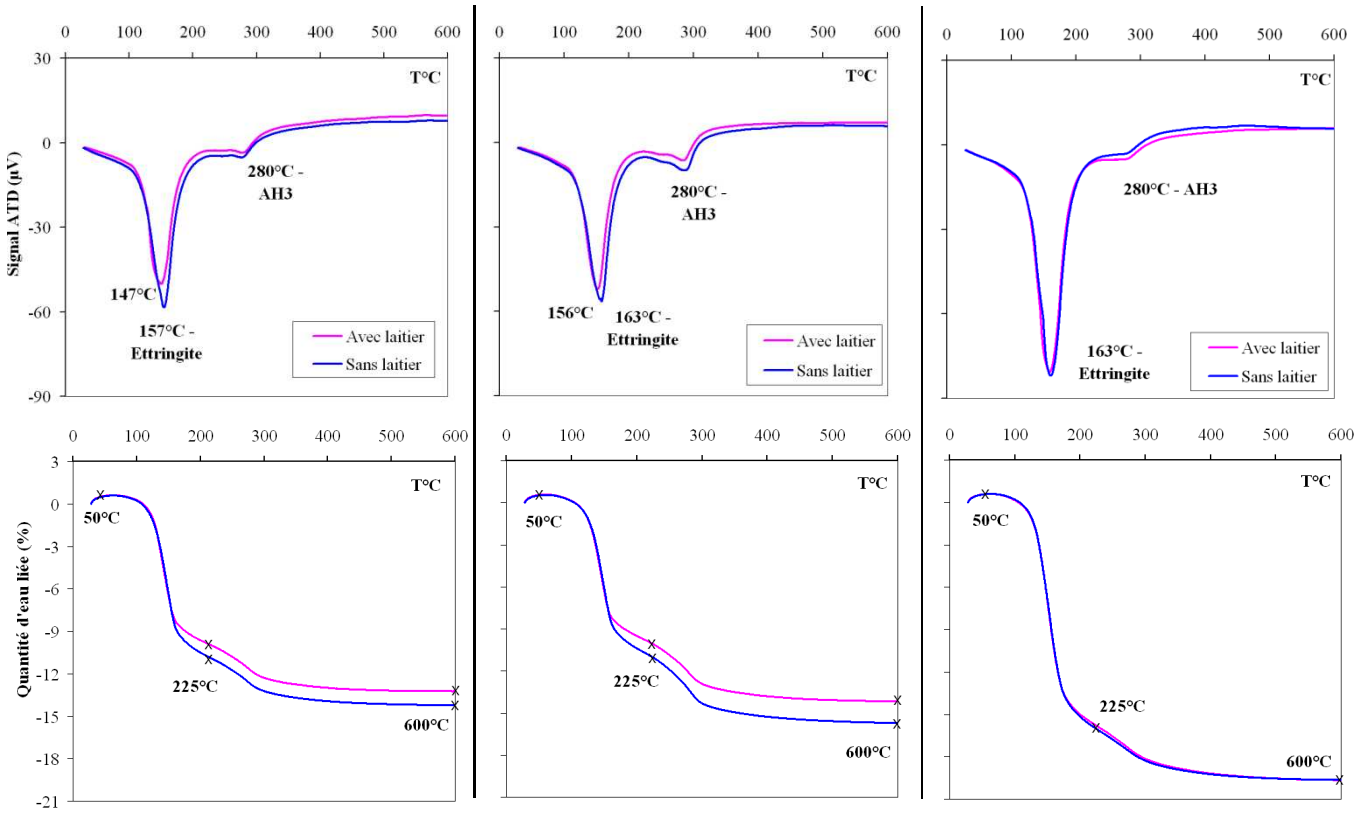


(a) – Fondu **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-4**

Figure 6.8. DRX des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier à 28 jours

6.3.1.3. Analyse thermique différentielle – thermogravimétrique (ATD-TG)

Les courbes d'ATD mettent en évidence que les hydrates formés après l'hydratation des mélanges [anhydrite / CAC] que ce soit avec ou sans laitier sont l'ettringite $C_6A\hat{S}_3H_{32}$ et l'hydroxyde d'aluminium AH_3 dont les températures de déshydratation sont à 160°C et 280°C respectivement (*Figure 6.9*).



(a) – [AS / Fondu] **(b) – [AS / TW]** **(c) – [AS / CAC-4]**

Figure 6.9. ATD - TG des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier à 28 jours

Tableau 6.3. Quantité d'eau liée des mélanges [AS / CAC] sans et avec laitier à 28 jours

CAC	Sans laitier		Avec laitier	
	50-225°C	225-400°C	50-225°C	225-400°C
Fondu	11.6	3.1	10.7	3.1
Ternal White	11.6	4.67	10.6	4.08
CAC-4	15.5	3.6	15.4	3.7

Les quantités d'eau liée des mélanges [anhydrite / CAC] avec et sans laitier sont détaillées dans le *Tableau 6.3*.

L'analyse des quantités d'eau liée, alors qu'il reste de l'anhydrite résiduelle dans tous les mélanges hydratés, met en évidence :

- entre 50°C et 225°C :
  - avec Fondu et Ternal White, la quantité d'eau liée des mélanges avec laitier est plus faible que dans les mélanges sans laitier
  - une quantité d'eau liée équivalente avec le CAC-4 qui contient la mayenite.

- entre 225°C et 600°C :
    - une quantité d'eau liée équivalente avec et sans laitier pour les mélanges contenant le Fondu et le CAC-4
    - une quantité d'eau liée plus faible en présence de laitier avec le TW.

6.3.2. Evaluation de l'hydraulicité du laitier

6.3.2.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

Les courbes de l'analyse thermique différentielle des mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC] sont présentées sur *Figure 6.10*.

Les deux pics exothermiques à 860°C et 910°C mettent en évidence la présence du laitier résiduel dans les mélanges hydratés.

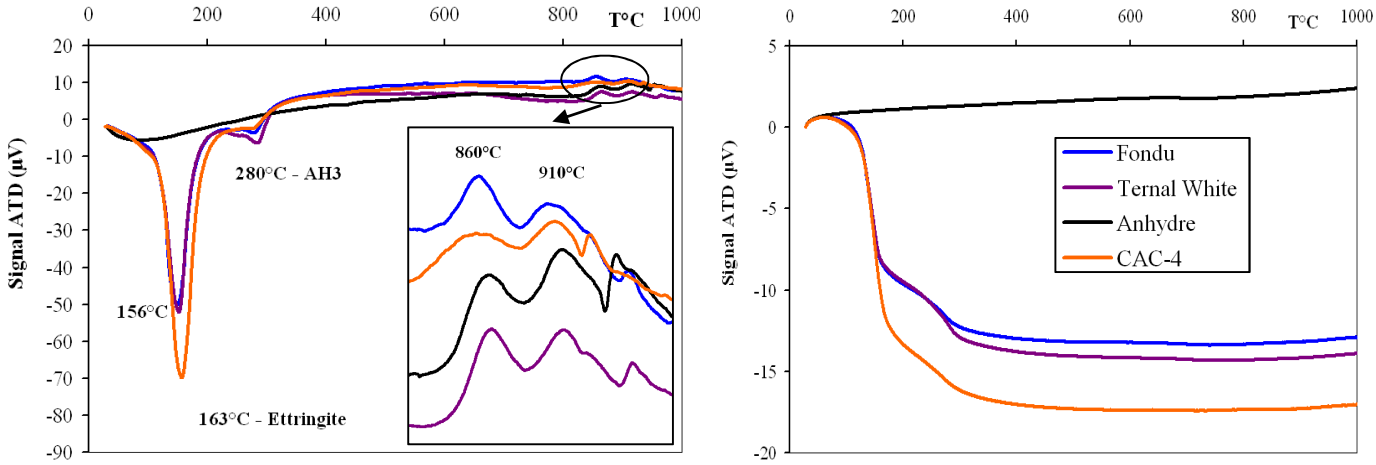


Figure 6.10. ATD – TG des mélanges [Anhydrite synthétique / Laitier / CAC]

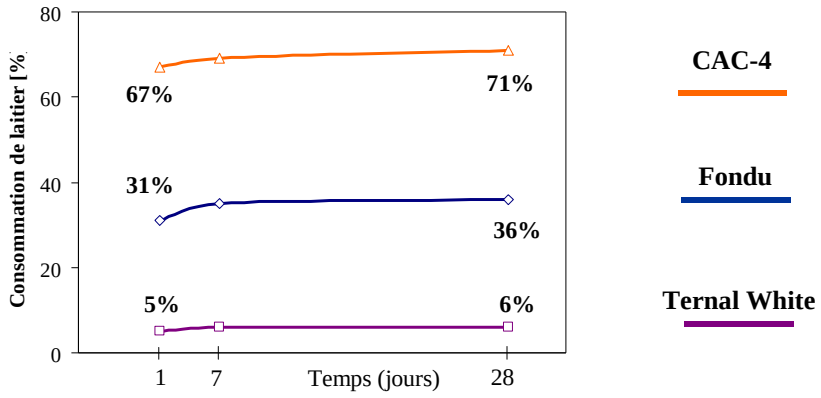


Figure 6.11. Consommation de laitier en fonction de temps des mélanges [AS / Laitier / CAC]

La *Figure 6.11* qui présente l'évolution de la consommation de laitier entre 24 heures et 28 jours pour les trois types de CACs, montre que l'activation du laitier dépend de la minéralogie des ciments alumineux.

Avec le Ternal White qui constitue du CA, du CA_2 et sans C_4AF, l'activation du laitier est faible. Le $\Delta_{Anhydre-hydrate}$ est de 6% après 28 jours d'hydratation.

Avec le CAC-4 qui contient de $C_{12}A_7$, la consommation de laitier la plus importante à 71% après 28 jours.

Avec le Fondu qui contient du CA et une faible quantité de $C_{12}A_7$, on enregistre une activation intermédiaire entre le CAC-4 et le Ternal White (36% à 28 jours).

6.3.3. Mesure de pH

Pour expliquer la différence de consommation de laitier suivant la nature du ciment alumineux, une mesure de pH a été réalisée.

Protocole de mesure du pH

Le matériel utilisé est un pHmètre « Standard pHmeter MeterLab» de chez radiometer analytical, équipé d'une sonde de pHmétrie. L'acquisition des mesures se fait manuellement toutes les 5 secondes.

La composition de la pâte pure est donnée dans le *Tableau 6.4*. Le liant est pesé et homogénéisé au préalable dans un sac thermo soudé. Tous les matériaux utilisés (liant et eau) sont à 20°C.

Tableau 6.4. Composition de pâte pure pour la mesure du pH

Constituants	Quantité [g]
Liant total	100
Anhydrite	60
Laitier	20
CAC	20
Eau	50 (E/L=0.5)

Préalablement à toute mesure, un étalonnage de la sonde est effectué avec 3 solutions tampon : pH 4, pH 7 et pH 10 en utilisant la fonction de calibration du pH-mètre (CAL). La mesure de pH sur pâte pure s'effectue suivant le protocole présenté sur le schéma de la *Figure 6.12*.

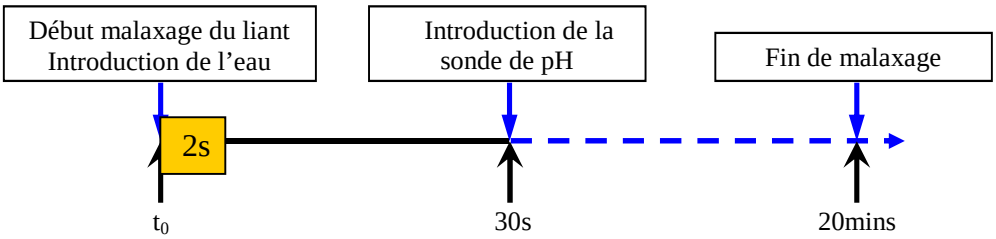


Figure 6.12. Protocole de mesure de pH sur pâte pure

Le malaxage du mélange est réalisé manuellement à l'aide d'une spatule. A t_0, l'eau est introduite rapidement. Après 30 secondes, la sonde de pH est introduite dans le mélange. La pâte est agitée pendant toute la durée de l'essai.

A la fin de chaque séance de mesure, un étalonnage de l'appareil est systématiquement réalisé pour vérifier le bon fonctionnement de la sonde.

Résultat de la mesure de pH

Les courbes d'évolution du pH montrent des différences comportements suivants les mélanges [anhydrite / laitier / CAC] (*Figure 6.13*). Le pH initial varie suivant la nature du CAC. Avec le Fondu et le CAC-4, le pH initial est de 12.3 tandis qu'avec le Ternal White, il est à 11.8.

Le pH du mélange contenant le Fondu et Ternal White diminue ensuite très rapidement pour se stabiliser à 10.5 avec le ciment Fondu et à 10.7 avec le Ternal White après 2 minutes de malaxage.

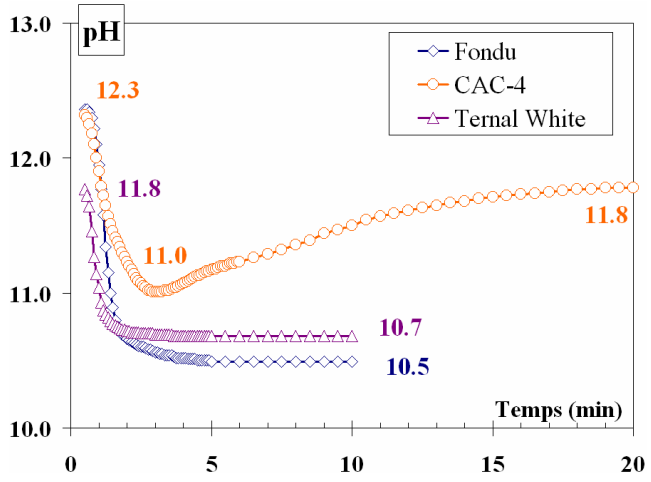
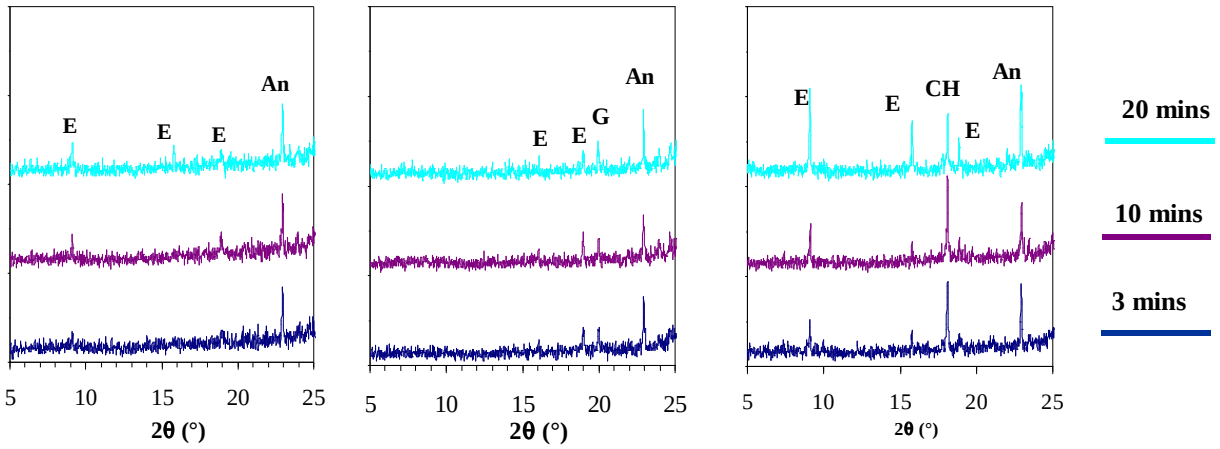


Figure 6.13. Mesure de pH des mélanges [anhydrite / laitier / CAC]

Contrairement à deux mélanges avec Fondu et Ternal White, après une période de chute, le pH du mélange [anhydrite synthétique / laitier / CAC-4] ré augmente après 3 minutes. Après 20 minutes, le pH se stabilise à 11.8. Ce milieu basique (pH ≈ 12) pourrait expliquer la consommation de laitier plus important du mélange [anhydrite synthétique / laitier / CAC-4].

Des analyses de la microstructure en DRX ont été réalisées sur les mélanges [anhydrite / laitier / CAC]. Les échéances choisies sont 3 minutes, 10 minutes et 20 minutes (*Figure 6.14*). Contrairement aux mélanges avec le ciment Fondu et le Ternal White, dans le mélange [anhydrite synthétique / laitier / CAC-4], on enregistre la présence de la chaux dont la raie principale se situe à 2θ = 18° dès la 3ème minute.



(a) – Fondu **(b) – Ternal White** **(c) – CAC-4**

Figure 6.14. DRX des mélanges [AS / laitier / CAC] à court terme

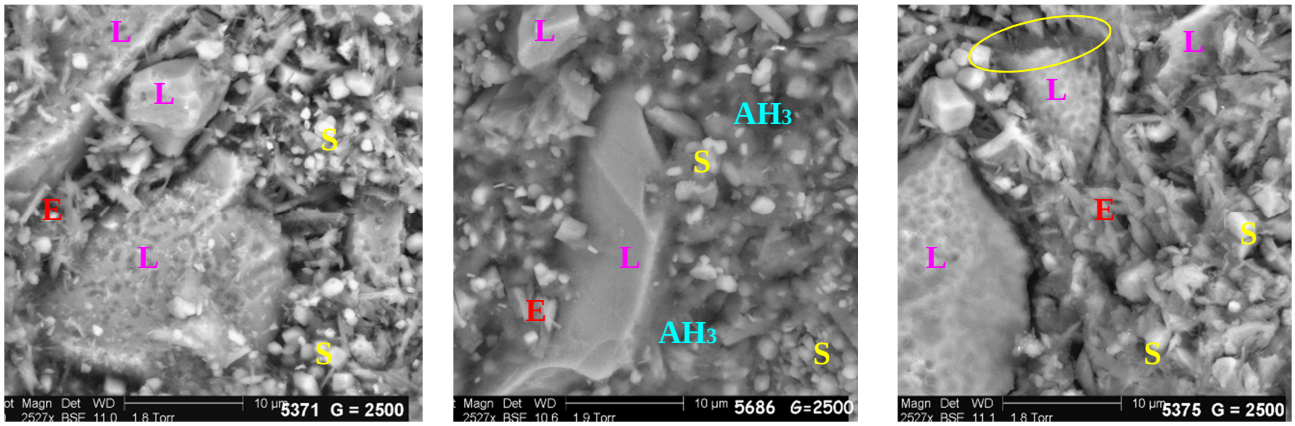
6.3.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microstructure des pâtes pures des mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC] a été observé au Microscope Electronique à Balayage (MEB) pour évaluer l'hydraulicité de laitier.

On observe la présence d'anhydrite résiduelle sous forme des cubes, des grains de laitier et des cristaux d'ettringite (*Figure 6.15*). Cependant, l'état des grains de laitier après 28 jours d'hydratation est différent suivant la nature de ciment alumineux dans les mélanges.

Avec le ciment Ternal White, la surface des grains de laitier est lisse (*Figure 6.15-b*).

Avec le Fondu et le CAC-4, les surfaces des grains de laitiers sont altérées après 28 jours d'hydratation (*Figure 6.15-b et c*).

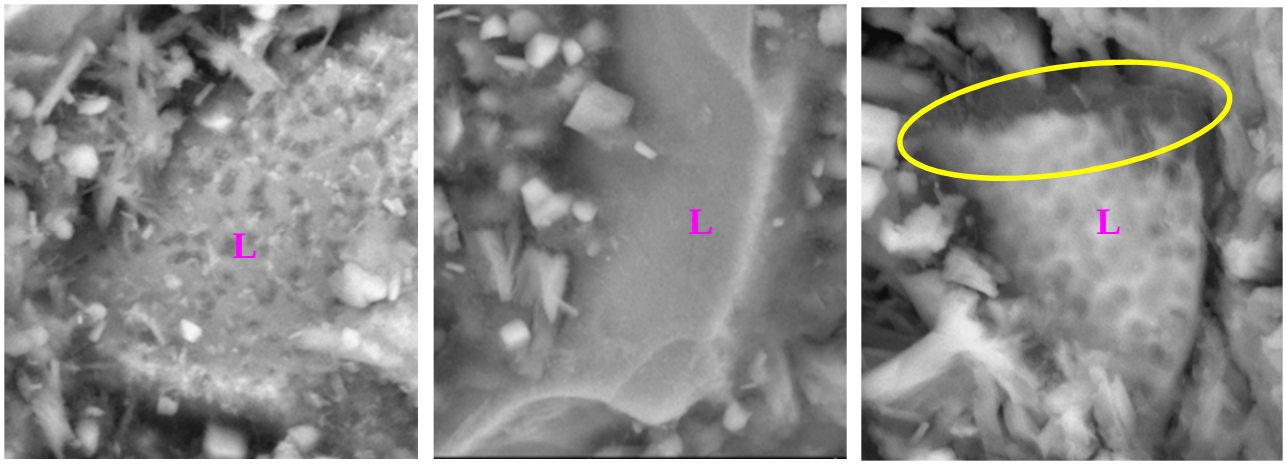


(a) – [AS / L / Fondu] **(b) – [AS / L / TW]** **(c) – [AS / L / CAC-4]**

Figure 6.15. Image de MEB des mélanges [anhydrite – laitier – CAC] à G = 2500
*(**L** : Laitier ; **S** : Sulfate de calcium ; **E** : Ettringite)*

Cependant, l'attaque de laitier est différente entre le Fondu et le CAC-4.

Avec le CAC-4, on peut voir que les bords des grains sont en train d'être consommés (*Figure 6.15-c* et *Figure 6.16-c*). L'observation au MEB confirme le résultat du calcul de la consommation de laitier effectué à partir des courbes d'ATD. L'activation de laitier dépend de la minéralogie du ciment alumineux. **Le niveau d'activation est dans l'ordre : Ternal White < Fondu < CAC-4.**



(a) – [AS / L / Fondu] **(b) – [AS / L / TW]** **(c) – [AS / L / CAC-4]**

Figure 6.16. Etat de surface des grains de laitier du mélange [anhydrite / laitier / CAC]

6.4. Influence de laitier sur les caractéristiques mécaniques à 28 jours

Les résistances en compression et en traction par flexion des mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC] sont présentées sur la *Figure 6.17*.

Le remplacement de 20% d'anhydrite synthétique par du laitier s'accompagne d'une amélioration des résistances mécaniques des mélanges [anhydrite synthétique / CAC] quelque soit la nature minéralogique du ciment alumineux. Par contre, l'accroissement des résistances diffère suivant la minéralogie du ciment alumineux.

Une augmentation de 5 MPa de la résistance en compression a été enregistrée dans les mélanges contenant le ciment Fondu et le Ternal White. Dans le mélange avec CAC-4, la résistance en compression s'accroît de 38 MPa quand 20% d'anhydrite est remplacée par 20% de laitier.

Le faible accroissement des résistances des mélanges avec Ternal White s'explique par la faible consommation de laitier, présenté sur la *Figure 6.17*. Le résultat de ciment Fondu n'est pas en concordance avec les mesures de la consommation de laitier par les courbes d'ATD ce qui peut être expliqué par le problème de l'humidité des éprouvettes.

L'augmentation des résistances mécaniques des mélanges avec le CAC-4 s'explique par l'hydratation plus élevée du laitier. La consommation de laitier, mesurée par ATD, est la plus importante (71%) ce qui confère au mélange avec CAC-4 les meilleures résistances mécaniques.

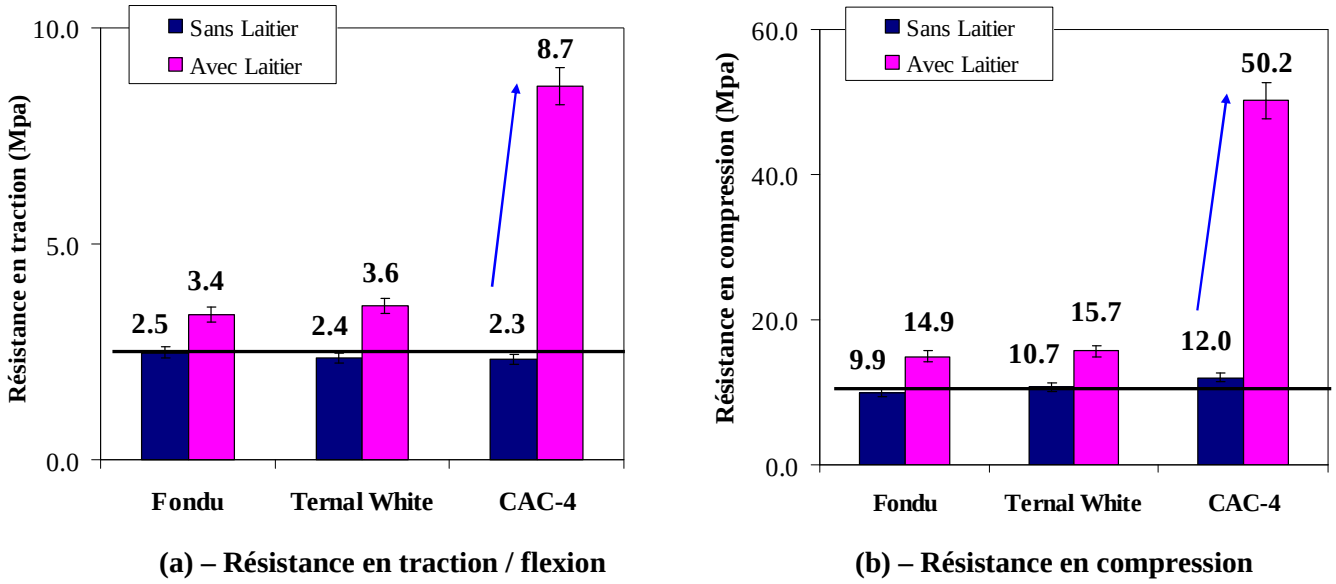


Figure 6.17. Résistance en compression des mélanges [anhydrite / CAC] sans et avec laitier

6.5. Influence de laitier à la porosité et à la distribution poreuse

6.5.1. Porosité – analyse globale

Une diminution de la porosité est enregistrée lors qu'on remplace 20% de l'anhydrite synthétique par du laitier dans les mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC] quel que soit la minéralogie du ciment alumineux (*Figure 6.18*).

La diminution de la porosité totale est sensiblement la même pour les trois type CAC, elle n'explique donc pas l'augmentation des résistances mécaniques avec le ciment CAC-4.

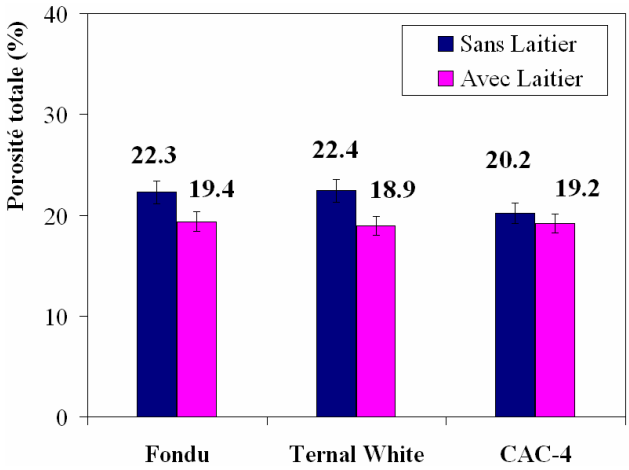


Figure 6.18. Porosité totale des mélanges [anhydrite / CAC] sans et avec laitier

6.5.2. Distribution poreuse

Les distributions poreuses des mélanges avec et sans laitier sont présentées sur la *Figure 6.19* (Fondu), la *Figure 6.20* (Ternal White), la *Figure 6.21* (CAC-4).

Globalement le laitier contribue à :

- pour les mélanges avec Fondu : diminution de la porosité totale, diminution de la mésoporosité et de la macroporosité (disparition d'une famille de pores à 1.8µm)
- pour les mélanges avec Ternal White : diminution de la porosité totale et de tous les types de pores
- pour le CAC-4 : le laitier contribue à l'apparition d'une microporosité qu'on n'enregistre pas dans le mélange sans laitier.

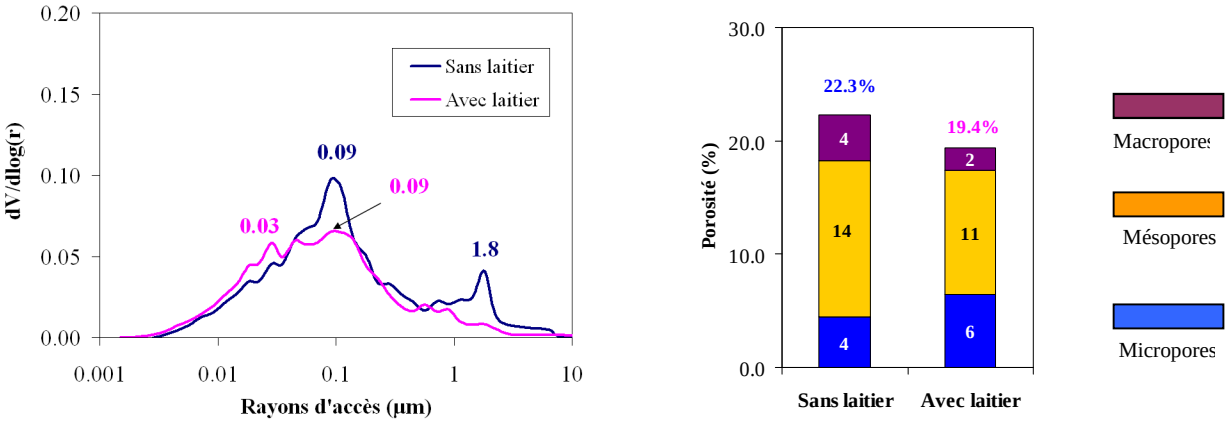


Figure 6.19. Distribution poreuse des mélanges [anhydrite / Fondu] sans et avec laitier

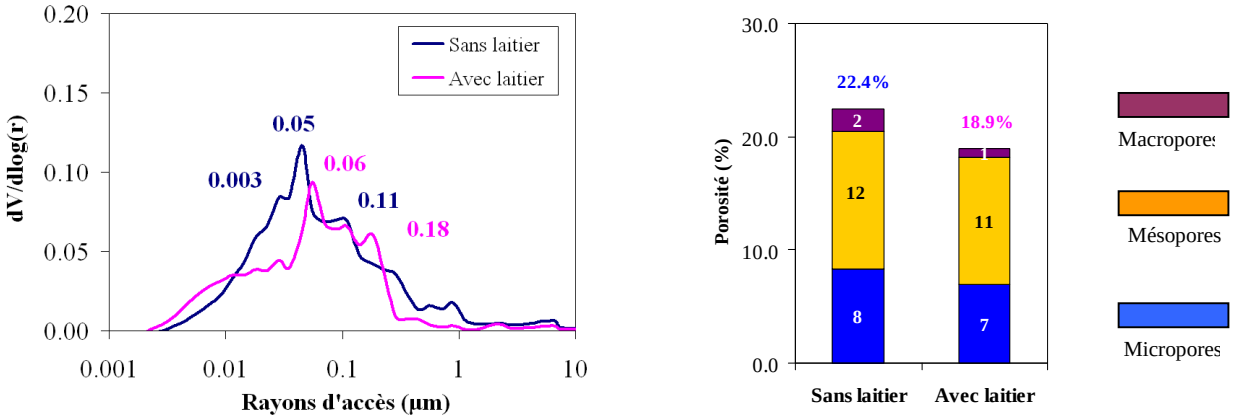


Figure 6.20. Distribution poreuse des mélanges [anhydrite / Ternal White] sans et avec laitier

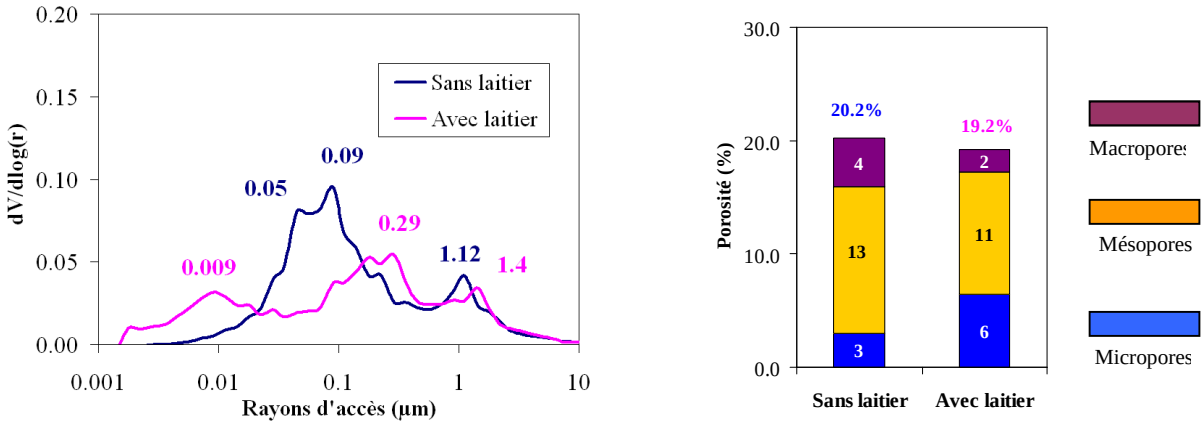


Figure 6.21. Distribution poreuse des mélanges [anhydrite / CAC-4] sans et avec laitier

6.6. Influence du laitier sur les variations dimensionnelles

Les résultats des mesures de variation dimensionnelle des mélanges [anhydrite synthétique / CAC] sans laitier et avec laitier sont présentés sur les *Figures 6.22 et 6.23*.

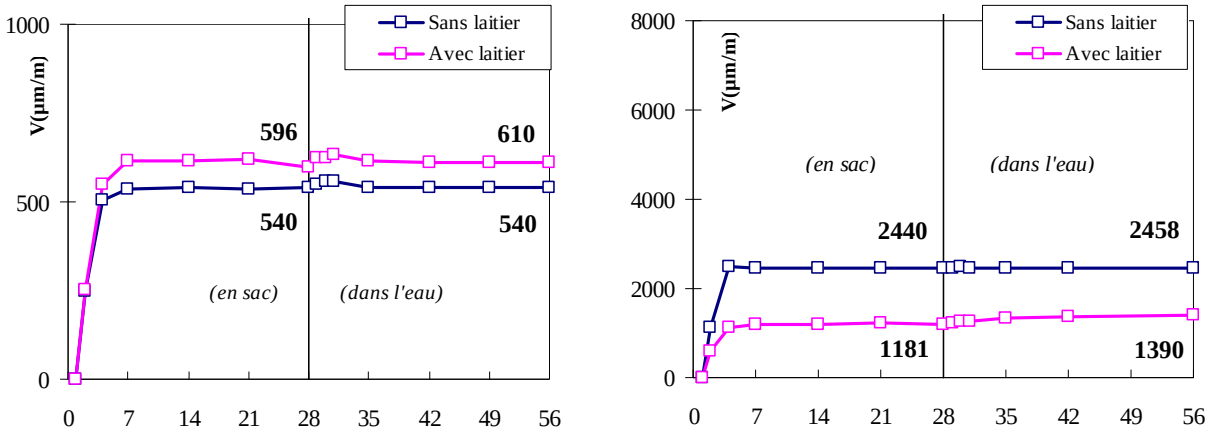
Le laitier n'a pas d'influence significative sur la variation dimensionnelle des éprouvettes fabriquées avec ciment Fondu (*Figure 6.22-a*)

Pour le mélange avec CAC-4, le remplacement de 20% d'anhydrite synthétique par du laitier contribue à diviser par deux le gonflement de la variation dimensionnelle des éprouvettes. Le gonflement mesuré après 28 jours d'immersion est de 1390 µm contre de 2500 µm pour le mélange sans laitier (*Figure 6.22-b*).

Après 4 jours d'hydratation, on enregistre une stabilisation de la variation dimensionnelle des éprouvettes réalisées avec Fondu et CAC-4 que ce soit avec ou sans laitier.

Dans le mélange [anhydrite synthétique / Ternal White], le remplacement de 20% d'anhydrite par 20% de laitier permet de stabiliser le gonflement à 550 µm à partir du 4ème jour de conservation en sac étanche. Quand les éprouvettes sont immergées dans l'eau, le gonflement augmente de 100 µm en 24 heures pour se stabiliser ensuite (*Figure 6.23*). Aucune fissure n'est observée sur les éprouvettes contenant du laitier lorsqu'on les immerge dans l'eau.

L'observation au MEB met en évidence la différence de la microstructure entre les mélanges sans laitier et avec laitier au niveau de l'interface silice - matrice cimentaire. Sur le mortier sans laitier, après 4 jours d'immersion, la photo de l'interface montre un espace entre le grain de silice et la matrice. Cet espace n'est pas observée avec le mélange [anhydrite / laitier / Ternal White] après 28 jours d'immersion.



(a) – Fondu **(b) – CAC-4**

Figure 6.22. Influence de laitier sur la variation dimensionnelle des mélanges [anhydrite / Fondu] et [anhydrite / CAC-4]

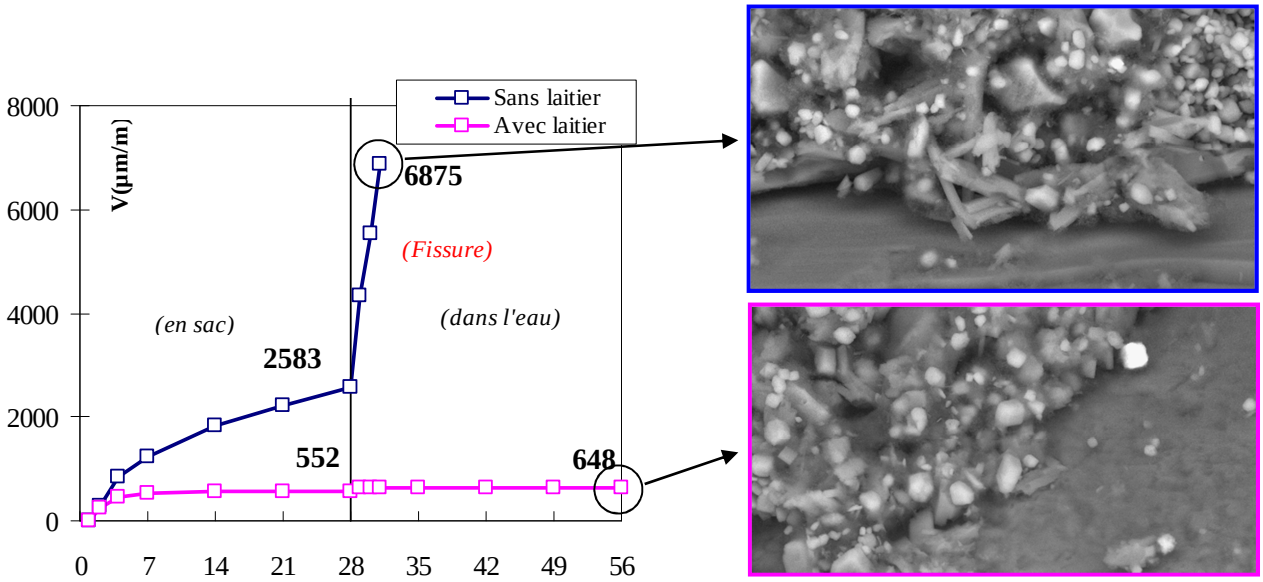


Figure 6.23. Influence de laitier sur la variation dimensionnelle des mélanges [anhydrite / TW]

6.7. Influence du laitier à la dégradation en surface

L'introduction de laitier dans les mélanges avec Fondu et avec CAC-4 diminue le taux de dégradation des éprouvettes après 28 jours d'immersion dans l'eau (*Figure 6.24*).

Avec ciment Fondu, le laitier permet de diminuer le taux de dégradation de 2% à 0.5%.

Avec CAC-4, on n'observe aucune dégradation en surface des éprouvettes fabriquées avec le mélange [anhydrite synthétique / laitier / CAC-4] dont le taux de dégradation est de 1.6%. Ces résultats s'expliquent par la diminution de taux de sulfate de calcium dans les mélanges

contenant laitier. Le remplacement d'anhydrite par du laitier augmente le taux des phases insolubles dans les matériaux et donc diminue la dégradation par dissolution d'anhydrite.

Avec Ternal White, le remplacement de 20% d'anhydrite par du laitier modifie la cinétique d'absorption d'eau des éprouvettes en immersion. Aucune fissure ni gonflement ne sont observés sur les éprouvettes fabriquées avec le mélange [anhydrite synthétique / laitier / TW] (*Figure 6.25*). Le taux de dégradation entre 24 heures et 28 jours d'immersion dans l'eau du mélange [anhydrite / laitier / Ternal White] est faible : 0.6%.

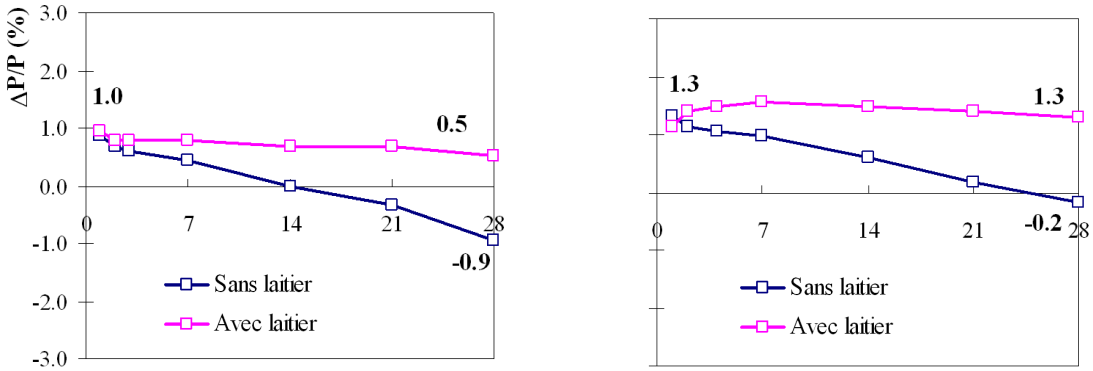


Figure 6.24. Influence de laitier sur la dégradation en surface des mélanges [anhydrite / Fondu] et [anhydrite / CAC-4]

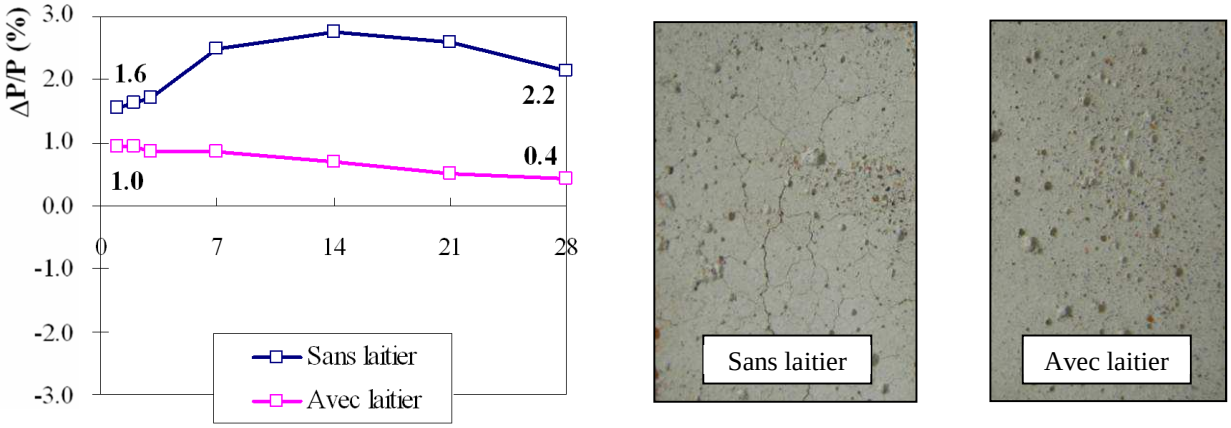


Figure 6.25. Influence de laitier sur la dégradation en surface des mélanges [anhydrite / Ternal White]

6.8. Influence de laitier à l'endommagement des résistances

On rappelle que, quel que soit le CAC utilisé dans les mélanges [anhydrite / CAC], les résistances en compression des mélanges sans laitier diminuent après 28 jours d'immersion dans l'eau. La chute de résistance la plus importante a été mesurée sur le mélange [anhydrite synthétique / Ternal White] à cause d'un gonflement important des éprouvettes et de la microfissuration.

En présence de laitier Ecocem, aucune chute de résistance n'est enregistrée quelle que soit la nature du ciment alumineux (*Figure 6.26*).

Avec le Ternal White, la résistance en compression reste stable après 28 jours d'immersion (*Figure 6.26-b*).

Avec le Fondu et le CAC-4, on enregistre une augmentation des résistances après immersion (*Figure 6.26-a et c*). Ce phénomène peut s'expliquer par la réhydratation dans l'eau de laitier.

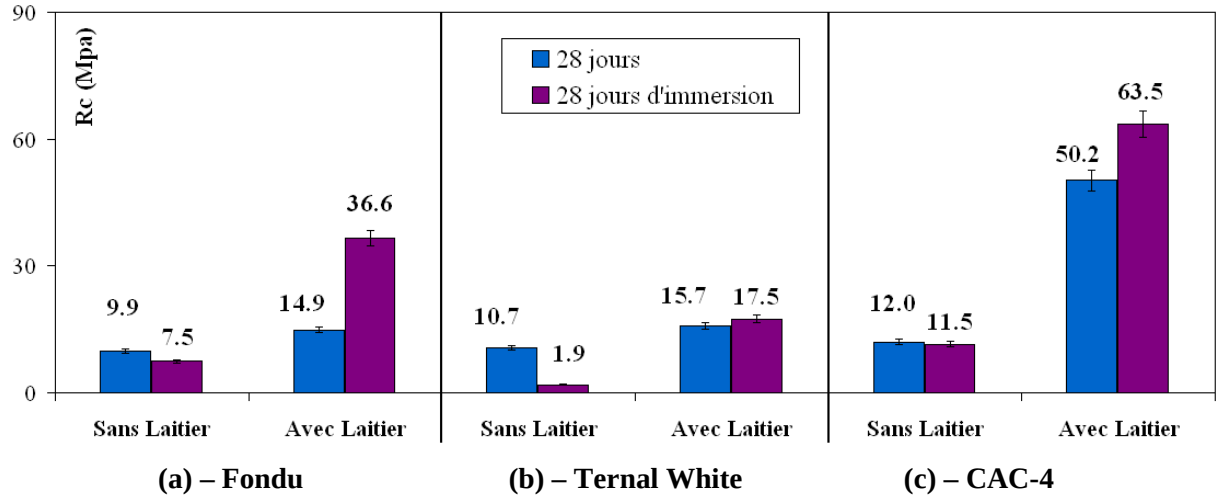


Figure 6.26. Influence de laitier sur l'endommagement des résistances des mélanges [anhydrite / laitier/ CAC]

Ces résultats sont à mettre en relation avec la consommation de laitier mesurée à l'aide de l'analyse thermique différentielle après 28 jours d'hydratation.

La résistance en compression après 28 jours d'immersion augmente linéairement avec l'augmentation de la consommation de laitier dans les mélanges [anhydrite / laitier / CAC].

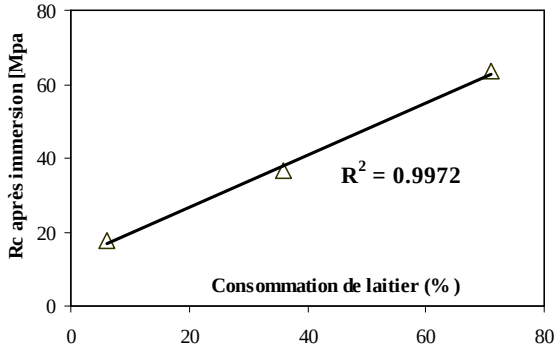


Figure 6.27. Corrélation Consommation de laitier – Résistance en compression

6.9. Conclusion

Les résultats présentés dans ce chapitre montre le potentiel offert par l'emploi de laitier dans les mélanges [anhydrite / CAC] excédentaire en anhydrite.

Le remplacement de 20% de l'anhydrite synthétique par du laitier contribue à augmenter la résistance mécanique des mélanges sans laitier et à diminuer le gonflement des éprouvettes conservées en sac étanche ainsi que dans l'eau.

Le laitier permet diminuer de moitié le gonflement du mélange [anhydrite synthétique / CAC-4]. Avec le Ternal White, il contribue à stabiliser le gonflement dès 4ème jour.

L'augmentation des résistances mécaniques la plus importante est enregistrée sur le mélange avec le CAC-4. La résistance en compression à 28 jours passe de 12MPa, pour le mélange sans laitier, à 50MPa lors d'un remplacement de 20% de l'anhydrite par du laitier. Ces

résultats s’expliquent par une consommation la plus importante de laitier du mélange avec CAC-4.

Le remplacement de l’anhydrite synthétique par du laitier s’accompagne d’une diminution de la porosité totale des mélanges. Concernant la distribution poreuse, la principale modification concerne l’apparition d’une microporosité avec le CAC-4.

La dégradation en surface des éprouvettes fabriquées avec les mélanges contenant le laitier est très faible par rapport à celles des mélanges sans laitier.

Après 28 jours d’immersion dans l’eau, on enregistre une stabilité de la résistance du mélange avec Ternal White. Les résistances des mélanges avec Fondu et CAC-4 augmentent. Ces résultats peuvent s’expliquer par la consommation de laitier au cours d’hydratation des mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC]. Après 28 jours d’hydratation, le laitier dans le mélange [anhydrite / Ternal White] n’est pas consommé tandis qu’avec Fondu et CAC-4, la consommation de laitier est de 37% et 71% respectivement.

Les résultats obtenus dans chapitre 6 offrent une réelle perspective dans le développement de liants à faible empreinte CO_2. Les mécanismes d’hydratation restent à approfondir, de même que l’action du laitier sur le gonflement.

Conclusion générale et Perspectives de recherche

Les recherches bibliographiques ont montré que la dégradation des matériaux à base de sulfate de calcium en présence d'humidité est due à une augmentation de l'épaisseur des couches des molécules d'eau entre les cristaux de gypse, ce qui cause le glissement des cristaux à la surface de clivage et donc la chute des résistances mécaniques. Elles ont mis en évidence également la capacité de diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium par des liants ettringitiques et en l'occurrence par ajout de ciment sulfoalumineux, thèse de **Kuryatnyk** (2007).

L'objectif de notre travail de recherche se situe dans la continuité des travaux de **Kuryatnyk**, en étudiant l'apport d'un liant ettringitique d'autre nature : des mélanges [sulfate de calcium / ciment alumineux], le ciment alumineux étant dosé en faible quantité dans le mélange de 5% à 30%.

Le second aspect du travail qui n'a pas été abordé dans la thèse de **Kuryatnyk** est d'avancer sur la compréhension des mécanismes qui contribuent à diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium quand on introduit une faible quantité de ciment Fondu.

Pour répondre à ces deux objectifs de la thèse, deux approches principales ont été développées :

- une caractérisation de la sensibilité à l'eau des mélanges [sulfate de calcium / CAC] par des méthodes de caractérisation macroscopique : résistances mécaniques, porosité, distribution poreuse, connectivité des pores, dégradation par dissolution, dégradation des résistances après vieillissement accéléré et vieillissement naturel
- une analyse de la microstructure avec les techniques habituelles : spectrométrie infrarouge, DRX, ATD-TG, MEB pour apporter des données sur les mécanismes d'insensibilisation.

Les résultats obtenus avec l'hémi-hydrate β confirment sa faible résistance à l'eau. Pour pouvoir utiliser ce matériau dans un milieu humide, il faut diminuer sa sensibilité à l'eau.

Le **chapitre 3** a établi que dans les liants à haute teneur en sulfate de calcium (≥ 70%), le ciment Fondu contribue, comme le clinker de ciment sulfoalumineux dans la thèse de Kuryatnyk T. en (2007), à diminuer la sensibilité à l'eau des liants quelle que soit la nature du sulfate de calcium : gypse naturel, anhydrite, hémi-hydrates α et β.

L'introduction du ciment Fondu dans les mélanges à base de sulfate de calcium s'accompagne :

- d'une diminution de la porosité totale, ce qui conduit à une augmentation des résistances mécaniques ;

- d'une réduction de la capillarité et de la connectivité des pores, ce qui contribue à réduire l'entrée de l'eau et ses mouvements dans le matériau et par conséquence, diminue la dégradation des éprouvettes au cours des essais d'immersion dans l'eau.

L'endommagement des résistances en compression après 28 jours d'immersion et 28 cycles d'immersion-séchage des mélanges contenant du Fondu est compris entre 1 et 2.5MPa.

Concernant la durabilité des mélanges [sulfates de calcium / Fondu], aucune chute de résistance n'est enregistrée sur les éprouvettes conservées dans le laboratoire à 20°C, 50% d'humidité relative. Les résultats de la résistance après 1 an de vieillissement aux intempéries montrent des comportements très différents suivant la nature du sulfate de calcium utilisé. On enregistre : une chute de résistance sur les mélanges [gypse / Fondu] ; une stabilités de résistances sur les mélanges [hémi-hydrate / Fondu] et une augmentation de la résistance sur les mélanges [anhydrite / Fondu].

Ce phénomène peut être expliqué par les différences observées sur la microstructure des mélanges [80% sulfate de calcium / 20% Fondu] :

- avec le gypse : présence de cristaux de gypse massif, pas d'hydroxyde d'aluminium AH_3 visible au MEB

- avec l'hémi-hydrate β : des cristaux de gypse enchevêtrés et collés avec le gel d'AH_3

- avec l'anhydrite synthétique : collage par les gels d'AH_3 en plus grande quantité que dans les mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] des grains d'anhydrite, la transformation d'anhydrite en gypse qui explique l'augmentation de la résistance après 1 an aux intempéries.

Le **chapitre 4** a pour but d'approfondir la connaissance des mécanismes d'insensibilisation. Les analyses de la microstructure mettent en évidence que les produits d'hydratation des mélanges [hémi-hydrate β / Fondu] sont le gypse, l'ettringite sous forme des cristaux et l'hydroxyde d'aluminium sous forme de gel. L'ajout de ciment Fondu même à un faible dosage de 5% diminue les dégradations physique et mécanique de l'hémi-hydrate β.

L'amélioration des comportements vis-à-vis de l'eau des mélanges à base d'hémi-hydrate β par ciment Fondu s'explique tout d'abord par une diminution de la teneur en gypse dans le liant hydraté. L'ajout de ciment Fondu, même avec une faible quantité, s'accompagne d'une réduction de la taille des pores et d'une diminution de la connectivité des pores. Ces modifications de la structure poreuse empêchent le phénomène de transfert de l'eau dans le matériau et par conséquente ralentissent le processus de séchage des échantillons.

La mesure du module d'élasticité après les périodes de séchage et d'immersion mettent en évidence que le ciment Fondu permet de stabiliser le module E lorsque l'on immerge dans l'eau des mélanges à haute teneur en hémi-hydrate β ce qui n'est pas le cas pour le mélange 100% de plâtre. Ce phénomène n'est pas dû à la modification de la porosité mais à la formation des hydrates insolubles : l'ettringite et l'hydroxyde d'alumine.

Dans le cas des mélanges 95/5, c'est l'hydroxyde d'aluminium AH_3 qui joue le rôle d'une colle entre les cristaux de gypse contre le glissement inter-cristaux.

Dans le cas des mélanges 80/20, l'action est double : la formation de l'ettringite qui diminue le taux de gypse soluble et la formation de l'hydroxyde d'aluminium qui enrobe les grains de sulfate de calcium et colle les cristaux de gypse.

Pour la suite de l'étude des mécanismes d'insensibilisation, on continuera les cycles de saturation-désaturation jusqu'à la dégradation totale des échantillons.

L'étude des mélanges à base de sulfate de calcium avec différents types de CAC dans le **chapitre 5** a mis en évidence que le remplacement du ciment Fondu par des ciments alumineux de nature cristallochimique différente, permet également de diminuer la sensibilité à l'eau des liants quel que soit le type de sulfate de calcium sauf le ciment Ternal White.

La finesse du ciment Fondu n'a aucune d'influence sur les caractéristiques mécaniques des mélanges sulfate de calcium/Fondu ni sur leur comportement dans l'eau et leur durabilité.

La nature des phases cristallochimiques du ciment alumineux modifie la microstructure des mélanges [sulfate de calcium / CAC] : les mélanges avec le CAC-4 dont la phase principale est la mayenite $C_{12}A_7$, forment le plus d'ettringite ; les mélanges avec Ternal White dont les phases cristallochimiques sont l'aluminate monocalcique CA et la grossite CA_2 conduisent à une formation plus importante d'hydroxyde d'aluminium AH_3. Le ciment Fondu et le CAC-3 ont une microstructure intermédiaire entre celle obtenue avec le CAC-4 et celle mesurée le Ternal White.

Au dosage employé de 20%, la minéralogie du ciment alumineux semble n'a pas d'influence sur les caractéristiques mécaniques et la porosité totale à 28 jours. Elle a par contre une influence importante sur les variations dimensionnelles et l'endommagement des résistances des mélanges [sulfate de calcium / CAC].

Concernant les variations dimensionnelles, on a enregistré deux comportements différents :

- avec le Fondu, le CAC-3 et le CAC-4, un gonflement qui se stabilise après 4 jours d'hydratation en sac étanche. L'immersion des éprouvettes après 28 jours de conservation en sac étanche ne provoque pas de phénomènes particuliers. Le gonflement reste stable.
- avec le Ternal White, le gonflement évolue continûment entre 24 heures et 28 jours de conservation en sac étanche. Le phénomène de gonflement s'accélère lorsqu'on immerge les éprouvettes dans l'eau.

Ce phénomène s'explique d'une part, par le fait que contrairement aux autre CAC, avec le Ternal White, à 4 jours, il y a encore du CA_2 non hydraté ; d'autre part, par l'évolution de la morphologie de l'ettringite au cours d'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / Ternal White] notamment après l'immersion des éprouvettes dans l'eau.

Le gonflement provoque alors de la microfissuration et une chute de résistance importante des mélanges [sulfate de calcium / Ternal White] après les essais de vieillissement accéléré. En revanche, du fait d'une consommation élevée du sulfate de calcium, le CAC-4 confère aux mélanges à base de sulfate de calcium un endommagement plus faible après 28 jours d'immersion et 28 cycles d'immersion-séchage.

La fissuration et le gonflement des mélanges avec Ternal White peuvent être évités par un ajout de laitier. Les mélanges [anhydrite synthétique / laitier / ciment alumineux], étudiés dans le **chapitre 6**, mettent en exergue un potentiel apporté par le laitier vis-à-vis de l'insensibilisation à l'eau des mélanges [anhydrite / laitier / CAC]. Le laitier contribue à améliorer le comportement des mélanges [sulfate de calcium / CAC] vis-à-vis de l'eau tels que : augmentation des résistances mécaniques, diminution de la dégradation en surface, diminution du gonflement.

Le comportement des mélanges [anhydrite / laitier / CAC] diffère suivant la nature minéralogique du ciment alumineux.

Avec le Ternal White, une faible activation du laitier est mesurée après 28 jours d'hydratation. C'est pourquoi, on enregistre un faible accroissement des résistances mécaniques à 28 jours. Le remplacement de l'anhydrite par du laitier entraîne par contre une stabilisation du gonflement dès le 4ème jour. Les résistances mécaniques des éprouvettes ne chutent pas après immersion pendant 28 jours.

Avec le CAC-4, on enregistre une forte activation du laitier : 71% à 28 jours ce qui peut probablement s'expliquer par la présence de la chaux qui entraîne un pH plus élevé mesuré sur pâte pure à 11.8. Par rapport à celui mesuré avec les autres mélanges, c'est ce milieu basique qui favorise la consommation de laitier. La forte activation du laitier s'accompagne d'une augmentation importante des résistances mécaniques, d'une diminution de gonflement ainsi qu'une diminution de la dégradation en surface par rapport au mélange [anhydrite / CAC-4] (sans laitier).

Le mélange contenant le ciment Fondu présente des comportements intermédiaires aux deux autres mélanges. Il n'a pas d'influence sur les résistances mécaniques à 28 jours ni sur le gonflement. Par contre, après 28 jours d'immersion, un accroissement des résistances est enregistré ce qui peut s'expliquer par la réhydratation de laitier.

Les résultats obtenus avec le laitier offrent des perspectives intéressantes notamment concernant le développement de liant à empreinte CO_2 réduite.

Pour la suite des études, les mécanismes d'hydratation des mélanges [sulfate de calcium / CAC / laitier] restent à approfondir. L'action du laitier sur le gonflement est aussi à étudier.

L'influence de la nature de sulfate de calcium sur l'activation du laitier est également très intéressante à étudier.

Dans le chapitre 6, les éprouvettes sont conservées en condition endogène jusqu'à 28 jours. Les conditions de conservation de dessiccation seront étudiées dans les prochaines études.

Références bibliographiques

ALEXANDRE J., SEBILEAU J. L., *Le laitier de haut-fourneau*. Edition Centre technique et de promotion des laitiers, Paris, 1988, 340 p.

AMATHIEU L., *Influence d'adjuvants organiques sur la texture cristalline du plâtre pris*. Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille, 1986.

ANDREWS H., *The effect of water contents on the strength of calcium sulphate plaster products*. J. Soc. Chem. Ind., Vol. 65, 1946.

BADENS E., *Etude de l'adsorption de l'eau sur les cristaux de gypse et de son influence sur les propriétés mécaniques du plâtre pûr et additivé*. In Génie des procédés et physico-chimie, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III: France, 1998.

BADENS E., VEELER S., BOISTELLE R., CHATAIN D., *Relation between Young's modulus of set plaster and complete wetting of grains boundaries by water*. Colloids And Surfaces, 1999, vol. 156, pp. 373-379.

BADENS E., VEELER S., BOISTELLE R., *Cristallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives.* Journal of Crystal Growth, 1999, vol. 198, pp. 704-709.

BAOHONG GUAN, QINGQING YE, ZHONGBIAO WU, WENBIN LOU, LIUCHUN YANG, *Analysis of the relationship between particle size distribution of α-calcium sulphate hemihydrate and compressive strength of set plaster-Using grey model.* Powder Technology 200, 2010, pp 136-143.

BARRIAC P., *Gonflement de prise des plâtres*. 1986, Rapport interne Lafarge.

BASTIDAS J.C., PAWLAK J.J, VENDITTI R.A., HEITMANN J.A., HUBBE M.A., KADLA J.F., *A colloidal probe microscopy study of cellulose/gypsum interactions*. Materials Characterization 59, 2008, pp. 144-150.

BENTUR A., KOVLER K., GOLDMAN A., *Gypsum of improved performance using blends with Portland cement and silica fume*. Advances in Cement Research, 1994, n°6, pp. 109-116.

BERGER S., *Etude des potentialités des ciments sulfo-alumineux bélitiques pour le conditionnement du zinc. De l'hydratation à la durabilité*. Thèse de doctorat de l'université Lille 1-Sciences et Technologies, 2009.

BONIN A., CARIOU B. *Système aluminate de calcium – gypse – chaux – eau*. **In :** Proceedings of the International Symposium of the Chemistry of Cement, 1980, Paris, France, vol. V, pp. 158 - 163.

BRANDT F., BOSBACH D., *Bassanite ($CaSO_4.0,5H_2O$) dissolution and gypsum ($CaSO_4.0,5H_2O$) precipitation in the presence of cellulose ethers*. Journal of Crystal Growth, 2001, vol. 233, pp. 837-845.

CASPAR J.-P., DANY C., AMATHIEU L., REYNAUD P., and FANTOZZI G. *Influence de la microstructure du plâtre pris sur ses propriétés mécaniques*. in *XXIème congrès Eurogypsum*. 1996. Versailles, France.

CHAPPUIS J., *A new model for better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials*. Colloids And Surfaces, 1999, vol. 156, p. 223-241.

CHUNFANG FAN et HENRY TENG H., *Surface behaviour of gypsum during dissolution*. Chemical Geologie 245, 2007, pp 242-253.

COLAK A. *Physical, mechanical, and durability properties of Gypsum-Portland cement-Natural pozzolan blends*. Can. J. Civ. Eng, 2001, vol. 28, pp. 375-382.

COLAK A. *The long-term durability performance of gypsum-Portland cement-natural pozzolan blends*. Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32, pp. 109-115.

COQUARD P., *Résistance mécanique des plâtres secs et humides*. Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille III: France, 1992.

DAIMON M., *Mécanisme et cinétique de l'hydratation du ciment au laitier*. Proceedings of the 7° International Conference on the Chemistry of Cement, Paris, 1980.

DELVILLE, PELLENC H. and DAMME V, A. *La physique des liaisons entre hydrates et les moyens d'agir au niveau moléculaire*. in *Journée technique de l'industrie cimentière*. 1998. Dijon.

DENG Y., FURUNO T. , UEHARA T. *Improvement on the properties of gypsum particleboard by adding cement*. J Wood Sci, 1998, vol. 44, pp. 99-102.

DUTTA K. D. et BORTHAKUR P. C., *Activation of low lime high alumina granulated blast furnace slag by anhydrite*. Cement and Concrete Research, 1990, vol. 20, n°5, pp. 711 - 722.

EL HAJJOUJI A. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées, 1986.

EL HAJJOUJI A. et MURAT M., *Strength development and formation rate. Investigation on Anhydrite binders.* Cement and Concrete Research, 1987, vol. 17, n°5, pp. 814-820.

ESCALANTE-CARCIA J.I., MAGALLANES-RIVERA R.X., GOROKHOVSKY A., *Waste gypsum-blast furnace slag cement in mortars with granulated slag and silica sands as aggregates*. Construction and Building Materials, 2009, Vol. 23, n°8, pp. 2851-2855.

FINOT E., LESNIEWSKA E., GOUDONNET J-P., and MUTIN J-C., *Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy.* Applied Surface Science, Vol. 161, Issues 3-4, 2000, pp. 316-322.

FINOT E., LESNIEWSKA E., GOUDONNET J-P., and MUTIN J-C., *Reactivity of gypsum faces according the relative humidity by scanning force microscopy.* Surface Science, Vol. 384, 1997, pp. 201-217.

FOLLNER S., WOLTER A., PREUSSER A., INDRIS S., SILBER C., FOLLNER H., *The setting behaviour of α-and β-$CaSO_4.0,5H_2O$ as a function of crystal structure and morphology.* Crystal Research Technologies 37, 2002, pp 1075-1087.

FOUCAULT M. *Le plâtre*. **In :** Compte-rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M., 25-27 mai 1977, Saint-Remy-Les-Chevreuse, France, pp. 271 – 284.

FRAIRE-LUNA P.E., ESCALANTE-CARCIA J.I., GOROKHOVSKY A., *Composite systems fluorgypsum-blastfurnace slag-metakaolin, strength and microstructures*. Cement and Concrete Research, 2006, Vol. 36, n°1, pp. 1048-1055.

FREARSON J. P. H., SIMS J., UREN J. M., *Development of test procedures to determine the glass content of GGBS*. Proceedings of the 2nd International Conference on the use of fly ash, silica fume, slag and natural pouzzolans in concrete. Madrid, Spain, 1986.

GARG M., SINGH M. et KUMAR R., *Some aspects of the durability of a phosphogypsum-lime-fly ash binder*. Construction and Building Materials, 1996, Vol. 10, pp. 273-279.

GMOUH A., EVE S., SAMDI A., MOUSSA R., HAMEL J., GOMINA M., *Changes in plaster microstructure by pre-stressing or by adding gypsum grains : microstructural and mechanical investigations*. Materials Science and Engineering A352, 2003, pp 325-332.

GROVES A. W. *Gypsum and Anhydrite*, 2nd Ed. London: Overseas Geological Surveys, 1958.

GUTTI C. S., ROY A., METCALF J. B., SEALS R. K., *The influence of admixtures on the strength and linear expansion of cement stabilized phosphogypsum*. Cement and Concrete Research, 1996, vol. 26, n°7, pp. 1083 – 1094.

HEIJNEN W., HARTMAN P., *Structural morphology of gypsum, brushite and pharmacolite*. Journal of Crystal Growth, 1991, vol. 108, pp. 290-300

JAFFEL H., *Caractérisation multi-échelles de matériaux poreux en évolution : cas du plâtre*. Thèse de doctorat de l'Ecole Polytechnique, 2006, pp 83-86.

KOLVER K., *Enhancing water resistance of cement and gypsum-cement materials*. J. Mater. Civil. Eng., 2001, vol. 13, n°5, pp. 349 - 355.

KOVLER K. *Setting and hardening of gypsum – Portland cement – silica fume blends*. Cements and Concrete Research, 1998b, vol. 28, n°3/4, pp. 423 – 438, 523 – 531.

KOVLER K., *Strength and water absorption for gypsum – cement – silica fume blends of improved performance*. Advances in Cement Research, 1998a, n°10, pp. 81 – 92.

KUMAR S., *Fly ash-lime-phosphogypsum cementations binder: A new trend in bricks*. Materials and Structures, 2000, vol. 33, pp. 59-64.

KUMAR S., *A perspective study on fly ash-lime-gypsum bricks and hollow blocks for low cost housing development*. Construction and Building Materials, 2002, vol. 16, pp. 519-525.

KURYATNYK Tetyana, *Insensibilisation à l'eau des mélanges à base de sulfate de calcium par ajout de clinker sulfo-alumineux*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon), France, 2007.

KURYATNYK Tetyana, *Improvement of calcium sulphate water resistance by addition of calcium sulphoaluminate clinker*. Materials Letters, 2008, pp. 3713-3715.

KURYATNYK T., CHABANNET M., AMBROISE J., PERA J., *Leaching behaviour of mixtures containing plaster of Paris and calciumsulphoaluminate clinker*. Cement and Concrete Research, 2010, vol. 40, pp. 1149 - 1156.

KUHL H. and SCHLEICHER E., Gipsschlackenzement, Fachbuchverlag GmbH, Leipzig, 1952.

LACROIX A. Minéralogie de la France et des ses anciens Territoires d'Outre – mer. vol. IV, Paris, 1962, pp. 164 – 212.

LAVOISIER A., Mémoire Math Phys, 1768. **5**: p. 341.

LE CHATELIER. *Recherches expérimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques*. Paris, 1887.

LEBIHAN T., *Etude du comportement des chapes autonivelantes en ciment sulfo-alumineux : outils expérimentaux et de modélisation*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées, 2010.

MARINKOVIC S., KOSTIC-PULEK A. *Examination of the system fly ash-lime-calcined gypsum-water*. Journal of physics and chemistry of solids, 2007, vol. 68, pp. 1121-1125.

MEILLE S., *Etude du comportement mécanique du plâtre pris en relation avec sa microstructure*. Thèse de doctorat de l'INSA Lyon: France, 2001.

MICHEL MARIE, *Accélération de ciment au laitier par du ciment sulfo-alumineux*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon), France, 2009.

MICHEL MARIE, *Etude des paramètres agissant sur la précipitation des ettringites dans les systèmes [CEM-CAC-Anhydrite]*. Rapport final de Post-doc, 2010.

MINGJIANG T., ZANG Z. *Enhanced Performance of Stabilized By-Product Gypsum*. Journal of Materials in Civil Engineering, 2005, vol. 17, n°6, pp. 617-623.

MURAT M. *Structure, cristallochimie, et réactivité des sulfates de calcium*. **In :** Compte rendu du Colloque International de la R.I.L.E.M. 25-27 mai 1977, Saint-Remy-Les-Chevreuse, France, pp. 61 – 167.

NISHIKAWA T., SUSUKI K., ITO S., *Decomposition of synthesized ettringite by carbonation*. Cement and Concrete Research, 1992, vol. 22, pp. 6-14.

O'ROURKE B., MCNALLY C., RICHARDSON M. G., *Development of calcium sulphate-ggbs-Portland cement binders.* Contruction and buiding materials, 2009, vol. 23, pp. 340-346.

ODLER I. et BALZER M., *Investigations in the system Portland clinker – gypsum plaster – condensed silica.* Materials Research Society Symposium Proceeding 245, 1992, pp. 95 –102.

ODLER I. *Special Inorganic Cements*. London : E. and F.N. Spon, 2000, pp. 205 – 215.

OSTROWSKI C., *Mechanism of deterioration of gypsum-cement binder materials.* In : Proceeding 9th ICCC, New Delhi, 1992, vol.5, pp. 602 – 609.

OTTEMANN J., *Baustoff Anhydrite*. Verlag Technik, Berlin, 1952.

PERA J., AMBROISE J., CHABANNET M., *Properties of blast-furnace slag containing high amounts of manganese*. Cement and Concrete Research, 1999, vol. 29, pp. 171-177.

PEYSSON S. *Contribution à l'étude de la Stabilisation de Déchets par du Ciment Sulfoalumineux*. Thèse de doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon), France, 2005.

REGOURD M., *Structure et comportement des hydrates des ciments au laitier.* Proceedings of the 7° International Conference on the Chemistry of Cement, Paris, 1980.

REYNAUD P., SAADAOUI M., MEILLE S., FANTOZZI G. *Water effect on internal friction of set plaster.* Materials Science and Engineering: A, Volume 442, Issues 1-2, 20 December 2006, pages 500-503.

SATTLER H., *The importance of porosity for the properties of hardened gypsum plaster products.* ZKG International, 1997. **1**: p. 54-62.

SIEVERT T., WOLTER A., SINGH N. B., *Hydration of anhydrite of gypsum ($CaSO_4$.II) in a ball mill* . Cement and Concrete Research, 2005, vol. 35, pp. 623-630.

SIMON B., BIENFAIT M., *Structure et mécanisme de croissance du gypse.* Acta cristallographia, 1965, vol. 19, pp. 750-756.

SINGH M. et GARG M. *Activation of gypsum anhydrite – slag mixtures.* Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, n°2, pp. 332-338.

SINGH M. et GARG M. *Phosphogypsum – Fly ash cementitious binder – Its hydration and strength development.* Cement and Concrete Research, 1995, Vol. 25, n°4, pp. 752-758.

SINGH M. et GARG M. *Relationship between mechanical properties and porosity of water-resistant gypsum binder*. Cement and Concrete Research, 1996, Vol. 26, n°3, pp. 449-456.

SINGH M., GARG M., *Calcium sulfate hemihydrate low heat sulfate resistant cement*. Construction and Building Materials, 2002, Vol. 16, pp. 181-186.

SINGH M., GARG M., REHSI S. S. *Durability of phosphogypsum based water resistant anhydrite binder*. Cement and Concrete Research, 1990, vol. 20, n°2, pp. 271 - 276.

SINGH N. B., *The activation effect of K_2SO_4 on the hydration of gypsum anhydrite, $CaSO_4$ (II)*. Journal of the American Ceramic Society, 2005, pp 196-201.

SINGH N. B., MIDDENDORF B., *Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53, 2007, pp 57-77.

SMOLCZYK H.G., *Structure et caractérisation des laitiers*. Proceedings of the 7th International Conference on the Chemistry of Cement, Paris, 1980.

YAN P. et al., *Microstructure and properties of the binder fly ash-fluorgypsum-cement.* Cement and Concrete Research, 1999, Vol. 29, pp. 349-354.

YAN P. et YANG W., *The cementitious binder derived with fluorgypsum and low quality of fly ash.* Cement and Concrete Research, 2000, Vol. 30, pp. 275-280.

YAN P. et YOU Y., *Studies on the binder fly ash-fluorgypsum-cement.* Cement and Concrete Research, 1998, Vol. 28, n°1, pp. 135-140.

ZEGHICHI L., MEZGHICHE B., CHEBILI R., *Study of the effect of alkalis on the slag cement systems*. Canadian Journal of Civil Engineering 32, 2005, pp. 934-939.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : **NGUYEN** DATE de SOUTENANCE : **20 Janvier 2012**

Prénoms : **Tien Dung**

TITRE :

Apport des aluminates de calcium vis-à-vis de la résistance à l'eau des sulfates de calcium hydratés

NATURE : Doctorat Numéro d'ordre : **2012 – ISAL – 00002**

Ecole doctorale : **Mécanique, Energétique, Génie civil, Acoustique (MEGA)**

Spécialité : **Génie Civil**

RESUME :

Les sulfates de calcium sont des matériaux économiques et écologiques. Pourtant leur utilisation dans le domaine de la construction est assez limitée du fait de leur sensibilité à l'eau.

La capacité des ciments alumineux (CAC) à diminuer la sensibilité à l'eau des sulfates de calcium ainsi que les mécanismes d'insensibilisation ont été étudiés. L'insensibilisation à l'eau des sulfates de calcium a été réalisée par ajout de faibles quantités de ciment alumineux (≤ 30%). Quatre sulfates de calcium de nature différente : gypse, hémi-hydrate α et β, anhydrite synthétique ont été étudiés.

La nature des phases cristallochimiques du ciment alumineux a des influences sur les caractéristiques mécaniques, la sensibilité à l'eau ainsi que la durabilité des mélanges [sulfate de calcium / CAC].

L'étude des mélanges [anhydrite synthétique / laitier / CAC] offrent des perspectives intéressantes notamment concernant le développement des liants à faible empreinte CO2.

MOTS-CLES :

Insensibilisation, gypse, hémi-hydrate, anhydrite, ciment alumineux, ettringite, mécanisme, laitier.

Laboratoire (s) de recherche :

Laboratoire de Génie Civil et d'Ingénierie Environnementale (LGCIE – Site TUSET)

Directeur de thèse: **AMBROISE Jean**

Président de jury : **LIMAM Ali**

Composition de jury :

AMBROISE Jean ; ARLIGUIE Ginette ; GARCI-DIAZ Eric ; GOERGIN Jean-François ; LIMAM Ali ; TAQUET Pascal