



HAL
open science

Etude des processus de germination-croissance de l'ettringite, seule ou dans un système aluminatetricalcique/sulfate de calcium

Estelle Poupelloz

► **To cite this version:**

Estelle Poupelloz. Etude des processus de germination-croissance de l'ettringite, seule ou dans un système aluminatetricalcique/sulfate de calcium. Chimie organique. Université Bourgogne Franche-Comté, 2019. Français. NNT : 2019UBFCK055 . tel-02863884

HAL Id: tel-02863884

<https://theses.hal.science/tel-02863884>

Submitted on 10 Jun 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.



**THESE DE DOCTORAT DE L'ETABLISSEMENT UNIVERSITE
BOURGOGNE FRANCHE-COMTE PREPAREE AU
LABORATOIRE INTERDISCIPLINAIRE CARNOT DE
BOURGOGNE**

Ecole doctorale n°553
Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie-Physique

Par
Estelle **POUPELLOZ**

**Etude des processus de
germination-croissance de l'ettringite,
seule ou dans un système aluminat
tricalcique/sulfate de calcium**

Thèse présentée et soutenue à Dijon, le 29 Octobre 2019

M. Gilles Caboche	Professeur, Université de Bourgogne	Président du jury
M. Alejandro Fernandez-Martinez	Chargé de recherche, ISTERRE CNRS et Université Grenoble Alpes	Rapporteur
M. Gwenn Le Saout	Professeur, IMT Mines Alès	Rapporteur
Mme Marie-Noëlle De Noirfontaine	Chargée de recherche, Ecole Polytechnique	Examinatrice
M. Jean-Baptiste Champenois	Chercheur, CEA Marcoule	Invité
Mme Sandrine Gauffinet	Professeur, Université de Bourgogne	Directrice de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), au sein de l'équipe Physico-Chimie des Milieux Cimentaires et Colloïdaux (PCMC2) du département Interface.

Je souhaiterais commencer par remercier Gilles Caboche, Alejandro Fernandez-Martinez, Gwenn Le Saout, Jean-Baptiste Champenois et Marie-Noëlle de Noirfontaine d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et de juger mon travail. Un remerciement particulier ira à Marie-Noëlle, auprès de qui j'ai découvert la chimie des ciments lors de mon stage de fin d'études et qui m'a donné l'envie de poursuivre par une thèse. Je la remercie pour la bienveillance qu'elle a toujours eu envers moi.

Je remercie chaleureusement Sandrine Gauffinet, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser cette thèse sous sa direction. Je n'aurais pu rêver meilleure directrice, grâce à sa gentillesse, sa disponibilité, son implication et ses conseils toujours très avisés. Merci de m'avoir fait confiance et laissé travailler avec une grande liberté, ce fut professionnellement et humainement un vrai plaisir de travailler avec toi.

Merci également à André Nonat, « pilier historique » de l'équipe ciment, dont je suis ravie d'avoir pu partager les dernières années au laboratoire avant son éméritat. J'ai découvert quelqu'un avec d'incroyables connaissances scientifiques mais pas que, de gentil et drôle. Merci encore pour ton aide lors de la rédaction de mon premier article et pour les barbecues !

Pour poursuivre avec les membres de l'équipe ciment, je souhaiterais remercier Christophe Labbez pour sa gentillesse et les discussions scientifiques que nous avons pu avoir pendant ces trois années.

Merci aux membres de l'équipe SIOM, colocataires de couloir parfois bruyants mais sans qui l'ambiance n'aurait pas été la même ! Merci à Bruno, animateur en chef sans qui les pauses café manquent soudainement de blagues nulles et à Céline pour sa gentillesse et sa sympathie. Je n'oublie pas les autres membres : Valérie, Carmen, Mike, Luc.

Un immense merci à Agnès, notre gestionnaire en chef ! La vie au laboratoire aurait été beaucoup plus compliquée sans son efficacité et sa bonne humeur.

Merci également à Fred Herbst et Maxime Guérineau pour les images MEB de qualité et pour leur compagnie plaisante et à Nicolas Geoffroy pour les analyses DRX. Je souhaite remercier également Marie-Laure Leonard et Jean-Marc Dachicourt de l'ESIREM pour leur gentillesse et leur aide lors de mes manips là-bas.

Merci à Ludo et Nicolas, m'ayant précédé au laboratoire, pour les bons moments partagés, la plupart du temps autour d'une bière !

Je passe maintenant au groupe des « jeunes » du labo, thésards, stagiaires ou autre, sans qui ces trois années auraient été bien fades. Merci à Sarra, Aya et beaucoup d'autres stagiaires pour avoir mis un temps de l'animation dans ce laboratoire parfois un peu calme et merci à ceux qui ont contribué à l'avancée de mes travaux de thèse.

Merci à Abdel et Agnes, ayant tour à tour partagé mon bureau et dont la compagnie s'est avérée plus que plaisante. Merci pour ces très bons moments partagés au labo mais aussi en dehors.

Merci à David, Pierre et « Bolso » (officiellement chez Manapi mais ayant passé beaucoup de temps à notre étage !) pour la bonne ambiance apportée et tous ces bons moments qui me resteront longtemps en tête.

Pierre, Housseem, Daniel, Lina, bon courage pour les années de thèse qu'il vous reste !

Enfin une pensée spéciale pour Pierre-Marie, compagnon de bureau depuis le premier jour, devenu par la suite un ami et maintenant tellement plus encore. Si ces trois années sont passées si vite c'est avant tout grâce à toi.

Mes derniers remerciements vont à ma famille, en particulier mes parents et mon frère pour leur présence tout simplement et tous les bons moments de rire partagés.

Table des matières

Résumé	9
Introduction	11
I Bibliographie	14
1 L'ettringite	15
1.1 Structure de l'ettringite	15
1.2 Stabilité de l'ettringite	16
1.3 Solubilité de l'ettringite	19
2 Formation de l'ettringite au cours de l'hydratation des matériaux cimentaires	20
2.1 Ciments Portland et ciments sulfoalumineux	20
2.2 Hydratation du C_3A , isolé ou dans les ciments Portland	22
2.3 Hydratation de la yeelimite dans les ciments CSA	26
2.4 Mécanismes de prise des ciments	27
3 Ettringite secondaire ou différée et influence sur la stabilité de la matrice cimentaire	31
3.1 Mécanismes d'expansion	31
3.2 Formation de l'ettringite secondaire	32
4 Morphologie de l'ettringite et paramètres l'influencent	33
4.1 Influence du pH ou de la présence de chaux	34
4.2 Influence de l'espace disponible pour la cristallisation	34
4.3 Influence des superplastifiants	35
4.4 Influence d'autres composés	35
5 Objectifs et choix expérimentaux de l'étude	36
II Démarches expérimentales	38
1 Etude en conditions diluées	39
1.1 Calcul de la sursaturation	39

1.2	Etude de la nucléation de l'ettringite à partir de solutions ioniques . . .	40
1.3	Etude de la croissance de l'ettringite en solution ionique	42
1.4	Etude de la formation d'ettringite au cours de l'hydratation du système C ₃ A/sulfate de calcium	43
1.5	Etude à sursaturation constante	44
1.6	Influence de l'agitation sur le développement des cristaux d'ettringite	46
1.7	Dosages ICP-OES	50
1.8	Caractérisation des solides après filtration	51
2	Etude en pâtes	53
2.1	Systèmes étudiés	53
2.2	Mesures calorimétriques	53
2.3	Arrêts d'hydratation	54
2.4	Analyses thermogravimétriques	54
2.5	Etude du comportement rhéologique	56
3	Récapitulatif des expériences menées	57

III Etude de la nucléation/croissance de l'ettringite en systèmes dilués **59**

1	Approche théorique de la nucléation	60
1.1	Définitions des termes	60
1.2	Théories existantes et choix effectué pour cette étude	61
1.3	Détails de la Théorie Classique de la Nucléation (CNT)	63
2	Etude de la nucléation primaire de l'ettringite à partir de solutions sursaturées	65
2.1	Suivi de la conductivité et mesure du temps d'induction	65
2.2	Détermination de l'énergie interfaciale de l'ettringite	67
2.3	Influence de la sensibilité de la technique	68
2.4	En présence de calcite	69
2.5	Calcul de la fréquence de nucléation homogène de l'ettringite	72
3	Etude du processus de précipitation à l'issue de la germination primaire . . .	74
3.1	Etude de la poursuite de précipitation de l'ettringite issue des expé- riences de nucléation "homogène"	74
3.2	Cristallisation par étapes	78
4	Etude de la précipitation de l'ettringite à partir de solutions ioniques et à sursaturation constante	84
4.1	Formation de l'ettringite à degré de sursaturation constant	84
4.2	Calcul des vitesses de précipitation initiales et finales	85
4.3	Calcul des vitesses de croissance interfaciale	85

4.4	Observations au MEB	87
5	Influence de sels sur la précipitation et la dissolution de l'ettringite	88
5.1	Systèmes étudiés	88
5.2	Nucléation de l'ettringite en présence de sels	89
6	Discussion du processus global de précipitation de l'ettringite	91
7	Conclusion de la partie III	93

IV Etude de la formation de l'ettringite au cours de l'hydratation du système C₃A/sulfate de calcium 95

1	Réactivité en conditions diluées du système C ₃ A/sulfate de calcium	96
1.1	Dans une solution de chaux saturée	96
1.2	Dans l'eau permutée	99
1.3	Dissolution de l'ettringite précédemment formée à l'épuisement des ions sulfates	102
1.4	Conclusion et choix du système pour l'hydratation à concentration régulée	104
2	Hydratation à concentration régulée	104
2.1	Hydratation du mélange C ₃ A/plâtre sans régulation	104
2.2	Hydratation du mélange C ₃ A/plâtre avec régulation	106
2.3	Analyses DRX	107
2.4	Vitesse de précipitation d'ettringite en fonction des concentrations en calcium et sulfate	108
2.5	Discussion du processus de précipitation de l'ettringite dans le système C ₃ A/sulfate de calcium en conditions diluées	111
3	Précipitation de l'ettringite au cours de l'hydratation de C ₃ A en pâte, en présence de gypse ou plâtre et rendement mécanique de l'ettringite	112
3.1	Suivi calorimétrique des réactions d'hydratation	112
3.2	Cinétique de formation de l'ettringite	113
3.3	Disparition de l'ettringite précédemment formée	120
3.4	Cinétique de développement des résistances mécaniques et relation avec la quantité d'ettringite formée	124
4	Réactivité en pâte du système C ₃ A/gypse et influence du ratio L/S	125
4.1	Influence du L/S sur la cinétique d'hydratation du système C ₃ A/gypse	125
4.2	Influence du ratio L/S sur les hydrates formés	128
5	Conclusion de la partie IV	129

Conclusion générale et perspectives 130

Notations et symboles		
Symbole	Unité	Définition
C		Chaux vive - CaO
A		Alumine - Al ₂ O ₃
S		Silice - SiO ₂
\bar{S}		Trioxyde de soufre - SO ₃
H		Eau - H ₂ O
CH		Hydroxyde de calcium - Ca(OH) ₂
C ₃ S		Alite - 3CaO.SiO ₂
C ₂ S		Bélite - 2CaO.SiO ₂
C ₃ A		Tricalcium aluminate - 3CaO.Al ₂ O ₃
$C\bar{S}H_2$ ou $C\bar{S}H_{0.5}$		Gypse ou Hemihydrate de sulfate de calcium (plâtre)
C-S-H		Hydrate de silicate de calcium
C ₄ A ₃ \bar{S}		Yeelimite - Ca ₄ Al(O ₂) ₆ SO ₃
C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂		Ettringite - Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O
AFt		Aluminate Ferrite Trisubstitué
AFm		Aluminate Ferrite Monosubstitué
		C ₃ A.CaX ₂ .yH ₂ O où X peut être HO ⁻ (hydroxy-AFm), SO ₄ ²⁻ (monosulfoaluminate) ou CO ₃ ²⁻ (monocarboaluminate)
L/S		Ratio massique liquide/solide
E/C		Ratio massique eau/ciment
CSA		Ciments sulfo-alumineux
DRX		Diffraction des Rayons X
MEB		Microscopie à Balayage
ATG		Analyse Thermogravimétrique
SSA	m ² /g	Specific Surface Area
BET		Brunauer, Emmett, Teller
CNT		Théorie Classique de la Nucléation
a _i		Activité ionique
γ _i		Coefficient d'activité ionique
K _{super}		Produit d'activités ioniques

K_{ps}		Produit de solubilité
β		Degré de sursaturation
Φ	W	Flux thermique
σ	S.m ⁻¹	Conductivité ionique
λ	S.m ² .mol ⁻¹	Conductivité molaire ionique
G'	Pa	Module élastique
G''	Pa	Module visqueux
R_{total}	mol.s ⁻¹	Vitesse de précipitation
$R_{nucleation}$	mol.s ⁻¹	Vitesse de nucléation
$R_{croissance}$	mol.s ⁻¹	Vitesse de croissance
R_{inter}	mol.s ⁻¹ .m ⁻²	Vitesse de croissance interfaciale
t_{ind}	s	Temps d'induction
ΔG	J.mol ⁻¹	Enthalpie de formation
r	m	Rayon d'un germe
Ω	m ³	Volume d'une molécule dans un germe
k	1.38.10 ⁻²³ J.K ⁻¹	Constante de Boltzmann
T	K	Température
γ	J.m ⁻²	Energie interfaciale
J	[nb].m ⁻³ .s ⁻¹	Fréquence de nucléation
A	s ⁻¹	Constante cinétique
N	[nb].m ⁻³	Nombre de germes formés pendant t_{ind} dans 1 m ³
f		Facteur de forme
D	m	Diamètre
L	m	Longueur
S	m ²	Surface

Liste des indices et exposants	
0	initial
f	final
homo	homogène
crit	critique
inter	interfacial
exp	experimental
sec	secondaire
sat	saturé

Résumé

L'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ est l'un des principaux produits d'hydratation des ciments et malgré son importance, les lois gouvernant ses processus de précipitation ont été très peu étudiées. Ce travail de thèse a donc été centré entièrement sur l'étude de l'ettringite et sur ses mécanismes de germination-croissance.

La précipitation d'ettringite a d'abord été étudiée seule à partir de solutions ioniques sursaturées. Les expériences ont été menées dans le but d'étudier séparément les processus de nucléation et de croissance. La Théorie Classique de la Nucléation a été appliquée et a permis la détermination de l'énergie interfaciale de l'ettringite. Une description globale du processus de précipitation de l'ettringite a pu être proposée. Il est apparu que l'ettringite est un hydrate se formant très facilement, de par sa faible énergie interfaciale, et présentant une vitesse de formation élevée dès que ses ions constitutifs sont présents en solution. Après la nucléation primaire homogène, lorsque la quantité de cristaux déjà formés est encore faible, la vitesse de précipitation de l'ettringite dépend surtout du degré de sursaturation de la solution. Lorsque la surface cristalline devient significative, son influence provoque une augmentation de la vitesse de précipitation et des processus simultanés de nucléation secondaire et de croissance ont été mis en évidence.

Dans un second temps, la formation d'ettringite a été suivie lors de l'hydratation d'un système aluminat tricalcique/sulfate de calcium, choisi pour se rapprocher des réactions ayant lieu dans un ciment Portland. Les expériences conduites ont permis de montrer qu'une concentration croissante en ions sulfate (et en ions calcium) dans la solution accélèrait la précipitation d'ettringite. Il apparaît que l'écart à l'équilibre du système en regard de la solubilité de l'ettringite est un élément moteur dans le processus d'hydratation.

Abstract

Ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ is one of the main hydration products of cements but despite its importance, laws governing its precipitation processes have been poorly studied. This PhD thesis was entirely focused on the study of ettringite and on its nucleation-growth mechanisms.

Ettringite precipitation was first studied alone from supersaturated ionic solutions. Experiments were designed in order to study separately processes of nucleation and growth. The Classical Theory of Nucleation was applied and allowed the determination of the interfacial energy of ettringite. A global description of ettringite precipitation process has been suggested. It appeared that ettringite is an easily formed hydrate, because of its low interfacial energy, presenting a high precipitation rate as soon as its constitutive ions are present in solution. After primary homogeneous nucleation, when the quantity of already formed crystals is still low, precipitation rate of ettringite mainly depends on the supersaturation degree of the solution. When the crystalline surface gets significative, it provokes an increase of precipitation rate. Processes of secondary nucleation and growth have been identified.

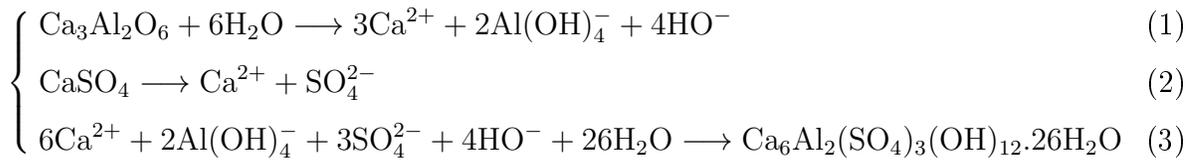
Then, formation of ettringite during the hydration of a C_3A /calcium sulfate system, chosen to get closer to chemical reactions happening in a Portland cement, was followed. Conducted experiments helped prove that a growing concentration of sulfate ions (and of calcium ions) in solution was speeding up ettringite precipitation. It appears that deviation from equilibrium of the system regarding ettringite solubility is a driving force of hydration process.

Introduction

Le béton est le matériau manufacturé le plus utilisé dans le monde, sa production s'élève à plus de 6 milliards de mètres cubes par an. La version contemporaine des bétons apparaît au XIX^{ème} siècle avec la découverte du ciment artificiel par Louis Vicat. C'est ce liant qui mélangé en présence d'eau à du sable et autres granulats donnera le béton. Dès lors les qualités techniques exceptionnelles, la résistance sans égale et les performances économiques intéressantes du béton ont contribué à en faire un matériau incontournable dans le domaine de la construction. Il existe des dizaines de types de ciments différents suivant la nature et la proportion de ses composants, chaque composition de ciment permettant de répondre à des besoins techniques spécifiques. La majorité des ciments utilisés actuellement sont des ciments dits Portland, qui tirent leur nom du brevet déposé en 1824 par Joseph Aspdin, même si les recettes actuelles n'ont plus grand chose à voir avec la recette originale. Le ciment joue un rôle vital dans l'urbanisation rapide et le développement économique, en particulier dans les pays émergents. Si une trajectoire de développement économique classique est considérée, la production globale de ciment augmentera de plus de 5 milliards de tonnes par an sur les 30 prochaines années[1]. L'industrie cimentière va cependant devoir composer avec la prise de conscience concernant le réchauffement climatique et l'engagement de certains pays à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre. La production de ciment est en effet responsable d'environ 8 % des émissions anthropiques de CO₂ mondiales chaque année[1]. La production d'un ciment Portland commence par une cuisson à 1450°C d'un mélange de calcaire et d'argile. A 900°C se produit la réaction de décarbonatation du calcaire libérant du CO₂ et responsable en grande partie du caractère polluant de la fabrication de ciment. Pour respecter les accords de Paris sur le changement climatique, les émissions annuelles du secteur vont devoir diminuer d'au moins 16 % d'ici 2030[2]. L'une des solutions pour réduire les émissions associées à la production de ciment est de se tourner vers des ciments ayant une chimie différente, contenant moins de calcaire et libérant donc moins de CO₂ lors de leur fabrication. L'une des familles les plus prometteuses de ce point de vue est la famille des ciments sulfoalumineux. Les ciments sulfoalumineux ou CSA ont commencé à se développer dans les années 1970 en Chine, leur production moins polluante et leurs caractéristiques techniques intéressantes expliquent leur essor actuel.

Les ciments sont des liants hydrauliques qui vont réagir chimiquement avec l'eau. Les ciments contiennent différents composés anhydres qui en présence d'eau vont conduire à la formation d'hydrates. C'est la formation de ces hydrates qui va être responsable du phénomène de prise et du développement des résistances mécaniques de la matrice. L'un des principaux hydrates formé est l'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ou $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ en no-

tation cimentière), on la retrouve à la fois dans les ciments Portland et dans les ciments CSA. Les réactions chimiques ayant lieu lors de l'hydratation sont des processus de dissolution-précipitation, la précipitation des hydrates a lieu très vite simultanément à la dissolution des réactifs anhydres. Dans les ciments Portland, l'ettringite est formée via la réaction de l'aluminate tricalcique $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ou C_3A en notation cimentière avec du sulfate de calcium, les réactions couplées suivantes ont lieu :



Du sulfate de calcium est ajouté au ciment afin d'éviter le phénomène de prise flash, provoquant une réduction trop importante de la période d'ouvrabilité, ayant lieu lorsque le C_3A est hydraté seul. Différentes hypothèses ont été évoquées au fil des années afin d'expliquer le ralentissement de la cinétique d'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium via la formation d'ettringite, mais le débat n'est toujours pas clos. Sur le même principe l'ettringite, se formera lors de l'hydratation d'un ciment sulfoalumineux par réaction entre la yeelite $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ soit $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ en notation cimentière, phase anhydre principale des CSA, et le sulfate de calcium. La formation d'ettringite lors de l'hydratation joue un rôle important dans le phénomène de prise, dans le comportement rhéologique de la pâte au jeune âge et dans l'acquisition des résistances mécaniques, en particulier dans les CSA où il s'agit de l'hydrate principal. L'ettringite peut également se former sous certaines conditions dans une matrice cimentaire déjà durcie. Cette production d'ettringite différée est nocive pour le matériau, contrairement à la formation primaire ayant lieu lorsque la matrice est toujours plastique. La formation d'ettringite différée peut conduire à des fissures et une diminution des résistances. Les cristaux d'ettringite se présentent généralement sous forme d'aiguilles, plus ou moins longues et fines. La morphologie observée peut dépendre de très nombreux paramètres comme par exemple le pH, l'espace disponible pour la cristallisation ou la présence d'adjuvants.

Malgré l'importance qu'occupe l'ettringite dans la chimie des ciments, les études y étant uniquement consacrées restent relativement rares dans la littérature. En particulier, les données concernant ses processus de formation, de nucléation et de croissance sont quasi inexistantes. L'ettringite est souvent évoquée dans des études portant sur des ciments modèles à base de C_3A ou de yeelite, mais dans ces systèmes l'ettringite n'est pas étudiée spécifiquement et différentes réactions, de dissolution et de précipitation, ont lieu simultanément. Ce travail a pour but l'étude spécifique des processus de précipitation de l'ettringite, étape indispensable à une meilleure compréhension des réactions complexes ayant lieu lors de l'hy-

dratation d'un ciment.

Pour cela nous avons tout d'abord proposé dans ce travail l'étude spécifique des processus de nucléation et de croissance de l'ettringite seule, en systèmes diluées, à partir de solutions ioniques sursaturées. L'absence de réactifs solides permet de s'affranchir des réactions de dissolution ayant normalement lieu dans un système cimentaire, ainsi que des surfaces initialement présentes, et d'étudier uniquement l'ettringite afin de proposer une description de son processus global de précipitation. L'influence de facteurs exogènes, tels que la présence de sels ou de calcite, sur les processus de germination-croissance de l'ettringite a été déterminée.

Ce travail a par ailleurs consisté en l'étude de la formation de l'ettringite dans un système plus complexe, contenant des réactifs solides et permettant de se rapprocher un peu plus des réactions menant à la précipitation d'ettringite dans un système cimentaire réel mais avec des paramètres contrôlés. Le système modèle choisi est un mélange d'aluminate tricalcique C_3A et de sulfate de calcium, les deux réactifs à partir desquels l'ettringite se forme dans les ciments Portland. Ces travaux ont été réalisés à la fois en suspensions diluées et en pâtes.

Première partie

Bibliographie

1 L'ettringite

L'ettringite est un minéral naturel qui a été décrit pour la première fois en 1874 et tire son nom de la ville d'Ettringen, en Allemagne, où elle a été découverte. Il s'agit également d'un hydrate formé dans de nombreux systèmes cimentaires. La structure de l'ettringite est complexe et composée d'oxydes de calcium, d'aluminium et de soufre ainsi que de nombreuses molécules d'eau. Sa formule chimique est $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ soit $\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ en notation cimentière. L'ettringite fait partie des phases du groupe AFt (Aluminate Ferrite trisubstitué) dont la formule générale est $\text{C}_x(\text{A/F})_y\text{Z}_3\cdot\text{H}_n$ avec Z le sulfate ($\bar{\text{S}}$), le carbonate (C) ou le silicate (S).

1.1 Structure de l'ettringite

La structure cristalline de l'ettringite a été décrite pour la première fois par Bannister en 1936[3]. La maille de l'ettringite y est représentée comme étant hexagonale et appartenant au groupe d'espace $\text{C6}/\text{mmc}$. Par la suite Moore et Taylor[4] ont proposé un modèle basé sur une structure trigonale et le groupe d'espace P31c , cette structure est maintenant communément admise. D'après Taylor[5], la structure de l'ettringite est basée sur des colonnes orientées parallèlement à l'axe c. La Figure I.1.1 présente cette structure cristalline de l'ettringite.

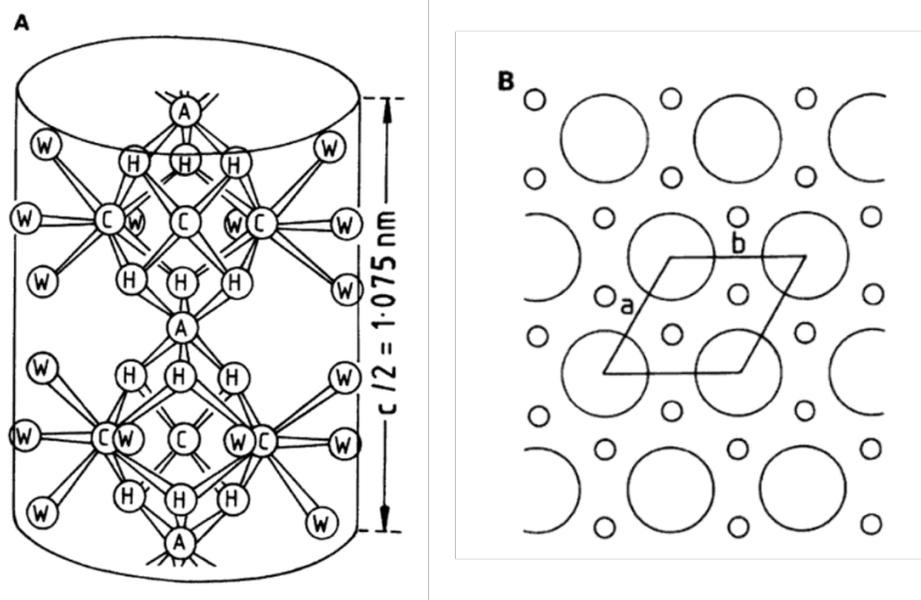


FIGURE I.1.1 – Structure cristalline de l'ettringite[5] (A) Partie d'une colonne dans l'axe de projection $(11\bar{2}0)$; A=Al, C=Ca, H=O d'un groupe OH, W=O d'une molécule H_2O . (B) Projection sur le plan ab, montrant les colonnes (larges cercles) et les canaux (petits cercles); la maille unitaire est représentée

Dans les canaux situés entre les colonnes se trouvent des ions sulfates et des molécules d'eau. Les colonnes ont pour formule empirique $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ et sont composées d'octa-

édres $\text{Al}(\text{OH})_6$ liés par des groupes de 3Ca^{2+} avec lesquels ils partagent des ions HO^- . Chaque atome de calcium est octocoordonné par quatre molécules de HO^- et quatre molécules d'eau. Dans le cas de l'ettringite, pour chaque unité de la formule empirique contenant six atomes de calcium, les canaux contiennent quatre sites. Trois sont occupés par des ions SO_4^{2-} et un contient jusqu'à deux molécules d'eau. Trois types distincts de molécules d'eau sont présents dans la structure de l'ettringite : l'eau contenue dans les colonnes, l'eau sous forme hydroxyle dans les colonnes et l'eau contenue dans les canaux. L'eau des canaux participe à la cohésion de l'ensemble par l'établissement de liaisons hydrogènes. La structure et les paramètres de mailles proposés par Moore et Taylor ont été affinés par Hartman[6] en utilisant une technique de diffraction de neutrons sur poudre. Les paramètres de mailles trouvés sont $a=11.167 \text{ \AA}$ et $c=21.354 \text{ \AA}$. Leur étude a également permis l'obtention de localisations plus précises pour les positions atomiques de O et H. Plus récemment des études par spectrométrie Raman ou diffraction des rayons X ont permis l'établissement de nouveaux paramètres de mailles. Le Tableau I.1.1 présente une synthèse des principales études ayant portées sur la structure cristalline de l'ettringite et présente les paramètres de mailles déterminés dans chaque cas ainsi que le volume de la maille unitaire.

Référence	Données maille cristalline (nm)	Volume maille unitaire (nm^3)
Moore and Taylor, 1968[4]	a=1.123 b=2.150	2.35
Goetz-Neunhoeffler and Neubauer, 2006[7]	a=1.1229 b=2.1478	2.345
Hartman and Berliner, 2006[6]	a=1.1167 b=2.1354	2.3064
Renaudin et al, 2007[8]	a=1.1254 b=2.1488	2.357
Scholtzova et al, 2015[9]	a=1.1203 b=2.1467	2.333

TABLE I.1.1 – Paramètres de maille de l'ettringite déterminés par différentes études

1.2 Stabilité de l'ettringite

1.2.1 Stabilité thermique

Mehta[10] a étudié la stabilité d'ettringite synthétisée à partir de l'hydratation d'un mélange de $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ - CaSO_4 - CaO et d'eau distillée en proportions stoechiométriques. Sous conditions sèches, l'ettringite s'est révélée stable jusqu'à 65°C mais partiellement décomposée à 93°C . Lorsque les échantillons ont été chauffés en conditions humides (en contact

avec de l'eau distillée) aucune dégradation de l'ettringite n'a été observée après 1 h à 93°C. En revanche sous atmosphère de vapeur d'eau saturée à 149°C pendant 1 h, une décomposition de l'ettringite en monosulfoaluminate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a été observée. Ghorab[11] a étudié la stabilité d'ettringite, synthétisée en solution à partir d'un mélange stoechiométrique d'aluminate tricalcique $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ et de gypse, en mesurant sa solubilité dans l'eau à différentes températures. Des cristaux d'ettringite ont été dispersés dans de l'eau distillée à 30°C, 60°C ou 100°C. A 30°C l'équilibre des concentrations en solution est atteint dès la première heure, à 14 jours l'ettringite est toujours stable. Après 14 jours à 60°C, l'ettringite est toujours stable selon les analyses par diffraction des rayons X (DRX) mais une augmentation de sa solubilité est observée ce qui pourrait conduire à une décomposition sur le long terme. Enfin, il suffit d'une heure dans de l'eau bouillante pour que l'ettringite soit totalement décomposée en monosulfoaluminate. Par des calculs thermodynamiques ayant permis l'établissement de diagrammes de phases 3D pour le système $\text{CaO}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Damidot[12] rapporte que l'ettringite reste stable jusqu'à 85°C.

1.2.2 Déshydratation de l'ettringite

Les nombreuses molécules d'eau contenues dans la structure de l'ettringite rendent ce composé particulièrement sensible à la déshydratation, que ce soit par une exposition à la chaleur, à de faibles pressions ou à des solvants, utilisés notamment pour des arrêts d'hydratation[13, 14]. Luo[15] a étudié l'influence de différentes méthodes de séchage sur la stabilité, la structure cristalline et la morphologie de l'ettringite. La méthode préservant au mieux l'ettringite est une combinaison d'un pré-traitement à l'isopropanol suivi d'un séchage sous vide. Cette méthode affecte moins la structure et la morphologie de l'ettringite que des méthodes de séchage direct sous vide ou l'utilisation d'autre solvants tels que l'acétone.

La déshydratation de l'ettringite se fait en plusieurs paliers. La réduction de la quantité en eau de 32 à 29-30 molécules H_2O , qui correspond au retrait de l'eau zéolithique, ne dégrade pas la structure de l'ettringite qui reste parfaitement cristalline[14, 16]. En-dessous, la cristallinité de la phase commence à se dégrader. Si la déshydratation se poursuit, un second palier correspondant à une ettringite ne contenant plus que 10-13 molécules d'eau est atteint[16, 17]. Dans ce cas, la structure cristalline de l'ettringite est détruite, l'ettringite devient amorphe et n'est plus détectable par DRX. Zhou[17] a cependant montré que cet état était réversible. Remise en contact d'eau, l'ettringite peut regagner des molécules d'eau, même si une hystérésis importante existe entre les températures de décomposition et de reformation pour une même pression. Cette ettringite ne contenant que 10 à 13 molécules d'eau est décrite comme de la méta-ettringite[18]. L'élimination d'eau liée présente entre les colonnes formant la structure de l'ettringite provoque un rapprochement de ces dernières. La maille cristalline de la méta-ettringite est par conséquent réduite, Zhou[18] rapporte un

paramètre de maille a réduit de 11.23 à 8.5 Å. Malgré le caractère amorphe de la métattringite, Zhou[18] affirme cependant que la morphologie externe des cristaux est préservée. Une transformation topotactique, c'est à dire une transformation qui préserve la structure cristalline 3D même si des constituants essentiels à la structure sont perdus[19], est évoquée.

1.2.3 Stabilité liée au pH

Gabrisova[20] a étudié la stabilité de l'ettringite dans des solutions aqueuses à différents pH par une méthode potentiométrique. L'ettringite a été déterminée comme stable au-dessus de $\text{pH} = 10.7$. Les calculs thermodynamiques de Damidot[12] ont permis la détermination des domaines de stabilité de l'ettringite à différentes températures. A 25°C l'ettringite est stable pour $10.43 < \text{pH} < 12.52$, à 50°C pour $10.52 < \text{pH} < 12.41$ et à 85°C pour $10.87 < \text{pH} < 12.25$. Dans les ciments, la présence d'alcalins contribue souvent aux variations de pH. Damidot[21] a donc étudié l'influence de quantités grandissantes de Na_2O sur le domaine de stabilité de l'ettringite à 25°C. La limite basse de pH reste similaire avec ou sans Na_2O . En revanche la limite haute de pH augmente jusqu'à atteindre au maximum 13.23. Damidot précise que l'ettringite est stable sur une large gamme de pH mais qu'il ne suffit pas qu'une solution ait un pH contenu dans cette gamme pour que l'ettringite y soit stable. Il faut également bien évidemment que la composition de la solution appartienne au domaine d'équilibre de l'ettringite, c'est à dire qu'elle contienne des proportions en ions sulfate, calcium et aluminium adéquates.

1.2.4 Stabilité à la carbonatation

L'exposition de matrices cimentaires au CO_2 en présence d'humidité peut provoquer une détérioration et une diminution des résistances mécaniques. En particulier, l'ettringite peut être carbonatée et transformée en un mélange de calcite, gypse, gibbsite et eau selon la réaction :

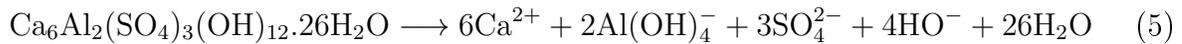


Cette transformation de l'ettringite provoque une diminution du volume occupé par la matrice cimentaire, la porosité est donc accrue ce qui réduit les performances mécaniques. Nishikawa[22] a étudié la stabilité d'ettringite de synthèse en présence de CO_2 en conditions sèches et humides. Les mécanismes de carbonatation sont différents dans les deux cas. Après 3 jours en conditions sèches, la quantité d'ettringite a diminué et du gypse et du carbonate de calcium sont observés par DRX. En revanche, uniquement des cristaux d'ettringite, toujours sous forme d'aiguille mais légèrement appauvris en aluminium, sont observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). En conditions humides, les observations DRX

et MEB s'accordent sur une décomposition de l'ettringite en un mélange de gypse, carbonate de calcium et de gel d'aluminium. Zhou[23] a également étudié la carbonatation d'ettringite pure mais cette fois ci à différentes températures et humidités relatives. Les cristaux ont également été étudiés sous forme de poudre ou sous forme de pastille compressée. Zhou affirme que la nucléation des produits de décomposition est un processus lent dont la durée de la période d'induction diminue avec une augmentation de température ou d'humidité relative. En plus de la conversion de l'ettringite selon l'équation 4 observée dans les échantillons en poudre et à la surface des pastilles, une recristallisation de l'ettringite en AFm (Aluminate Ferrite monosubstitué) a été observée à l'intérieur des pastilles, due à l'absorption d'humidité dans la porosité.

1.3 Solubilité de l'ettringite

Nous avons vu précédemment que l'ettringite était stable dans une gamme de pH compris globalement entre 10.5 et 13, ce qui correspond souvent aux pH retrouvés dans une pâte de ciment. L'ettringite doit sa stabilité en grande partie à sa faible solubilité. La dissolution de l'ettringite a lieu selon la réaction :



Le produit de solubilité K_{ps} est calculé à partir des activités des différents composés ioniques dans une solution en équilibre avec le solide, dans le cas de l'ettringite :

$$K_{\text{ps}} = (a_{\text{Ca}^{2+}})^6 \cdot (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-})^2 \cdot (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3 \cdot (a_{\text{HO}^-})^4 \quad (6)$$

Les concentrations en solution sont reliées aux activités selon l'équation :

$$a_i = C_i \cdot \gamma_i \quad (7)$$

où γ_i est le coefficient d'activité de l'espèce ionique. Différentes méthodes existent pour calculer ces coefficients : l'équation de Debye-Hückel, l'équation de Davies ou bien encore la théorie SIT (Specific ion interaction theory). Le travail de Warren et Reardon[24], utilisant la théorie SIT, a permis une détermination du produit de solubilité de l'ettringite en fonction du pH à 25°C. Sur la gamme de pH entre 10.5 et 13, la solubilité était globalement constante et une valeur moyenne de $10^{-44.91}$ a été déterminée pour le produit de solubilité de l'ettringite. Les calculs thermodynamiques effectués par Damidot et Glasser[12, 21], en utilisant l'équation de Davies pour le calcul des coefficients d'activité, ont également permis la détermination du produit de solubilité de l'ettringite, mais également du monosulfoaluminate, à différentes températures. Le Tableau I.1.2 regroupe les résultats obtenus par ces études.

Hydrate	K_{ps} à 25°C	K_{ps} à 50°C	K_{ps} à 85°C
Ettringite	$2.80.10^{-45}$	$2.245.10^{-43}$	$6.607.10^{-41}$
Monosulfoaluminate	$3.71.10^{-30}$	$1.479.10^{-29}$	$8.128.10^{-29}$

TABLE I.1.2 – Produits de solubilité de l’ettringite et du monosulfoaluminate à différentes températures, tirés des travaux de Damidot et Glasser[12, 21]

2 Formation de l’ettringite au cours de l’hydratation des matériaux cimentaires

L’ettringite est l’un des principaux produits formés lors de l’hydratation des matériaux cimentaires. Dans ce chapitre ne seront traitées que la formation d’ettringite au cours de l’hydratation du ciment Portland et du ciment sulfoalumineux. Le premier étant encore actuellement le ciment le plus utilisé en Europe et le second étant en plein essor. Une description de ces deux systèmes permet ainsi de mieux comprendre l’intérêt d’étudier spécifiquement l’ettringite. L’ettringite se forme cependant dans d’autres systèmes tels que les ciments au laitier[25] ou les ciments alumineux, CAC[26]. Dans un souci d’alléger les équations chimiques, les notations cimentières seront par la suite utilisées pour le $3CaO.Al_2O_3$ (C_3A), $3CaO.SiO_2$ (C_3S), $2CaO.SiO_2$ (C_2S), $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ (C_4AF), $CaSO_4$ ($C\bar{S}$), $4CaO.3Al_2O_3.SO_3$ ($C_4A_3\bar{S}$), $Ca_4Al_2(SO_4)(OH)_{12}.6H_2O$ ($C_4A\bar{S}H_{12}$) et $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$ ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$).

2.1 Ciments Portland et ciments sulfoalumineux

2.1.1 Ciments Portland

Une grande partie des ciments utilisés dans le monde sont des ciments dits Portland ou au moins des mélanges contenant du ciment Portland. La première étape dans la production d’un ciment est toujours la production d’un clinker. Dans le cas des ciments Portland, la clinkérisation consiste en une cuisson à 1450°C d’un mélange de 80 % de calcaire et 20 % d’argile. A 900°C se produit la réaction de décarbonatation du calcaire, qui produit du CaO et libère du CO₂. Cette réaction est en grande partie responsable du caractère très polluant de la production de ciment[27, 28]. On estime que l’industrie cimentière est responsable de 5 à 8 % des émissions mondiales de CO₂. L’oxyde de calcium produit réagit ensuite avec les oxydes de silicium, d’aluminium ou de fer provenant de l’argile pour former diverses phases. Le clinker est au final composé d’un mélange de phases, le Tableau I.2.1 donne les principaux constituants du clinker Portland ainsi que leur pourcentage[5].

Phase	Notation cimentière	Quantité
$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_3S	50-70%
$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	C_2S	15-30%
$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A	5-10%
$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF	5-15%

TABLE I.2.1 – Natures et quantités moyennes des phases composant un clinker Portland

Le clinker est ensuite mélangé avec du sulfate de calcium pour donner le ciment. Lorsque le ciment est mis en contact d'eau, les anhydres le composant se transforment en hydrates via des processus de dissolution-précipitation. Dans les ciments Portland c'est l'hydratation de l'aluminate tricalcique C_3A en présence de sulfate de calcium qui va conduire à la formation de l'ettringite.

2.1.2 Ciments sulfoalumineux (CSA)

L'essor des ciments sulfoalumineux a commencé dans les années 1970 en Chine. Les ciments CSA présentent une chimie différente de celle des ciments Portland, ils sont fabriqués à partir de calcaire, de bauxite et de sulfate de calcium. En plus des phases C_2S et C_4AF présentes également dans les Portland, la clinkérisation du CSA permet la formation d'une phase appelée yeelite. La yeelite est composée de calcium, d'aluminium et de sulfate, sa formule est $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}\text{SO}_4$ soit $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ en notation cimentière. Le clinker CSA est généralement cobroyé avec 15 à 25 % de sulfate de calcium pour obtenir le ciment CSA et optimiser sa prise et ses résistances mécaniques[29]. L'appellation de ciments sulfoalumineux regroupe une très large gamme de ciments, dont le point commun est de contenir de la yeelite[30]. Il existe par exemple la sous-famille des ciments sulfoalumineux alitiques qui se caractérisent par la présence simultanée d'alite (C_3S) et de yeelite mais sans bélite (C_2S) ou la sous-famille des ciments sulfoalumineux bélitiques qui eux contiennent yeelite et bélite mais sans alite. Même si les compositions peuvent être très variables, un ciment CSA est composé en moyenne de 60 % de yeelite. La yeelite en présence de sulfate de calcium et d'eau va s'hydrater pour former principalement de l'ettringite, qui est donc l'hydrate responsable de la prise des ciments CSA. Les ciments sulfoalumineux présentent un intérêt écologique par rapport aux Portland. En effet, leur contenu plus faible en calcaire, leur température de clinkérisation plus basse et leur caractère plus friable qui les rend plus facile à broyer contribuent à rendre la production des CSA moins énergivore et moins polluante[27]. En outre, ces ciments sulfoalumineux présentent des propriétés intéressantes comme une prise rapide, des résistances mécaniques importantes au jeune âge ou encore une résistance accrue en présence

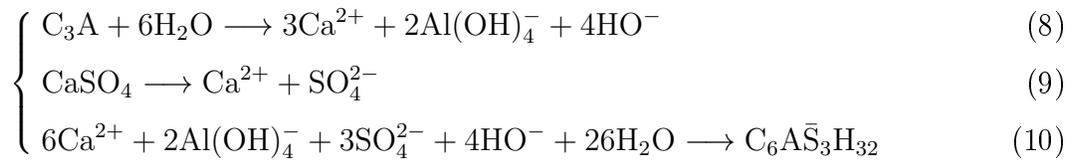
de milieux agressifs chimiquement. Toutes ces caractéristiques expliquent l'utilisation grandissante des CSA, qui justifie que l'on s'intéresse à la formation de l'ettringite, son principal hydrate.

2.2 Hydratation du C_3A , isolé ou dans les ciments Portland

2.2.1 Hydratation du C_3A seul

Réactions d'hydratation en présence ou non de sulfate de calcium

La réaction du C_3A avec de l'eau donne lieu à la formation de $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ (C_2AH_8) et de $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$ (C_4AH_{13}) (hydroxy-AFm), qui peut également exister sous la forme de $4CaO.Al_2O_3.19H_2O$ (C_4AH_{19}). Tous ces hydrates sont métastables et finissent par se convertir en hydrogrenat $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ (C_3AH_6)[5]. Cette réaction de l'aluminate tricalcique seul avec de l'eau est extrêmement rapide et provoque une prise flash du ciment, la période d'ouvrabilité devient trop réduite et la pâte de ciment est inutilisable. Pour éviter ce phénomène et contrôler l'hydratation du C_3A , du sulfate de calcium est ajouté au clinker. Le sulfate de calcium peut être ajouté sous forme de gypse $CaSO_4.2H_2O$, d'hémihydrate $CaSO_4.0.5H_2O$ ou d'anhydrite $CaSO_4$. Dans ce cas, les deux réactifs vont se combiner pour former l'ettringite via un processus de dissolution-précipitation, les réactions couplées suivantes ont lieu :



La précipitation des hydrates et la dissolution des phases anhydres ont très vite lieu simultanément. Lorsque du gypse est utilisé comme source de sulfate de calcium, la production de phases AFm : hydroxy-AFm C_4AH_{13} ou monosulfoaluminate $C_4A\bar{S}H_{12}$, en tout début d'hydratation en parallèle de l'ettringite est possible[31, 32]. Si le sulfate de calcium provient d'hémihydrate, cette production initiale de phases AFm ne semble plus avoir lieu[33]. Cette observation fût attribuée à la plus grande solubilité de l'hémihydrate qui permet l'obtention de degrés de sursaturation par rapport à l'ettringite plus élevés dès le début de réaction.

Cinétique de la réaction d'hydratation du C_3A en présence de $CaSO_4$

La cinétique d'hydratation du système $C_3A/CaSO_4$ a été étudiée, que ce soit en pâte ou en suspension diluée[31, 34–41]. Dans tous les cas, les observations ont conclu à une réaction pouvant être divisée en deux périodes distinctes. La Figure I.2.1 reprise des travaux de Minard[31] présente l'évolution du flux thermique et de la conductivité lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et gypse en suspension diluée.

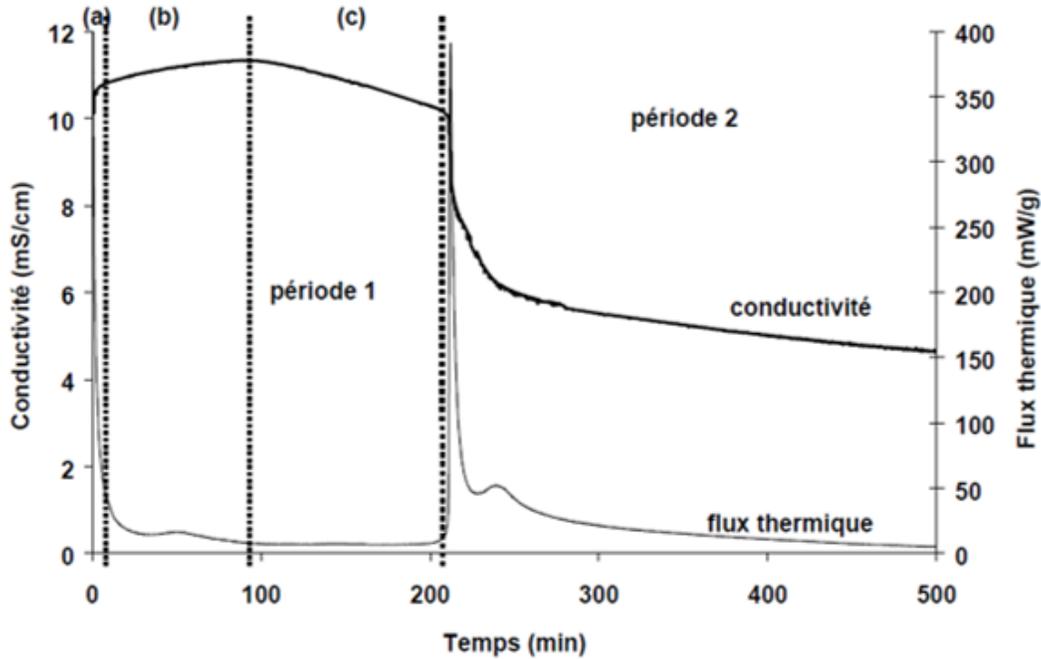


FIGURE I.2.1 – Evolution du flux thermique et de la conductivité lors de l'hydratation de 2 g de C_3A et 0.258 g de gypse dans 50 mL de solution saturée par rapport à $Ca(OH)_2$, $L/S=25$ à $25^\circ C$. Figure adaptée de [31]

L'évolution du flux de chaleur fait apparaître deux composantes exothermiques principales. Le pic initial correspond principalement à la dissolution des solides et est suivi par une période de faible activité thermique. La première période correspond à la période de formation de l'ettringite et se termine lorsque tout le gypse a été dissous et que tous les ions sulfates présents en solution ont été consommés. L'épuisement des sulfates se traduit par une reprise de l'activité thermique et l'apparition du second pic exothermique. Cette reprise de l'activité thermique est attribuée à la dissolution très rapide du C_3A , qui conduit à la précipitation d'hydroaluminates de calcium et se traduit par la forte diminution de la conductivité à cet instant. La seconde période après l'épuisement des ions sulfates voit la précipitation de monosulfoaluminate à partir de la dissolution du C_3A n'ayant pas réagi et de l'ettringite précédemment formée selon la réaction globale :



La cinétique de formation de ce monosulfoaluminate $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ est discutée. Certains affirment que la conversion d'ettringite en monosulfoaluminate est un processus lent et que des cristaux d'ettringite sont toujours présents après plusieurs jours[31] tandis que d'autres affirment que la réaction est très rapide et la disparition de l'ettringite quasi instantanée après l'épuisement des réserves de sulfate[36].

2.2.2 Hydratation du C_3A dans les ciments Portland

L'hydratation d'un ciment Portland peut s'apparenter en première approximation à l'hydratation d'un ciment modèle composé de trois phases : l'alite C_3S , le C_3A et le sulfate de calcium. Les autres phases principales du ciment Portland que sont la bélite C_2S et le C_4AF sont en effet connues pour leur faible contribution au jeune âge. L'hydratation d'un ciment résulte d'interactions entre les différentes phases et n'est pas la simple somme des réactions de ses constituants. Dans le cas du ciment modèle $C_3S - C_3A - CaSO_4$, la présence d'alite va influencer sur la réactivité du C_3A et inversement[42–45].

Quennoz[46] a étudié l'hydratation d'un de ces ciments modèles, composé d'un clinker polyphasé alite/ C_3A (92/8 wt%) mélangé à 4.1 wt% de gypse et hydraté avec de l'eau distillée à un ratio liquide/solide $L/S = 0.4$. L'hydratation de ce ciment modèle a été comparée à l'hydratation d'un système $C_3A -$ gypse étudié précédemment[36]. L'hydratation d'un système $C_3A -$ gypse se caractérise par un pic exothermique très intense (suivi parfois d'un plus petit) apparaissant à l'épuisement des sulfates (voir période 2 Figure I.2.1) alors que lors de l'hydratation du ciment modèle deux pics exothermiques, moins intenses et plus larges, ont été observés. Le premier pic, additionnel, apparaît à l'épuisement du gypse et avant le début de formation du monosulfoaluminate. Son caractère exothermique est dû à une accélération de la dissolution du C_3A lorsque la concentration en ions sulfate dans la solution diminue. Cependant le produit d'hydratation formé est toujours l'ettringite ; cela est rendu possible par la désorption de sulfate préalablement adsorbé à la surface des C-S-H (produit d'hydratation de l'alite)[47]. Le second pic exothermique du ciment modèle est comparable à celui observé pour le système $C_3A -$ gypse et correspond au début de la formation de monosulfoaluminate à partir de C_3A et d'ettringite. La diminution de la quantité d'ettringite via la formation de monosulfoaluminate dans le ciment modèle est cependant très progressive. Cela diffère foncièrement du système $C_3A -$ gypse où une conversion quasi instantanée de la totalité de l'ettringite en monosulfoaluminate à l'épuisement des ions sulfates avait été rapportée[36].

Cette observation d'une ettringite persistante à long terme dans un ciment modèle est en adéquation avec des études menées sur de vrais ciments Portland. En général, pour un ciment Portland classique, le gypse ou autre sulfate de calcium n'est plus détectable après 24 h. L'ettringite est détectée au bout de quelques heures et atteint son maximum au bout de 24 h, ensuite sa proportion diminue au profit des phases AFm[5]. L'ettringite peut cependant persister indéfiniment dans la matrice et c'est ce que semblent prouver certaines études qui rapportent toujours la présence d'ettringite après plusieurs mois voire un an[48, 49].

2.2.3 Hypothèses sur les paramètres limitant la première période d'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium

Comme expliqué précédemment, du sulfate de calcium est ajouté au ciment pour réguler l'hydratation du C_3A , qui seul conduit à un phénomène de prise flash. Les mécanismes par lesquels le sulfate de calcium réduit la cinétique d'hydratation du C_3A , via la formation d'ettringite et éventuellement de phases AFm[31–33], ont été particulièrement discutés ces dernières années et le sont toujours actuellement. Il existe deux principales hypothèses pour expliquer ce ralentissement.

La première hypothèse décrit la formation d'une "barrière de diffusion" composée d'hydrates autour des grains de C_3A , supposée bloquer physiquement le contact entre la surface du C_3A et la phase aqueuse. Même s'il a été montré que l'ettringite se formait via un mécanisme en solution et non pas via un mécanisme de surface[50], Collepardi évoque une formation préférentielle des cristaux d'ettringite à la surface du C_3A [34]. La morphologie en forme d'aiguilles microniques des cristaux d'ettringite et donc la forte porosité du réseau de cristaux formés[41] semble cependant peu compatible avec la formation d'une barrière de diffusion. Certains auteurs évoquent la possibilité que la couche d'hydrates entourant les grains de C_3A soit également composée d'hydroxy-AFm[40, 51]. Il a cependant été observé que la formation de phase hydroxy-AFm en l'absence de sulfate de calcium ne provoquait pas de retard dans l'hydratation du C_3A et qu'en présence d'hémihydrate, évitant la formation d'hydroxy-AFm, le retard d'hydratation existait malgré tout[33, 36]. L'hypothèse évoquant le ralentissement de la cinétique d'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium par la formation d'une barrière de diffusion composée d'hydrates semble actuellement peu envisageable.

L'hypothèse plébiscitée ces dernières années explique le ralentissement de l'hydratation du C_3A par une adsorption d'ions sulfate et/ou d'ions calcium à sa surface, limitant ainsi sa dissolution. L'adsorption des ions sulfates sur les sites actifs du C_3A a été tenue pour responsable du retard d'hydratation par Feldman[52] mais l'absence de retard avec d'autres types de sulfates comme Na_2SO_4 [34] a fait évoluer la théorie. Skalny[53] évoque une dissolution non congruente du C_3A laissant une couche riche en aluminium à la surface et sur laquelle les ions Ca^{2+} viennent s'adsorber. Cela crée des particules chargées positivement sur lesquelles les ions sulfates vont à leur tour venir s'adsorber. De nombreux auteurs ont par la suite supporté cette théorie[31, 33, 36, 54, 55]. Récemment Myers[56, 57] a proposé un modèle pour l'inhibition de la dissolution du C_3A basé directement sur la complexation de paires d'ions Ca - S sur la couche riche en Al.

Ces deux hypothèses considèrent la dissolution du C_3A (équation 8) comme le processus cinétique limitant durant l'hydratation de C_3A en ettringite. Aucune preuve claire n'a cependant été apportée que la précipitation d'ettringite (équation 10) n'a pas également son rôle à jouer sur la cinétique.

2.3 Hydratation de la yeelite dans les ciments CSA

La quantité de sulfate de calcium contenue dans un ciment sulfoalumineux joue grandement sur la nature des produits d'hydratation formés. Glasser et Zhang[29] ont étudié l'influence de la quantité de gypse ajoutée à un clinker sulfoalumineux sur la nature des produits d'hydratation formés. La Figure 1.2.2 reprise de leurs travaux montre que la proportion de gypse joue surtout sur la distribution entre monosulfoaluminate et ettringite.

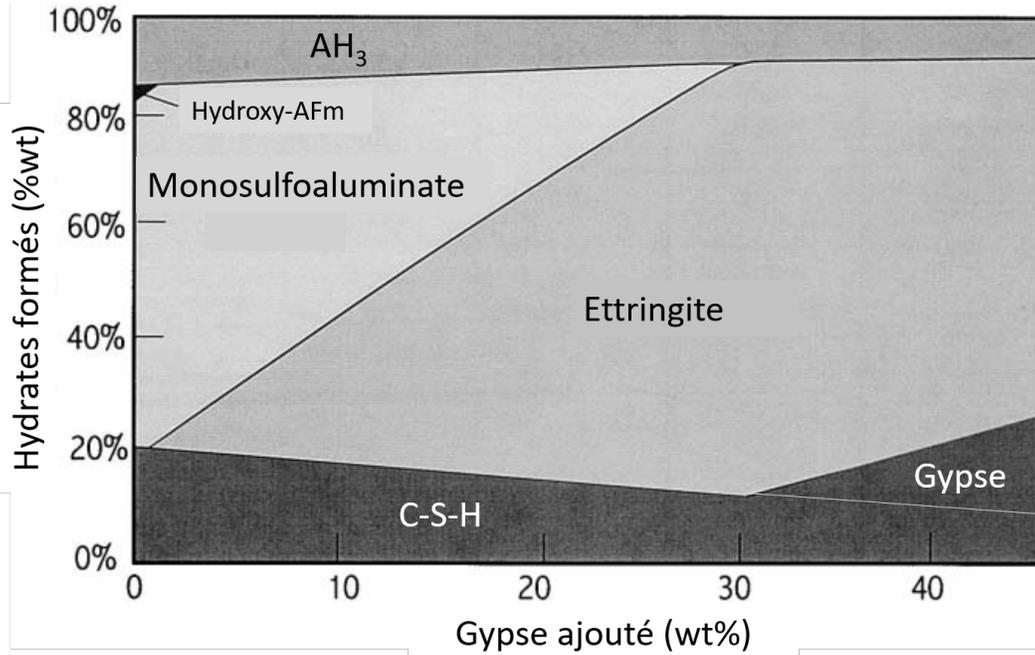


FIGURE 1.2.2 – Calcul de la composition de la phase hydratée (phase ferrite exclue) d'un clinker CSA (47.5% yeelite, 26.6% bélite, 11.5% C_6AF_2 , 5.5% anhydrite) mélangé avec différentes quantités de gypse. Figure adaptée de [29]

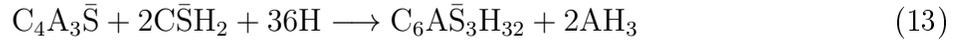
La proportion d'ettringite formée augmente avec la quantité de gypse ajoutée et au-dessus de 30 % le monosulfoaluminate disparaît totalement au profit de l'ettringite. L'influence du sulfate de calcium sur la nature des hydrates formés est directement liée à son influence sur l'hydratation de la yeelite, phase principale des ciments CSA. L'hydratation des sulfoalumineux, et en particulier l'hydratation de la yeelite ($C_4A_3\bar{S}$), a été étudiée par de très nombreux auteurs[30, 58–63]. La nature des produits d'hydratation de la yeelite va dépendre de la présence ou non de sulfate de calcium et d'hydroxyde de calcium (portlandite).

Dans l'eau pure on observe la formation de monosulfoaluminate et d'hydroxyde d'aluminium :

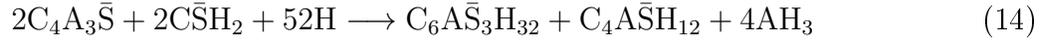


Un mélange de $C_4A_3\bar{S}$ et de gypse ($C\bar{S}H_2$) avec un ratio molaire d'au moins 1 :2 amène

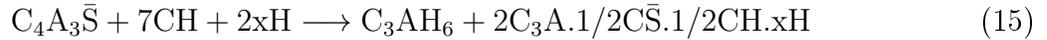
à la précipitation d'ettringite :



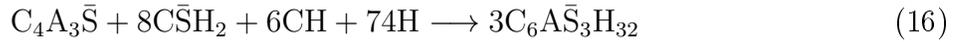
Un mélange de $C_4A_3\bar{S}$ avec une quantité réduite de $C\bar{S}H_2$ provoque la précipitation d'une combinaison d'ettringite et de monosulfoaluminate :



Un mélange de $C_4A_3\bar{S}$ avec $Ca(OH)_2$ mais sans présence de sulfate de calcium amène à la précipitation d'une phase d'hydrogrenat C_3AH_6 et d'une phase AFm de composition approximative $C_3A.1/2C\bar{S}.1/2CH.xH$:



En présence de quantités suffisantes de gypse et d'hydroxyde de calcium, l'ettringite est le seul produit formé selon :



En plus de son influence sur la nature des produits d'hydratation de la yeelite, le sulfate de calcium va également avoir une influence sur la cinétique. Il a été montré que l'hydratation de la yeelite, seule ou dans un ciment, est d'autant plus rapide que la concentration en sulfate de calcium est élevée[61, 64].

2.4 Mécanismes de prise des ciments

Le ciment est un matériau polyphasé formé de différents composés chimiques anhydres. C'est un liant hydraulique qui va réagir chimiquement avec l'eau pour former de nouvelles phases appelées hydrates. La formation de ces hydrates en lieu et place de l'eau et les forces qui les relient[65–67] vont entre autre être responsables de la prise du matériau, c'est à dire d'un accroissement de la cohésion de la pâte et de l'apparition de résistances mécaniques. L'hydratation n'est pas le seul paramètre influençant la prise, par exemple le rapport E/C (ratio massique eau/ciment) joue beaucoup sur la prise et l'augmentation de résistance d'une pâte de ciment, pour un degré d'avancement de l'hydratation équivalent. La prise dans le cas d'un ciment Portland riche en silicium a été décrite par Jiang[68] comme passant par deux étapes fondamentales et successives : une étape de coagulation et une étape de rigidification. L'étape de coagulation intervient dans les minutes qui suivent l'étape de mélange et consiste en une agglomération des particules d'anhydres pour former une "structure connectée", ce

qui conduit à des contacts interparticulaires. La structure formée pendant la coagulation peut facilement être détruite par un traitement mécanique. La "structure connectée" résultant de l'étape de coagulation est ensuite rigidifiée dans une seconde étape. La rigidification est due à la formation d'hydrates au voisinage des points de contact entre les grains anhydres. La cohésion de la pâte à cette étape est proportionnelle à la quantité d'hydrates précipités et la structure ainsi rigidifiée n'est plus réversible mécaniquement. Par la suite les hydrates, ayant un volume molaire plus important que les anhydres, comblent de plus en plus la porosité des pâtes de ciments et les résistances mécaniques augmentent.

2.4.1 Prise des ciments Portland

Le ciment Portland classique est principalement composé d'alite C_3S (voir Tableau I.2.1), cette dernière réagit relativement vite avec l'eau et est la phase la plus importante pour le développement des résistances mécaniques[5]. L'alite et le C_3A réagissent beaucoup plus rapidement que la bélite C_2A et la ferrite C_4AF . La réactivité de la bélite peut par exemple devenir réellement significative qu'à partir de 10 jours[69].

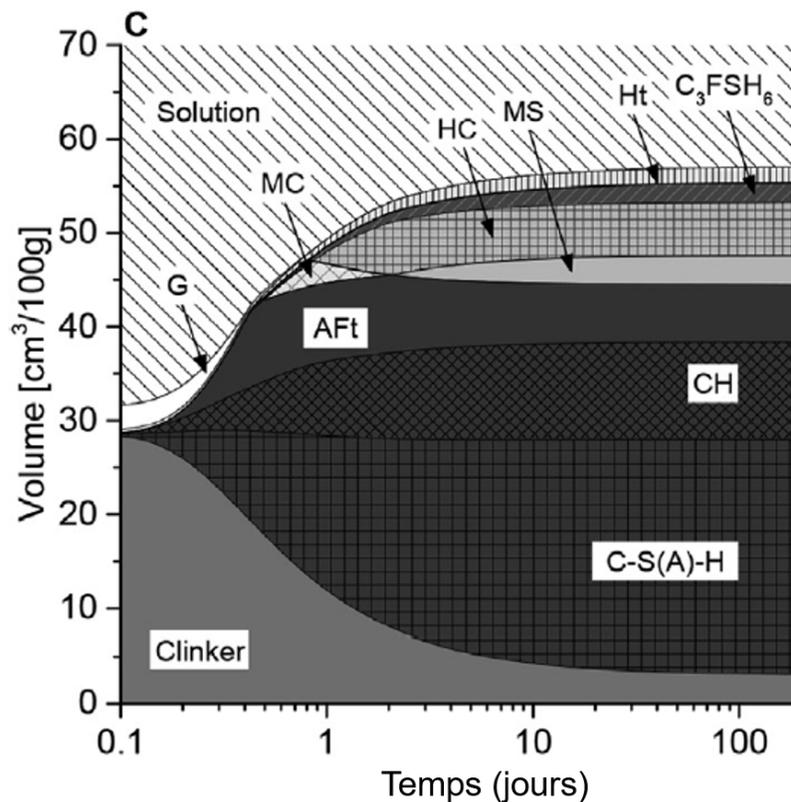


FIGURE I.2.3 – Volume des différentes phases en fonction du temps lors de l'hydratation d'un ciment Portland commercial CEM I 52.5 R, modélisé par GEMS. C-S(A)-H : phases C-S-H avec incorporation possible d'Al, CH : portlandite, AFt : ettringite, MC : monocarbonate, HC : hemicarbonate, Cc : calcite, Ht : hydrotalcite, C_3FSH_6 : hydrogrenat contenant du fer, G : gypse. Figure reprise de [48]

L'évolution des phases formées au cours de l'hydratation d'un ciment Portland commercial a été modélisée par Zajac[48] en utilisant le logiciel GEMS. La Figure I.2.3 reprise de ses travaux présente l'évolution du volume des phases au cours de l'hydratation. La prise des ciments Portland est principalement liée à l'hydratation de l'alite. C'est la croissance des C-S-H entre les grains de ciment qui va lier la pâte et provoquer une prise après 3 ou 4 h d'hydratation[70]. Lei[71] a étudié les effets de l'hydratation sur la microstructure et les propriétés rhéologiques d'une pâte de ciment au très jeune âge. Le principal produit d'hydratation observé a été le C-S-H et une augmentation progressive de la limite d'élasticité de la pâte a été détectée simultanément à sa précipitation. L'augmentation de l'élasticité de la pâte reflète un renforcement des liens entre particules, attribué au C-S-H. La rhéologie a également été utilisée par Nachbaur[65] pour étudier cette fois-ci l'évolution structurale de pâtes de ciment et de silicate tricalcique pur. Les deux types de pâtes ont eu un comportement similaire. Ces deux études confirment que la prise, et plus globalement le comportement rhéologique d'un ciment Portland au jeune âge, est principalement le fait de la formation des C-S-H via l'hydratation de l'alite. La formation d'ettringite à partir du C_3A en présence de sulfate de calcium participe peu à la prise et à l'évolution des résistances mécaniques d'un ciment Portland, de par le faible volume précipité comparé aux autres hydrates. La précipitation d'ettringite au jeune âge peut cependant jouer sur la période d'ouvrabilité et sa présence peut influencer sur la microstructure de la pâte.

2.4.2 Prise des ciments CSA

La formation d'ettringite, qui avait un rôle mineur dans la prise des ciments Portland, va cette fois-ci être déterminante pour la prise des ciments CSA. L'hydratation au jeune âge des CSA est reliée à la réactivité de la yeelimite, phase anhydre principale[59, 63, 72, 73]. Cette yeelimite en présence de sulfate de calcium conduit notamment à la précipitation d'ettringite. Winnefeld et Lothenbach[63] ont modélisé l'évolution des phases en présence lors de l'hydratation d'un ciment CSA commercial composé de yeelimite à 54 %, de bélite à 19 % et d'anhydrite à 21 %. La Figure I.2.4 reprise de leurs travaux montre que l'ettringite est le premier et le plus abondant hydrate formé.

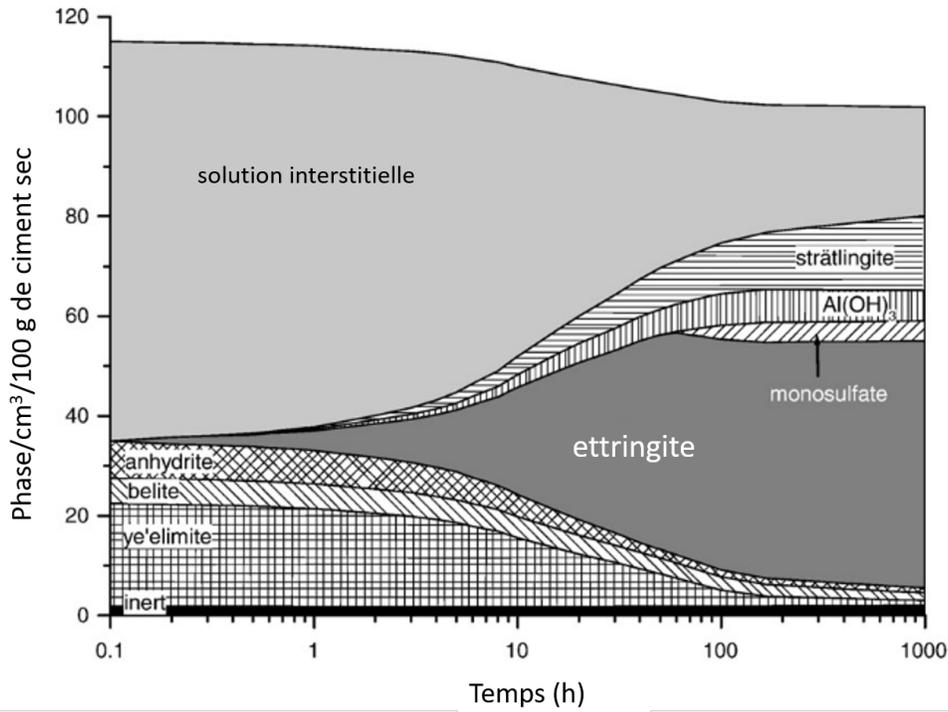


FIGURE I.2.4 – Modélisation de l'évolution des volumes des phases en présence lors de l'hydratation d'un ciment CSA commercial (54 % yeelinite, 19 % bélite et 21 % anhydrite). Figure adaptée de [63]

C'est la réactivité de la yeelinite et la formation d'ettringite qui contrôlent le durcissement initial du matériau[59]. Zhang[59] évoque la formation initiale d'un "squelette" d'ettringite simultané à un dégagement de chaleur et une perte de plasticité de la pâte de ciment. La pâte gagne ensuite en résistance au fur et à mesure que ce squelette se remplit de plus en plus de cristaux d'ettringite.

Les espèces formées lors de l'hydratation d'une pâte de ciment ont une influence considérable sur les propriétés rhéologiques et le développement des résistances mécaniques. En particulier, pour les CSA la formation de l'ettringite va jouer un rôle déterminant dans le comportement rhéologique de la pâte au jeune âge. Vladu[74] a étudié la rhéologie de suspensions d'ettringite pure avec des fractions volumiques différentes. La viscosité des suspensions a été mesurée. La viscosité a été prouvée comme augmentant avec la fraction volumique, un changement marqué a été observé pour une fraction volumique d'environ 0.01. Cette concentration en cristaux d'ettringite a été identifiée comme la concentration de "chevauchement", au-dessus le système est en régime semi-dilué. Les interactions entre les aiguilles deviennent significatives et un comportement rhéofluidifiant est observé. Li[75] a introduit de l'ettringite "superfine", précédemment synthétisée, lors de l'hydratation d'un matériau à base de CSA afin d'étudier son influence sur l'hydratation, la microstructure et les propriétés du matériau. La présence initiale de petits cristaux d'ettringite a agi comme un ensemencement et

réduit la période initiale. Cela a provoqué une accélération de l'hydratation au jeune âge, résultant en un temps de prise plus court. Cette production plus rapide d'ettringite a provoqué une amélioration des performances mécaniques de la pâte, lorsque 4 % d'ettringite superfine avaient été ajoutés à la pâte, la résistance à la compression à 4 h a été améliorée de 380 %. Une étude très similaire[76] arrive aux mêmes conclusions quant à l'effet de l'ensemencement, en précisant toutefois que l'ajout de plus de 1 % de "germes" d'ettringite provoquait une diminution de la résistance à la compression à 28 jours. L'augmentation du contenu en "germes" a également été prouvée comme diminuant la viscosité plastique et la limite d'élasticité de la pâte de CSA. Ces deux études prouvent que la formation d'ettringite a une influence directe sur la prise des ciments CSA.

3 Ettringite secondaire ou différée et influence sur la stabilité de la matrice cimentaire

3.1 Mécanismes d'expansion

La formation d'ettringite à partir de C_3A ou de yeelite intervient dans les premières heures d'hydratation d'une pâte de ciment, lorsque celle-ci est encore plastique. La formation de ce type d'ettringite est parfois qualifiée de primaire, en opposition à l'ettringite secondaire, ou différée, se formant dans une matrice cimentaire déjà durcie. Si la formation d'ettringite continue à avoir lieu après la prise, de manière hétérogène dans la matrice, alors le matériau va subir des tensions internes. Ces tensions, provoquées par des différences de volume induites par la cristallisation, peuvent mener à des fissures ou à une rupture du matériau. La théorie plébiscitée ces dernières années pour expliquer ces phénomènes est la "Crystal Growth Theory", basée sur l'idée qu'un cristal en développement dans un espace confiné est capable d'exercer des pressions sur les parois environnantes. Cette théorie a été reprise en détails par Bizzozero dans sa thèse[77] et il a de plus étudié le lien entre sursaturation, porosité et expansion. Il a montré que la sursaturation par rapport à l'ettringite détermine le diamètre minimum des pores dans lesquels elle peut croître. Avec une sursaturation élevée, un plus large volume de pores est accessible pour former des cristaux d'ettringite secondaire, une pression accrue sera exercée sur la matrice cimentaire. De plus, la pression résultant de la croissance cristalline est inversement proportionnelle à la taille des pores, plus le pore est petit plus forte sera la pression. Cela explique pourquoi les systèmes ayant une large porosité seront moins sujets à l'expansion à long terme que les systèmes où les pores sont plus petits.

3.2 Formation de l'ettringite secondaire

Cette formation d'ettringite secondaire peut uniquement avoir lieu si la matrice cimentaire est mise en contact d'eau ou d'un environnement humide. S'il reste des particules anhydres n'ayant pas réagi dans la matrice durcie, alors le fait d'être à nouveau en contact d'eau va réactiver les réactions d'hydratation et relancer le processus de formation d'ettringite. On parle dans ce cas de post-hydratation. La formation d'ettringite secondaire impliquant une attaque sulfatique est qualifiée d'ettringite différée ou DEF (Delayed Ettringite Formation). La formation d'ettringite différée peut être provoquée par une attaque sulfatique externe (ESA) si les sulfates impliqués proviennent de l'environnement. Si les sulfates impliqués proviennent de la matrice elle-même, du ciment ayant une haute teneur en sulfates ou des granulats contenant du gypse, alors l'attaque sulfatique est qualifiée d'interne (ISA)[78].

3.2.1 Attaque sulfatique externe

Pour qu'une attaque sulfatique externe ait lieu, trois conditions doivent être réunies : une matrice cimentaire perméable, un environnement riche en sulfate et la présence d'eau. La Figure I.3.1 reprise de l'article de Collepardi[78] représente ces conditions.

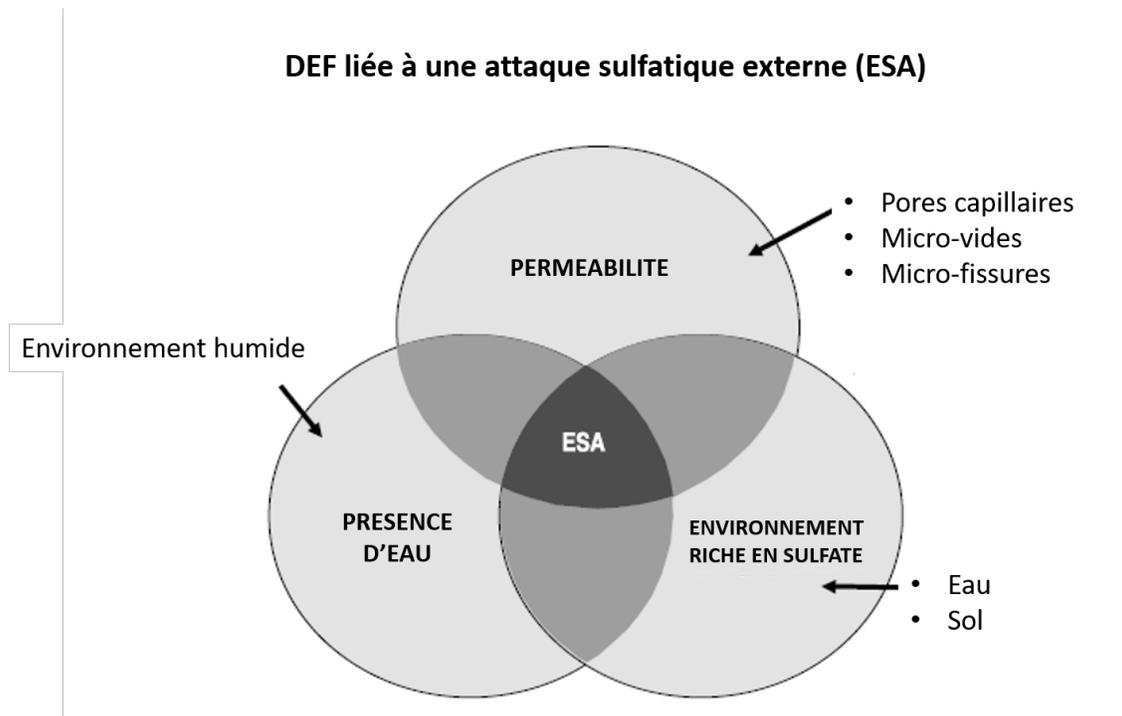


FIGURE I.3.1 – Représentation ternaire de la production d'ettringite différée liée à une attaque sulfatique externe, figure adaptée de[78]

Lorsque les trois conditions sont réunies, les ions sulfates provenant de l'environnement et transportés dans la matrice perméable grâce à l'eau présente, vont réagir avec les hydrates

d'aluminate de calcium C-A-H et avec le monosulfoaluminate $C_4A\bar{S}H_{12}$ pour former de l'ettringite différée.

3.2.2 Attaque sulfatique interne

L'attaque sulfatique interne a lieu lorsque la source de sulfate impliquée provient de la matrice cimentaire elle-même. Cette libération de sulfate tardive peut être attribuée à plusieurs causes : des granulats contenant du gypse n'ayant pas été immédiatement utilisé pour former de l'ettringite primaire, une décomposition thermique de l'ettringite primaire à la chaleur ou une libération progressive des ions sulfates adsorbés à la surface des C-S-H[79–81]. La présence d'eau et de micro-fissures est également indispensable à l'attaque sulfatique interne. En effet, la présence d'eau permet la migration des ions réactifs dans les micro-fissures où l'ettringite va pouvoir se développer. La Figure I.3.2 reprise de l'article de Collepardi[78] représente les conditions nécessaires à l'apparition d'ettringite différée via une attaque sulfatique interne.

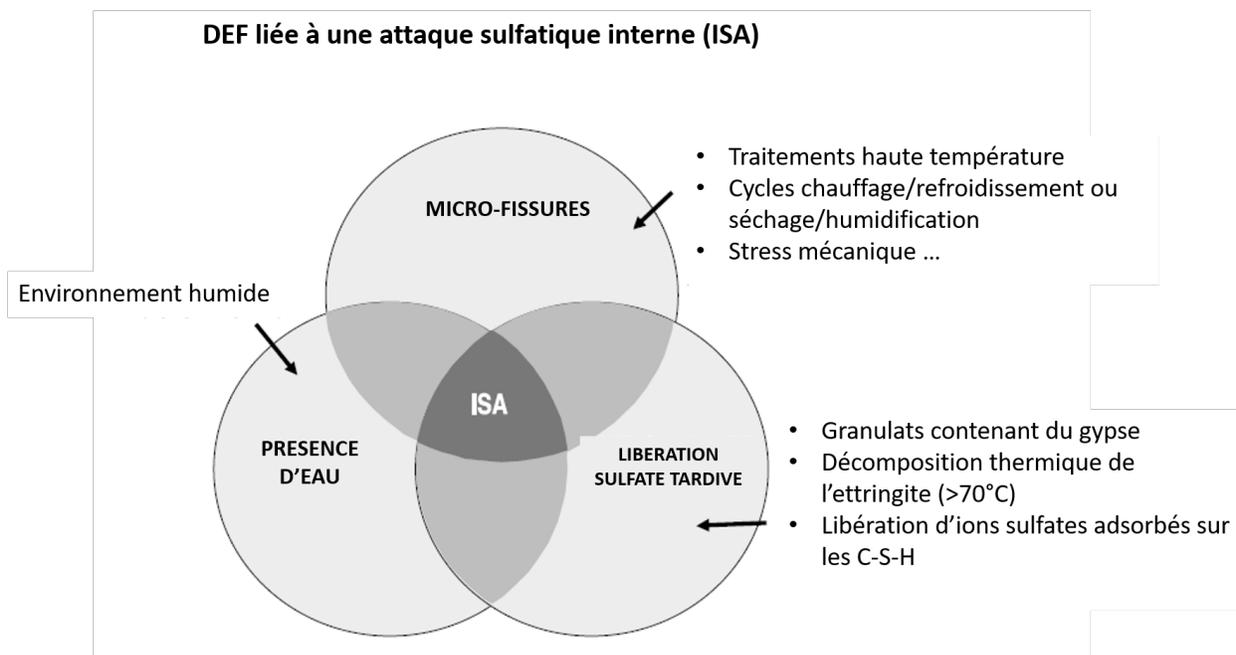


FIGURE I.3.2 – Représentation ternaire de la production d'ettringite différée liée à une attaque sulfatique interne, figure adaptée de[78]

4 Morphologie de l'ettringite et paramètres l'influençant

De part sa structure cristalline, l'ettringite forme des cristaux prismatiques hexagonaux ou aciculaires[5, 82, 83]. De nombreux paramètres peuvent cependant avoir une influence sur la morphologie ou la taille des cristaux formés.

4.1 Influence du pH ou de la présence de chaux

Mehta[84] décrit deux types d'ettringite selon la concentration en ions hydroxyde présente :

- Ettringite de type I : cristaux longs et plats qui peuvent faire entre 10 et 100 μm et plusieurs μm d'épaisseur et qui sont formés à faible concentration en ions hydroxyde.
- Ettringite de type II : petits cristaux en forme de baguettes faisant seulement 1 à 2 μm de long et 0.1 à 0.2 μm d'épaisseur, formés lorsque la concentration en hydroxyde est élevée, comme c'est le cas dans les ciments Portland.

Cette influence du pH a également été mise en évidence par Goetz-Neunhoeffer[83]. Des observations MEB de cristaux d'ettringite synthétisés à différents pH et selon différentes méthodes ont révélé des différences de morphologies importantes. L'ettringite a été synthétisée à partir de solutions de chaux et de sulfate d'aluminium, en présence ou non de sucrose. Le sucrose est parfois utilisé car il permet l'obtention de plus forte concentration de calcium en solution. En présence de sucrose et à un pH de 9.5 les cristaux d'ettringite formés sont de fines et longues aiguilles, faisant au maximum 110 μm et avec un ratio longueur/diamètre de 20. Toujours avec la présence de sucrose lors de la synthèse mais à pH = 12.5, les cristaux formés sont de petits prismes d'environ 12 μm de long et avec un ratio longueur/diamètre de 4.5. Enfin l'ettringite synthétisée sans sucrose à pH = 12.5 se présente également sous forme de fines aiguilles mais plus petites, environ 12 μm en moyenne.

La présence de chaux, en jouant sur le pH, peut également avoir une influence sur la morphologie des cristaux d'ettringite. Mehta[50] a observé que lors de l'hydratation d'une pâte à base de yeelite et de gypse, les cristaux formés en présence de chaux faisaient environ 1 μm de long et 0.25 μm de large alors qu'en l'absence de chaux ils atteignaient 6-8 μm de long et 0.5-1 μm de large.

4.2 Influence de l'espace disponible pour la cristallisation

De longs et fins cristaux d'ettringite sous forme d'aiguille sont très régulièrement observés lorsque la cristallisation a lieu en conditions diluées[82, 83]. En revanche lorsque l'hydratation a lieu en pâte, les cristaux d'ettringite formés sont généralement beaucoup plus petits. Mehta[85, 86] a étudié l'hydratation d'un mélange stoechiométrique de $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} - \text{C}\bar{\text{S}} - \text{C}$ avec une quantité d'eau minimale pour mener à la formation d'ettringite. Il rapporte que les cristaux d'ettringite formés n'étaient pas sous forme d'aiguilles mais de petits prismes hexagonaux ayant un ratio d'aspect 1 :3. La morphologie des cristaux d'ettringite en pâte dépendrait du ratio L/S et globalement de l'espace disponible. De longues aiguilles d'ettringite jusqu'à 100 μm de long pourraient seulement se former lorsque suffisamment de place est disponible, ce qui est généralement le cas lorsque le ratio liquide/solide est élevé ou lorsqu'on se trouve

dans une cavité de la pâte de ciment hydratée[50]. Meredith[37] a étudié par MEB environnemental la formation des hydrates lors de l'hydratation de C_3A avec différentes quantités de gypse et différents ratios L/S. Pour une utilisation de 25 % de gypse, les cristaux d'ettringite formés sont plus courts lorsque le ratio L/S est faible et plus longs lorsque le L/S est égal à 10. Cette observation semble en accord avec les résultats de Mehta. Meredith précise également qu'avec 25 % de gypse et un L/S de 0.5 la quantité de monosulfoaluminate précipité augmente fortement alors qu'à l'inverse avec un L/S de 10 le monosulfoaluminate n'est plus observé.

4.3 Influence des superplastifiants

De part son haut potentiel zeta, l'ettringite peut adsorber à sa surface de grandes quantités de plastifiants[87]. Cette adsorption peut provoquer des changements de taille et de morphologie des cristaux. Les superplastifiants peuvent provoquer des vitesses de nucléation accrues, de sorte qu'un nombre plus important de cristaux est initialement formé mais chacun aura donc accès à moins de réactifs pour croître. Les cristaux d'ettringite seront donc plus petits qu'en absence de superplastifiant[88]. Les superplastifiants peuvent aussi modifier la morphologie cristalline par une adsorption favorisée sur certaines faces du cristal. Les superplastifiants peuvent adhérer à certaines faces et non à d'autres, ce qui va limiter la croissance du cristal dans certaines directions[89].

4.4 Influence d'autres composés

De nombreux composés chimiques peuvent se retrouver dans une pâte de ciment, certains vont perturber la formation de l'ettringite. Cody[88] a conduit une étude sur plus de 300 composés chimiques afin d'étudier leur influence sur la germination, la croissance, la morphologie ou la stabilité de l'ettringite. Par exemple la plupart des acides carboxyliques n'ont pas d'effet sur l'ettringite à l'exception des acides citriques et tartriques qui sont de puissants agents chélateurs de Ca^{2+} et Al^{3+} et inhibent donc la nucléation et la croissance de l'ettringite. Autre exemple est l'effet des sucres, le pentose inhibe la croissance longitudinale alors que l'hexose, utilisé comme retardateur de prise, a peu d'effet sur la nucléation et la croissance de l'ettringite. Tashiro[90] a étudié l'influence d'oxydes de métaux lourds (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ...) sur la formation d'ettringite à partir de C_3A et gypse. La présence de ces oxydes favorise la croissance des cristaux d'ettringite.

5 Objectifs et choix expérimentaux de l'étude

L'étude bibliographique réalisée a mis en évidence l'importance qu'a l'ettringite sur la réactivité des systèmes cimentaires ainsi que sur la résistance mécanique et la durabilité des matrices formées. L'ettringite est présente dans de très nombreux systèmes cimentaires, comme les Portland toujours majoritairement utilisés aujourd'hui ou les CSA, en plein essor grâce à leur empreinte écologique réduite. Dans les ciments CSA le rôle de l'ettringite est même crucial puisque c'est sa formation qui va être responsable de la prise et de l'augmentation des résistances mécaniques. Dans les ciments Portland, l'ettringite est formée en bien moindre quantité mais peut malgré tout jouer sur la période d'ouvrabilité et sur la microstructure de la pâte. La formation d'ettringite n'est pas toujours bénéfique pour une pâte de ciment, lorsqu'elle a lieu de manière différée alors que le système est déjà rigidifié elle peut induire des fissures responsables d'une fragilisation.

La présence de l'ettringite au jeune âge dans de nombreux systèmes cimentaires, ainsi que la possibilité de la retrouver à tous les âges du ciment, rendent une compréhension de ses mécanismes de formation indispensable. Or les études concernant uniquement l'ettringite sont rares dans la littérature, elle est la plupart du temps évoquée dans le cadre d'études portant sur des systèmes modèles à plusieurs composants ou des systèmes cimentaires réels. La plupart des études uniquement consacrées à l'ettringite ne s'intéressent le plus souvent qu'à la morphologie des cristaux formés et aux paramètres pouvant influencer cette morphologie. Il semble y avoir un besoin d'obtention de nouvelles données consacrées uniquement à l'ettringite et à ses processus de formation.

Nous nous intéressons donc dans la première partie de cette étude spécifiquement aux processus de précipitation de l'ettringite, en tentant d'étudier séparément la nucléation et la croissance des cristaux. Le choix de travailler dans un premier temps en conditions diluées à partir de solutions ioniques sursaturées a été fait. Ces conditions, sans réactifs solides et où seule l'ettringite est en mesure de se former, permettent d'étudier spécifiquement la précipitation de l'ettringite. Dans la seconde partie de ce travail, la précipitation d'ettringite lors de l'hydratation d'un mélange C_3A /sulfate de calcium est étudiée. Ce système a été choisi car il reste relativement simple mais permet de se rapprocher des conditions de formation réelles de l'ettringite dans un ciment Portland. Via l'étude de ce système en conditions diluées puis en pâte, nous verrons si les résultats obtenus en première partie sur les processus de précipitation de l'ettringite seule en conditions diluées sont transposables à un système plus complexe contenant des réactifs solides. Enfin l'existence d'une relation entre la quantité d'ettringite formée et l'évolution du comportement rhéologique lors de l'hydratation d'une pâte de C_3A /gypse est investiguée.

Le plan de ce manuscrit est donc le suivant :

Partie II : Démarches expérimentales mises en oeuvre pour étudier les processus de germination-croissance de l'ettringite, seule et dans un système cimentaire modèle

Partie III : Etude de la nucléation/croissance de l'ettringite en systèmes dilués

Partie IV : Etude de la formation d'ettringite au cours de l'hydratation du système C_3A /sulfate de calcium

Deuxième partie

Démarches expérimentales

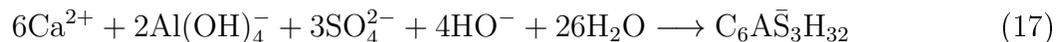
Cette partie a pour but de détailler les démarches expérimentales qui ont été mises en oeuvre pour étudier les processus de germination-croissance de l'ettringite, seule et dans un système cimentaire. Les techniques généralement utilisées pour suivre les réactions d'hydratation et la formation des hydrates sont nombreuses. Au vu de la complexité de ces systèmes solide-liquide, regroupant plusieurs réactions de dissolution-précipitation, il convient de contrôler les différents processus, les compositions en solution et les solides présents avec leurs caractéristiques.

1 Etude en conditions diluées

La germination/croissance de l'ettringite a été suivie avec le souci de maîtriser le mieux possible les conditions opératoires. Ainsi la plupart des expériences ont été menées en suspensions diluées, c'est à dire avec un grand rapport massique liquide sur solide (L/S), afin de pouvoir déterminer avec précision les concentrations ioniques et suivre facilement les cinétiques de formation.

1.1 Calcul de la sursaturation

En milieu aqueux et en présence d'ions calcium, aluminium, sulfates et hydroxydes, la formation d'ettringite est possible selon :



L'ettringite se formera uniquement si le produit d'activités des ions présents en solution est supérieur au produit d'activités existant lorsque la solubilité de l'ettringite est atteinte. Le degré de sursaturation, grandeur sans dimension, permet d'évaluer cet écart à l'équilibre et de caractériser le système. Il peut être défini dans le cas de l'ettringite par :

$$\beta = \left(\frac{K_{\text{super}}}{K_{\text{ps}}} \right)^{1/15} \quad (18)$$

K_{super} est le produit d'activités des ions constituant l'ettringite présents dans la solution sursaturée selon :

$$K_{\text{super}} = (a_{\text{Ca}^{2+}})^6 \cdot (a_{\text{Al}(\text{OH})_4^-})^2 \cdot (a_{\text{SO}_4^{2-}})^3 \cdot (a_{\text{HO}^-})^4 \quad (19)$$

K_{ps} est le produit de solubilité de l'ettringite, la valeur de $2.8 \cdot 10^{-45}$ calculée par Damidot et Glasser[21] a été retenue. Enfin la valeur 15 présente dans l'expression de β est le nombre total de moles d'ions intervenant dans la formation d'une mole d'ettringite (équation 17).

Un β supérieur à 1 est synonyme de sursaturation, le système va se déplacer vers la for-

mation de solide. A l'inverse si le β est inférieur à 1, alors il y a sous-saturation et les cristaux potentiellement déjà présents en solution vont se dissoudre pour rapprocher le système de l'équilibre.

La formation de l'ettringite a tout d'abord été étudiée dans ce travail à partir de solutions aqueuses contenant différentes concentrations de ses ions constitutifs, et donc à différents degrés de sursaturation. Les activités nécessaires au calcul de β ont été obtenues grâce au logiciel PHREEQC[91] en utilisant l'approximation de Debye-Hückel.

1.2 Etude de la nucléation de l'ettringite à partir de solutions ioniques

1.2.1 Systèmes étudiés

Dans le but d'étudier la germination primaire de l'ettringite, sa formation à partir de solutions aqueuses initialement sursaturées à des degrés allant de 1.82 à 3.23 a été suivie. Ces solutions sursaturées par rapport à l'ettringite ont été obtenues en mélangeant deux solutions stables de 100 mL chacune d'hydroxyde de calcium et de sulfate d'aluminium. Les concentrations des pré-solutions d'hydroxyde de calcium et de sulfate d'aluminium utilisées, ainsi que le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite résultant après mélange sont présentés dans le Tableau II.1.1.

Solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (100mL)	Solution $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (100mL)		pH	β dans la solution sursaturée (200mL)
[Ca] (mmol/L)	[Al] (mmol/L)	[S] (mmol/L)		
12	0.9	1.35	11.93	1.82
14	1.06	1.59	11.99	2.06
16	1.2	1.8	12.04	2.29
17	1.28	1.92	12.06	2.40
18	1.36	2.04	12.09	2.51
19	1.42	2.13	12.11	2.61
20	1.5	2.25	12.13	2.71
20	3	4.5	12.04	3.23

TABLE II.1.1 – Compositions des différentes solutions utilisées et degrés de sursaturation associés

Les solutions sous-saturées par rapport à l'hydroxyde de calcium ont été préparées dans un conteneur fermé en dissolvant de la chaux fraîchement décarbonatée dans de l'eau distillée, permutée et préalablement bouillie. La chaux utilisée a été obtenue en décarbonatant du carbonate de calcium CaCO_3 AnalaR NORMAPUR de chez VWR Chemicals dans un four à 1000°C pendant 24 h. Les solutions sous-saturées de sulfate d'aluminium ont été préparées dans un conteneur fermé en dissolvant du $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ commercial GPR RECTAPUR de chez VWR Chemicals dans de l'eau distillée, permutée et préalablement bouillie. Ces deux solutions ont été préparées à différentes concentrations, déduites des pesées des solides, afin d'obtenir après mélange des solutions à différents degrés de sursaturation par rapport à l'ettringite, précisés Table II.1.1.

1.2.2 Suivi des réactions de précipitation et détermination des temps d'induction

Après l'étape de mélange des deux solutions de sulfate d'aluminium et d'hydroxyde de calcium, la réaction de précipitation d'ettringite a été suivie en mesurant la conductivité électrique de la solution. Un conductimètre Radiometer Analytical CDM210 étalonné avec une solution de KCl à 0.1 mol/L à 23°C a été utilisé pour les mesures. Toutes les expériences ont été menées à 25°C , avec une agitation magnétique à 400 tr/min, dans un réacteur à double enveloppe de 400 mL contenant à l'intérieur une surface plastique Nalgene. Le réacteur était clos et le CO_2 de l'environnement éliminé par un bullage d'azote pour éviter la formation de carbonate de calcium. Le temps d'induction t_{ind} a été défini comme le temps existant avant qu'une diminution de la conductivité électrique soit détectée, correspondant au début de précipitation. La conductivité électrique de la solution est en effet directement corrélée à sa concentration ionique, elle est exprimée selon :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i [C_i] \quad (20)$$

où λ_i est la conductivité molaire ionique de l'espèce et $[C_i]$ sa concentration molaire dans la solution.

Les réactions de germination primaire ont toutes été effectuées plusieurs fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats obtenus.

1.2.3 Equivalence chute de conductivité - quantité d'ettringite précipitée

La diminution de la conductivité est une conséquence directe de la diminution des concentrations ioniques dans la solution. Après le temps d'induction, il est possible de quantifier cette chute de conductivité à différent temps durant la réaction et donc de déterminer la quantité associée d'ettringite ayant précipitée. L'équivalence entre la chute de conductivité

observée, les chutes des concentrations ioniques associées et donc la quantité d'ettringite formée en mmol a été établie en utilisant le programme PHREEQC, les valeurs obtenues sont présentées en Figure II.1.1.

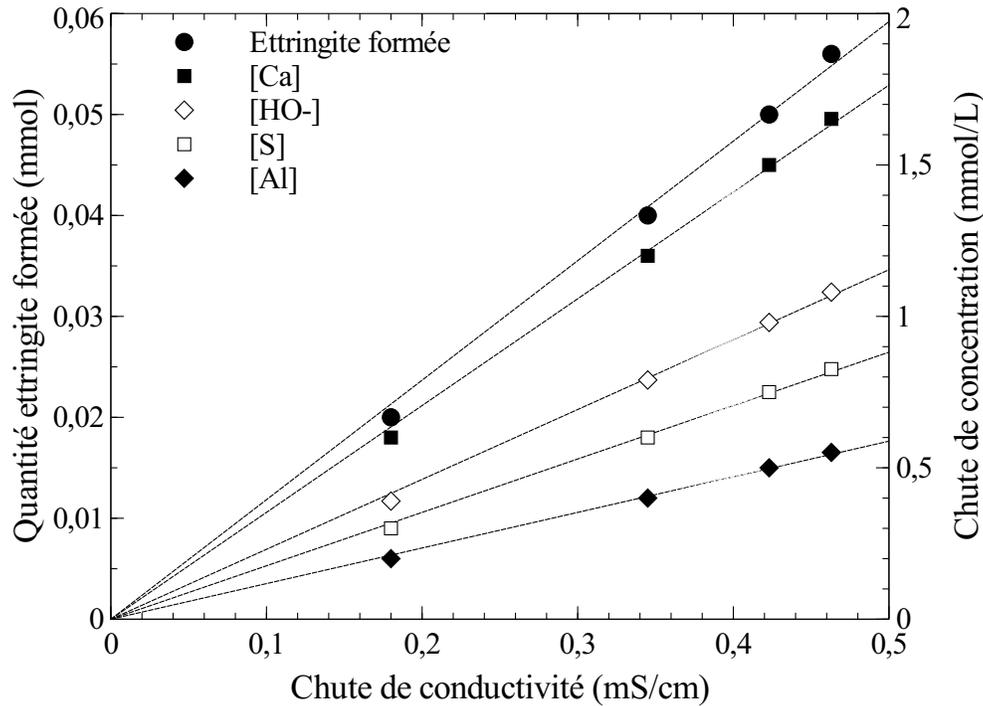


FIGURE II.1.1 – Equivalence entre la chute de conductivité (mS/cm), la quantité d'ettringite formée (mmol) dans 200 mL et la chute des concentrations ioniques (mmol/L)

Le temps d'induction est attribué à une chute de conductivité de 0.001 mS/cm, qui est équivalente à la précipitation de $1.18 \cdot 10^{-4}$ mmol d'ettringite dans 200 mL d'après la Figure II.1.1. La pertinence de cette technique de détermination du temps d'induction sera discutée plus tard dans la section 2.3 de la partie III.

1.3 Etude de la croissance de l'ettringite en solution ionique

La croissance de l'ettringite a été étudiée par une méthode de cristallisation par étapes, la Figure II.1.2 en montre une représentation schématique.

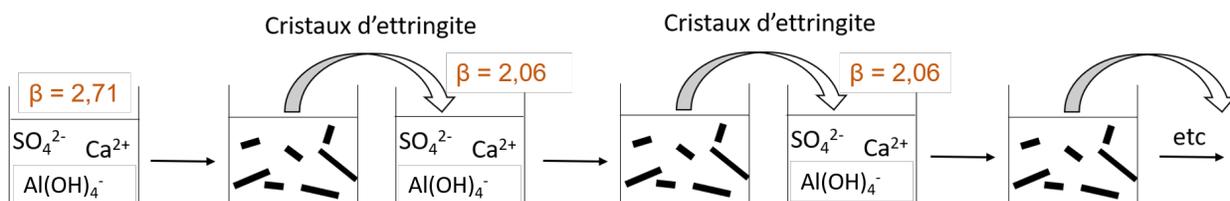


FIGURE II.1.2 – Représentation schématique du processus de cristallisation par étapes

La première étape a consisté en une simple synthèse d'ettringite par la méthode précédem-

ment décrite et avec un $\beta=2.71$. Ce degré de sursaturation a été choisi car il permet d'obtenir une quantité importante de cristaux. La suspension a ensuite été passée à travers un filtre ayant une porosité maximale de $0.3 \mu\text{m}$ et les cristaux ont été collectés. La deuxième étape a consisté à réintroduire ces cristaux collectés dans une autre solution sursaturée, toujours de 200 mL, mais cette fois-ci avec $\beta=2.06$. Cette deuxième valeur de sursaturation a été choisie inférieure à la première pour favoriser le phénomène de croissance des cristaux déjà existants. De nouveau la suspension obtenue a été filtrée, les cristaux collectés et redispersés dans une nouvelle solution sursaturée avec $\beta=2.06$. Ce processus de filtration-redispersion fut répété quatre fois. Chaque étape de cristallisation a été suivie par conductivité et arrêtée après environ 50 min lorsqu'une valeur quasi-constante était obtenue. Chaque étape de cristallisation a été conduite sous atmosphère d'azote et à 23°C . Les mêmes expériences ont été conduites plusieurs fois afin de pouvoir caractériser les cristaux d'ettringite après chaque étape.

1.4 Etude de la formation d'ettringite au cours de l'hydratation du système C_3A /sulfate de calcium

L'hydratation de mélanges de C_3A et sulfate de calcium en conditions diluées a été étudiée. Le C_3A utilisé est cubique, son diffractogramme est présenté Figure II.1.3.

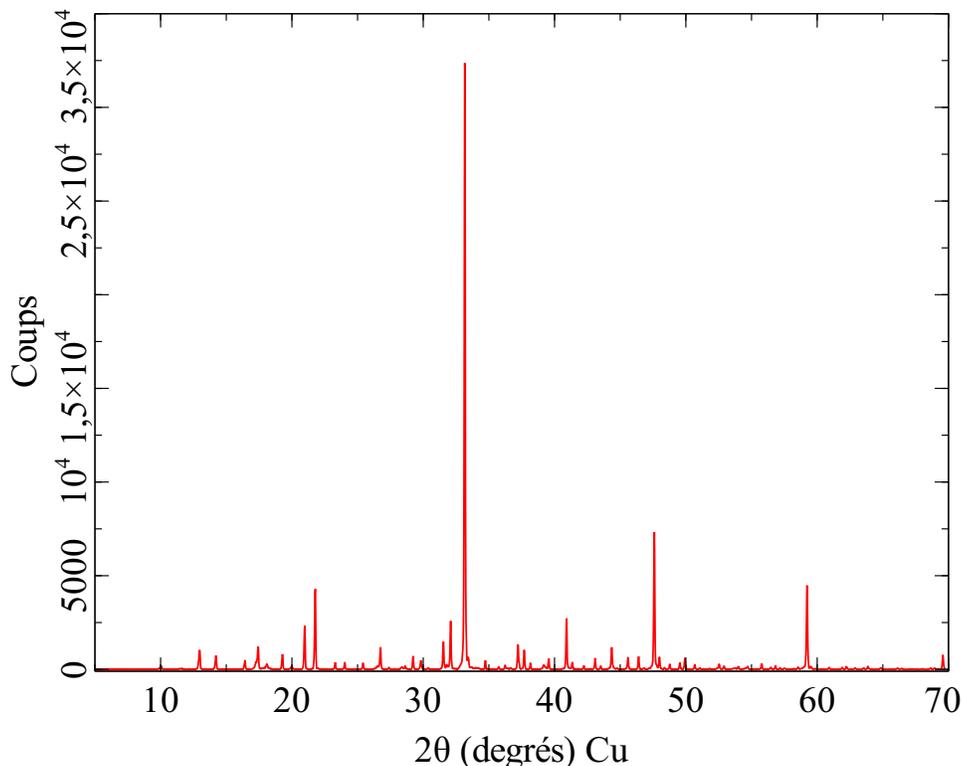


FIGURE II.1.3 – *Diffractogramme du C_3A utilisé dans cette étude*

Les sources de sulfate de calcium utilisées ont été le gypse et l'hémihydrate (plâtre). Les réac-

tions ont été conduites soit dans l'eau permutée soit dans une solution saturée d'hydroxyde de calcium, qui a été obtenue par dissolution de chaux fraîchement décarbonatée dans de l'eau permutée. Les réactions ont été conduites dans 200 mL de solution et dans le réacteur habituel, à 23°C et avec une agitation par hélice constante. Les quantités de solides utilisées ont été 4.05 g de C₃A avec 0.435 g de plâtre ou 4.05 g de C₃A avec 0.516 g de gypse, ce qui équivaut dans tous les cas à 15 mmol de C₃A pour 3 mmol de sulfate de calcium. Les réactions ont été suivies par mesure de leur conductivité électrique. Des prélèvements ont été effectués à différentes échéances et après filtration des suspensions, les phases liquides ont été analysées par ICP et les phases solides ont été observées par MEB.

1.5 Etude à sursaturation constante

1.5.1 Nécessité de travailler à sursaturation constante

Dans toutes les expériences conduites avec les méthodes présentées en sections 1.2, 1.3 et 1.4, le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite n'est pas constant au cours du temps. Via la formation des cristaux d'ettringite, les concentrations ioniques diminuent au cours du temps et par conséquent β décroît également. Au début de l'hydratation d'une pâte de ciment le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite est globalement constant, car la dissolution des réactifs solides compense constamment la précipitation des hydrates de sorte que les concentrations ioniques dans la solution interstitielle varient peu. Dans le but de se rapprocher de ce cas réel, la précipitation de l'ettringite devait être étudiée avec des degrés de sursaturation constants.

1.5.2 A partir de solutions ioniques

Un appareil de titration automatique de chez Metrohm et fonctionnant avec le logiciel tiamoTM a été utilisé. La Figure II.1.4 montre une représentation schématique de dispositif. Il se compose de deux unités de distribution, une contenant une solution de Ca(OH)₂ à 20 mmol/L et l'autre contenant une solution de Al₂(SO₄)₃.16H₂O à [Al]=6.66 mmol/L et [S]=10 mmol/L. Les précipitations d'ettringite ont été effectuées dans le même réacteur que précédemment, à 23°C, avec une agitation par hélice constante et sous atmosphère d'azote. Lorsqu'une baisse de la conductivité était observée, signe d'une précipitation de l'ettringite, le logiciel ajoutait automatiquement les deux solutions de Ca(OH)₂ et Al₂(SO₄)₃ dans les proportions stoechiométriques de l'ettringite (équation 17) afin de maintenir cette conductivité, et par conséquent le β , constants. Les volumes d'addition des deux solutions variaient de 2 à 5 mL suivant le degré de sursaturation étudié. La quantité d'ettringite formée a été déduite des quantités des ions Ca, Al ou S ajoutés dans le réacteur.

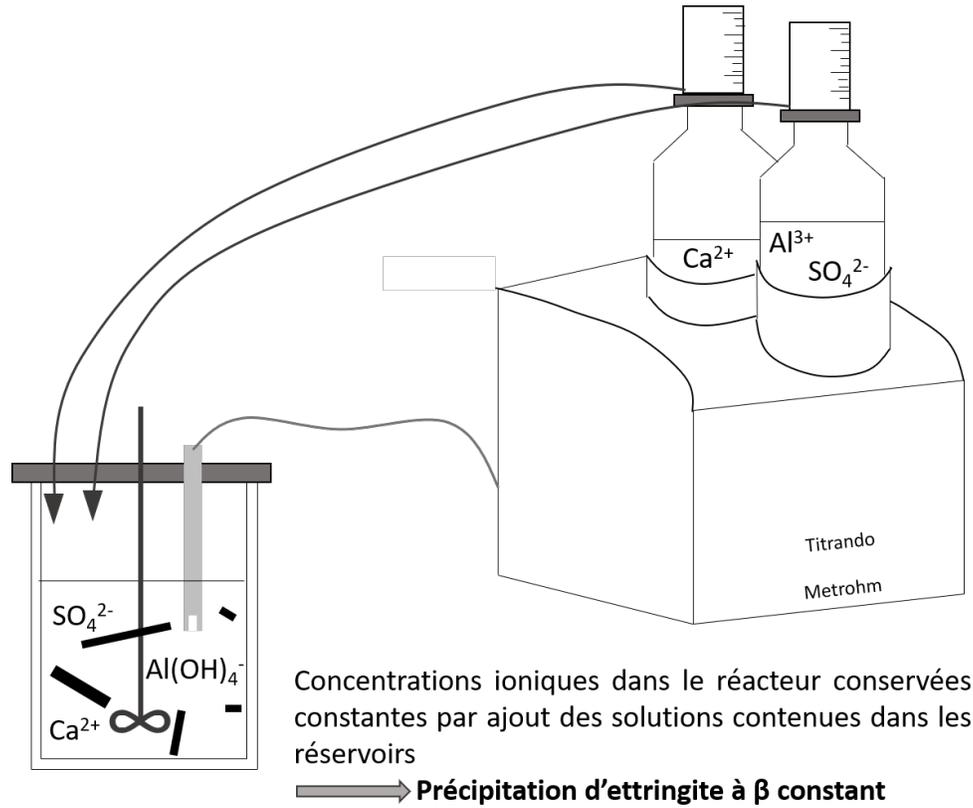


FIGURE II.1.4 – Représentation schématique du dispositif expérimental pour étudier la précipitation d'ettringite à sursaturation constante à l'aide d'un titrateur automatique

Différentes expériences ont été conduites avec différents degrés de sursaturation. Les cristaux d'ettringite collectés à la fin de ces expériences sous conditions contrôlées ont été caractérisés par MEB et des mesures de surfaces spécifiques ont été menées.

1.5.3 Dans le cas du système C_3A /sulfate de calcium

La formation d'ettringite à travers l'hydratation d'un mélange de C_3A et de plâtre ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$), en conditions diluées et à sursaturation constante a aussi été étudiée. La solution initiale a été choisie comme étant une solution d'hydroxyde de calcium à 19 mmol/L, afin de recréer les conditions réelles de pH d'une pâte de ciment. 1.25 g de C_3A et 0.55 g de plâtre ont été mélangés au mortier puis ajoutés dans 250 mL de la solution d'hydroxyde de calcium. La proportion de plâtre a été choisie afin d'avoir un petit réservoir solide en début de réaction, le C_3A est en fort excès. Les réactions ont été conduites dans le réacteur à double enveloppe utilisé précédemment, à 23°C et avec une agitation par hélice constante. Afin de réguler les concentrations ioniques dans le réacteur et maintenir un degré de sursaturation constant, il est uniquement nécessaire d'ajouter du sulfate de calcium, l'aluminium étant apporté par la dissolution du C_3A . L'utilisation d'une seule des unités de distribution du titrateur automatique a donc été nécessaire. Le réservoir contenait une solution dont la concentration en ions calcium provenant d'hydroxyde de calcium était la même que dans

la solution initiale contenue dans le réacteur soit $[\text{Ca}(\text{OH})_2]=19$ mmol/L, et du sulfate de calcium à hauteur de 12 mmol/L. Lorsque la conductivité descend en-dessous de sa valeur cible, le titrateur automatique ajoute 5 mL de la solution contenue dans le réservoir afin de maintenir la concentration en sulfate de calcium dans le réacteur constante et de ce fait la conductivité ainsi que le degré de sursaturation également constants. La quantité d'ettringite précipitée au cours du temps est déduite de la quantité de sulfate de calcium ajoutée dans le réacteur. La régulation a été initiée à différentes échéances lors de la période de précipitation de l'ettringite, afin d'avoir des concentrations en sulfate de calcium cibles pour la régulation différentes. En cours de régulation, des prélèvements ont été effectués afin de doser par ICP les ions présents dans la solution et s'assurer de la stabilité des concentrations de ces derniers.

1.6 Influence de l'agitation sur le développement des cristaux d'ettringite

Afin d'étudier en détails les processus de nucléation de l'ettringite dans des conditions adaptées et reproductibles (paragraphe 1.2), une pré-étude concernant l'influence de l'agitation sur le développement des cristaux et leur morphologie a été entreprise. Les cristaux obtenus lors des différentes expériences ont été caractérisés par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et des mesures de leurs surfaces spécifiques par la méthode BET. Plus des cristaux de même morphologie seront gros et plus leur surface spécifique en m^2/g sera faible.

1.6.1 Précipitation d'ettringite à sursaturation constante avec et sans agitation

La précipitation d'ettringite dans une solution sursaturée avec un degré de 1.66 maintenu constant tout au long du processus de cristallisation (méthode expérimentale détaillée dans la section 1.5) a été étudiée avec et sans agitation magnétique. Les deux réactions, avec et sans agitation magnétique, ont été stoppées respectivement après 100 et 150 min lorsque la même quantité d'ettringite avait précipité. Lors de la réaction sans agitation les cristaux flottaient à la surface ce qui n'a pas été observé lorsque l'agitation était utilisée. Les cristaux obtenus ont été observés au MEB. La Figure II.1.5 présente à la même échelle les cristaux obtenus dans les deux cas.

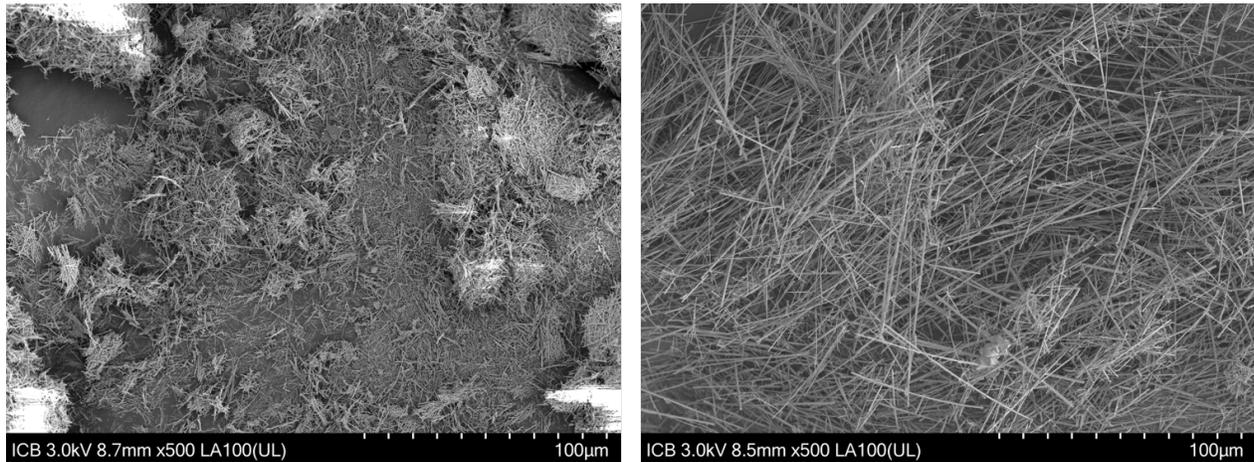


FIGURE II.1.5 – Observation par MEB de cristaux d’ettringite obtenus avec un degré de sursaturation $\beta=1.66$ constant avec une agitation magnétique à gauche, et sans agitation à droite

La différence de taille est flagrante, les cristaux sont beaucoup plus longs lorsque la réaction a été conduite sans agitation. Les longueurs des aiguilles d’ettringite sont globalement comprises entre 10 et 20 μm avec l’agitation magnétique mais peuvent atteindre 70 μm lorsqu’il n’y a pas d’agitation. Les mesures de la surface spécifique concordent avec les observations MEB, elle est autour de 15 m^2/g pour les cristaux obtenus sous agitation magnétique et seulement autour de 5 m^2/g pour les cristaux s’étant développés sans agitation. Il peut être supposé que l’absence d’agitation évite aux aiguilles longues et fragiles d’ettringite d’être brisées. Mais il peut également être envisagé que l’ajout de solutions ioniques dans le réacteur pour maintenir le degré de sursaturation constant, en l’absence d’agitation, crée un gradient de concentrations et que ces dernières soient beaucoup plus élevées en surface, favorisant ainsi le développement des cristaux.

1.6.2 Tests de différents types d’agitation à différentes vitesses

Par la suite l’influence de la méthode d’agitation et de sa vitesse sur la formation d’ettringite a été étudiée, avec un degré de sursaturation initial plus élevé et non constant au cours du temps. Trois différents types d’agitation ont été testés : magnétique avec un barreau de 4.5 cm de long et 0.8 cm de diamètre, par hélice marine à trois pales et de 3 cm diamètre et sur une table d’agitation, avec à chaque fois trois niveaux de vitesse. La table agitatrice a été utilisée à 90, 180 et 230 tr/min, l’agitation magnétique à environ 100, 400 et 800 tr/min et l’hélice à environ 200, 400 et 800 tr/min. La méthode expérimentale permettant l’obtention de la solution sursaturée par rapport à l’ettringite a déjà été détaillée dans la section 1.2. Les réactions réalisées sous agitation magnétique et par hélice ont été conduites dans le réacteur évoqué dans la section 1.2, pour un volume de 200 mL, à 23°C et sous azote pour éviter la carbonatation. Pour des raisons évidentes les expériences impliquant la table d’agitation ont

dû se faire dans un conteneur fermé en plastique (et donc sans azote), toujours pour 200 mL de solution et à 23°C. Toutes les réactions ont été conduites avec un degré de sursaturation initial de 2.71 et ont duré 2 h, sauf la réaction conduite sans aucune agitation, plus lente, qui a demandé 3 h pour obtenir suffisamment de cristaux d'ettringite. La surface spécifique des cristaux a été mesurée dans chaque cas et des observations MEB ont été effectuées. La Figure II.1.6 présente l'évolution de la surface spécifique des cristaux d'ettringite en fonction du type et de la vitesse d'agitation.

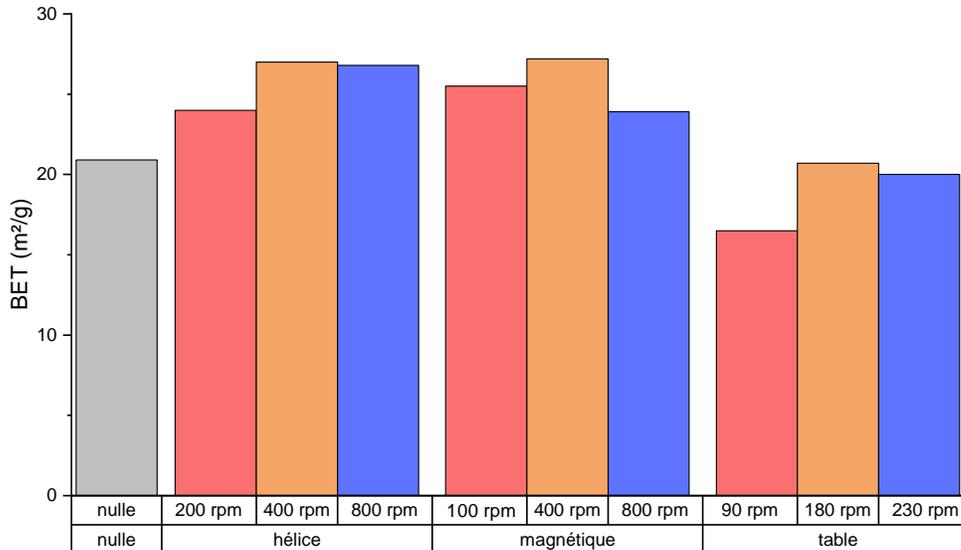


FIGURE II.1.6 – Evolution de la surface spécifique des cristaux d'ettringite obtenus après 2h de réaction en fonction du type et de la vitesse d'agitation

Globalement les surfaces spécifiques les plus faibles, et donc en théorie les cristaux les plus gros, sont obtenus sans agitation ou avec l'utilisation de la table d'agitation. Cependant l'influence du type et de la vitesse d'agitation sur la surface spécifique est très limitée, aucune conclusion claire ne peut être tirée de ces mesures. Les observations MEB des cristaux sont plus informatives et montrent clairement des disparités de tailles et de morphologies des cristaux suivant l'agitation. Les mesures de surface spécifique ne peuvent pas servir en tant que telles à une comparaison de tailles entre les cristaux, en particulier si ces derniers ont des morphologies changeantes. La Figure II.1.7 présente à la même échelle les cristaux d'ettringite obtenus avec l'agitation magnétique à 400 tr/min à gauche, par hélice à 400 tr/min au centre et sur la table d'agitation à 230 tr/min à droite.

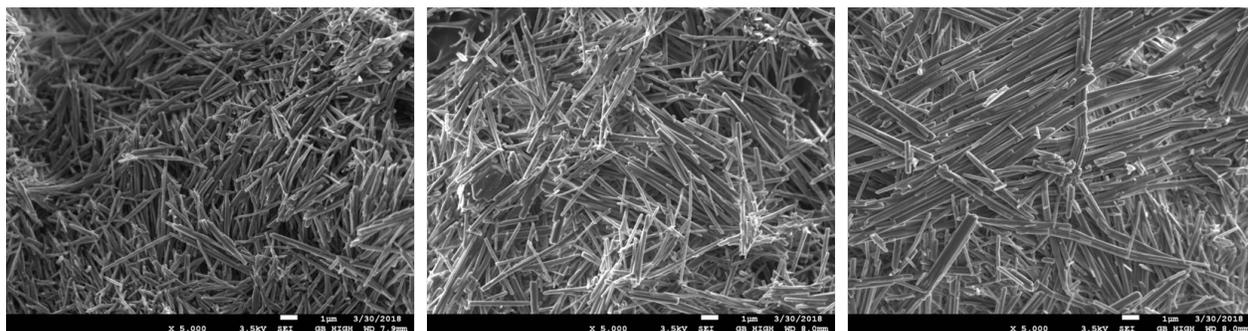


FIGURE II.1.7 – Observation par MEB de cristaux d’ettringite obtenus avec un degré de sursaturation initial $\beta=2.71$ avec une agitation magnétique à 400 tr/min à gauche, par hélice à 400 tr/min au centre et sur table d’agitation à 230 tr/min à droite après 2h de réaction

L’utilisation de la table agitatrice, qui ne pouvait monter à plus de 230 tr/min, semble plus favorable au développement de longues aiguilles d’ettringite. Cela peut être dû à la vitesse plus faible mais aussi probablement au mode même d’agitation, qui limite le cisaillement comparé à une agitation magnétique ou par hélice et qui permet donc une agitation plus douce. Entre l’agitation magnétique et par hélice, la morphologie des cristaux résultants n’est pas significativement différente. En revanche pour un même type d’agitation utilisé, l’influence de la vitesse est très importante. La Figure II.1.8 montre des images MEB au même grossissement de cristaux obtenus après 2 h de réaction sous agitation magnétique, à 100 tr/min à gauche, à 400 tr/min au centre et à 800 tr/min à droite.

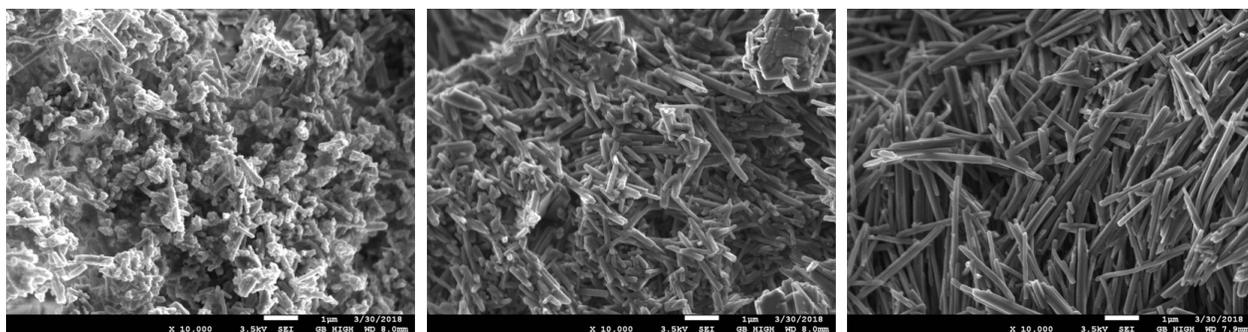


FIGURE II.1.8 – Observation par MEB de cristaux d’ettringite obtenus avec un degré de sursaturation initial $\beta=2.71$ avec une agitation magnétique à 100 tr/min à gauche, à 400 tr/min au centre et à 800 tr/min à droite après 2h de réaction

Lorsque la vitesse d’agitation est lente, les cristaux formés sont petits et beaucoup ont encore une forme pseudo-sphérique, alors que plus la vitesse d’agitation augmente et plus les cristaux formés s’allongent. Cela s’explique par le fait que toutes les réactions ont été stoppées après 2 h alors qu’elles ne sont en fait pas au même stade de la cristallisation. Sous une agitation lente, les molécules de solutés ont moins de probabilité de se rencontrer et la vitesse de cristallisation est par conséquent plus lente. Après 2 h, la cristallisation en est donc toujours à ses débuts et les cristaux n’ont pas encore eu le temps de croître. A l’inverse une agitation forte maximise les chances qu’ont les ions en solution de se rencontrer et augmente

donc la vitesse de précipitation. L'agitation peut par conséquent favoriser la précipitation de l'ettringite en augmentant la vitesse de croissance des cristaux.

1.6.3 Conclusion de cette pré-étude

Cette étude préliminaire a permis de mettre en évidence l'influence majeure de l'agitation sur le développement des cristaux d'ettringite. Il est absolument primordial de fixer ce paramètre si l'on souhaite étudier de manière correcte les processus de nucléation-croissance de l'ettringite. Même si l'absence d'agitation est la méthode permettant le développement des plus longues aiguilles d'ettringite, il n'était pas envisageable de réaliser des expériences en solution sans homogénéisation continue. En effet cela amènerait un manque de reproductibilité et des difficultés à réguler les concentrations tel que cela a été fait dans cette étude. Parmi les méthodes d'agitation testées, l'utilisation d'une table agitatrice semblait être la moins destructrice pour les cristaux fragiles d'ettringite mais cette méthode d'agitation n'était pas envisageable techniquement au vu des expériences menées. Pour l'étude de la germination et de la croissance de l'ettringite en conditions diluées (section 1.2), l'agitation a donc été choisie magnétique avec une vitesse intermédiaire de 400 tr/min.

1.7 Dosages ICP-OES

Durant les réactions d'hydratation des mélanges C_3A /sulfate de calcium en conditions diluées, des prélèvements ont été effectués afin de doser les ions calcium, aluminium et sulfate contenus dans la solution. Les échantillons de suspension prélevés ont été filtrés pour ne conserver que la phase liquide puis dilués au dixième afin d'obtenir une solution sous-saturée par rapport à tous les produits d'hydratation. Les échantillons ont ensuite été acidifiés par de l'acide chlorhydrique concentré à 1 %v/v afin d'éviter la précipitation de carbonate de calcium. Les dosages des ions présents dans les échantillons ont été effectués par spectrométrie ICP - OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry). L'appareil utilisé était un spectromètre 5110 ICP-OES de chez Agilent Technologies. Les dosages ont été effectués après établissement d'une droite d'étalonnage par élément à doser via l'analyse d'un blanc et de trois étalons, chaque étalon contenant les trois éléments à doser. Les concentrations des étalons devaient entourer les valeurs attendues dans les échantillons et ont été préparés par dilution de solutions étalons à 1 ou 10 g/L provenant de chez SCP Science. Les étalons ont également été acidifiés à 1 %v/v comme les échantillons. Le principe de la spectrométrie ICP - OES consiste à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon. Les électrons des atomes ionisés, lorsqu'ils retournent à leur état fondamental, émettent des photons dont l'énergie, et donc la longueur d'onde, sont caractéristiques de l'élément. La lumière émise par l'élément que l'on souhaite doser est mesurée et comparée à celle émise

par le même élément dans un étalon de concentration connue. Trois longueurs d'onde ont été choisies par élément à doser. Pour le calcium 211.276 nm, 445.478 nm et 643.907 nm. Pour l'aluminium 236.705 nm, 237.312 nm et 308.215 nm et pour le soufre 180.669 nm, 181.972 nm et 182.562 nm. Les mesures ont été effectuées en mode axial et une moyenne sur les trois longueurs d'onde a été effectuée pour établir la concentration de l'élément dans l'échantillon. Les concentrations en ions calcium, aluminium et sulfates dans les échantillons sont suffisamment faibles pour éviter les effets de matrice et de plus les étalons contiennent ces mêmes éléments, s'il devait malgré tout y avoir un effet de matrice cela n'aurait pas d'influence sur la mesure. L'erreur analytique lors du dosage par ICP - OES des éléments Ca et Al a été estimée à 1 %. Lors du dosage de l'élément S, dont les raies d'émissions sont beaucoup moins intenses, l'erreur analytique a été estimée à 5 %.

1.8 Caractérisation des solides après filtration

1.8.1 Observations par Microscopie Electronique à Balayage

Après filtration des suspensions, les solides collectés ont été rincés à l'isopropanol et séchés sous atmosphère contrôlée en équilibre avec une solution saturée de $MgCl_2$, présentant une humidité relative de 33 % à 23°C et permettant ainsi de se rapprocher de la quantité d'eau présente dans l'ettringite (37 %). Après dépôt d'une fine couche de carbone à la surface des échantillons pour limiter les effets de charges, la morphologie des cristaux a été observée par microscopie électronique à balayage avec un JEOL JSM76000F. Lors de l'étude de la croissance de l'ettringite par le processus de cristallisation par étapes, le logiciel ImageJ a été utilisé pour obtenir une estimation des dimensions des cristaux à partir des images MEB. La mesure d'environ 100 cristaux provenant de cinq images différentes a permis d'établir une estimation de la longueur et du diamètre moyen des cristaux dans chaque échantillon.

Afin de s'assurer que le séchage des échantillons préalable aux observations, ainsi que les conditions de vide appliquées sur un MEB classique n'impactaient pas la morphologie de l'ettringite, quelques observations sur un MEB avec platine cryogénique ont été effectuées. Le microscope utilisé était un HITACHI S3000N, qui permet de travailler à pression variable et sur des échantillons humides. Une goutte de la suspension d'ettringite, les étapes de filtration et de séchage étant donc supprimées, est déposée sur la platine cryogénique refroidie à l'azote liquide et observée par la suite à l'état congelé. Une sublimation est généralement effectuée avant l'observation pour éliminer les cristaux de glace pouvant s'être formés. La Figure II.1.9 présente à titre d'exemple des cristaux d'ettringite, synthétisés à partir d'une solution sursaturée à $\beta = 2.71$, observés en MEB classique à gauche et en MEB cryo à droite.

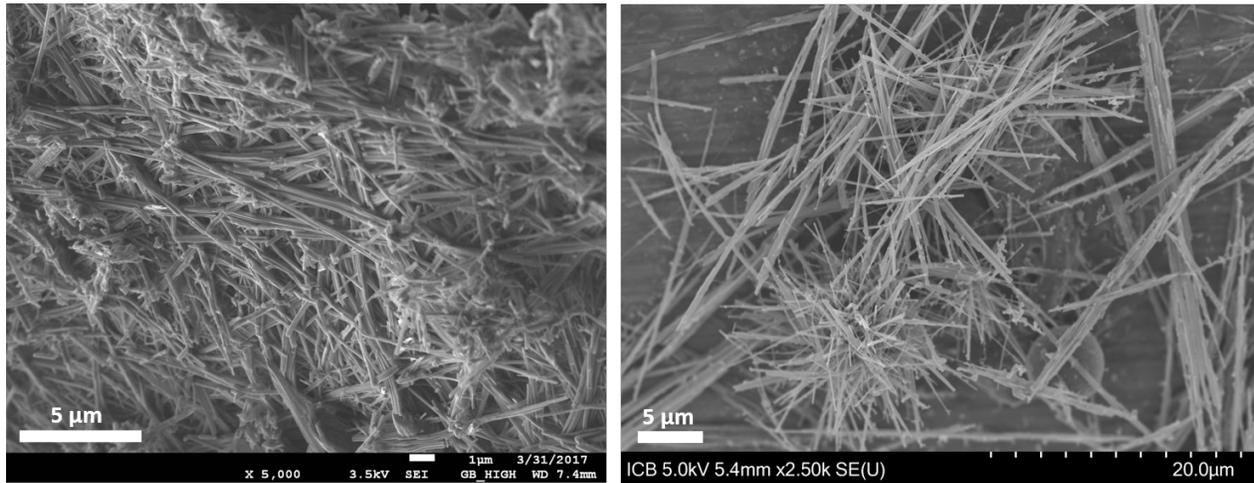


FIGURE II.1.9 – Observations au MEB classique à gauche et au MEB cryo à droite de cristaux d’ettringite synthétisés à partir d’une solution sursaturée à $\beta = 2.71$

Les cristaux observés au MEB cryo sont moins compactés dû à l’absence de filtration mais la morphologie des cristaux d’ettringite est équivalente dans les deux cas. Les observations sur un MEB classique étant plus facile techniquement, c’est cet appareil qui a été choisi et utilisé pour caractériser tous les échantillons préparés lors de cette étude.

1.8.2 Mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET

Les cristaux d’ettringite ont été rincés à l’acétone et séchés pendant 12 h dans une étuve à 40°C. Ils ont ensuite subi une étape de dégazage sous vide à 40°C pendant 18 h en utilisant un appareil Micromeritics VacPrep 061. Avec cette méthode de préparation, l’exactitude de la surface spécifique déterminée est de $\pm 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ [89, 92]. Les échantillons ont été analysés par adsorption de krypton en utilisant un Micromeritics Tristar II 3020. La surface spécifique a été calculée par la méthode BET en déterminant un isotherme d’adsorption dans une gamme de pression relative comprise entre 0.05 et 0.25. Le krypton est un gaz plus adapté, comparé à l’azote par exemple, lorsque la surface spécifique attendue est faible et lorsque la quantité de produit disponible pour effectuer la mesure est limitée. Il a été montré que le dégazage sous vide conduit à la conversion de l’ettringite en métaettringite, qui contient entre 11 et 13 H_2O par mole au lieu de 30 à 32 H_2O . Cette conversion est responsable d’une augmentation de la surface spécifique inférieure à 10 % [18].

1.8.3 Caractérisation par Diffraction des Rayons X

Après filtration des suspensions, les solides collectés ont été rincés à l’isopropanol et séchés sous atmosphère contrôlée en équilibre avec une solution saturée de MgCl_2 . Les échantillons ont ensuite été broyés manuellement et passés à travers un tamis de 80 μm . Les analyses

DRX ont été conduites avec un diffractomètre Bruker D2 PHASER 2nd Generation ($\lambda_{Cu} = 1.5405 \text{ \AA}$) fonctionnant en géométrie de Bragg-Brentano. L'échelle en 2θ utilisée allait de 5 à 70 degrés avec un pas de 0.02 degré et un temps par pas de 1 s. La source de rayons X opérait à 30 kV et 10 mA.

2 Etude en pâtes

2.1 Systèmes étudiés

Dans le but de se rapprocher de systèmes réels et de faire le lien avec les études en systèmes dilués, la formation d'ettringite via l'hydratation de mélanges de C_3A et de sulfate de calcium en pâte a été étudiée. Les sources de sulfate de calcium utilisées ont été le gypse, R.P. NORMAPUR de chez Prolabo, et l'hémihydrate (plâtre). Le système étudié était un mélange de 89 % de C_3A et 11 % de sulfate de calcium en proportions massiques. Les deux solides ont été mélangés au mortier pour assurer une meilleure homogénéité des pâtes par la suite. Les liquides utilisés pour l'hydratation ont été l'eau permutée ou une solution saturée en hydroxyde de calcium à 24 mmol/L. Le liquide était ensuite ajouté au mélange de solides en quantité variable correspondant à un ratio massique liquide/solide (L/S) de 0.6, 0.8, 1, 2, 3 ou 5 et le tout était mélangé pendant 30 s.

2.2 Mesures calorimétriques

Des mesures de calorimétrie isotherme réalisées à 23°C avec un calorimètre Thermometric TAM Air ont permis de suivre les réactions d'hydratation des pâtes à base de C_3A . Le liquide était ajouté, en quantité variable selon le rapport massique L/S (liquide/total solides) choisi, au mélange de solides C_3A et sulfate de calcium puis le tout était mélangé mécaniquement au moyen d'un variateur à vitesse fixe pendant 30 s. L'échantillon était ensuite introduit rapidement dans le calorimètre. 0.1 ou 0.2 g du mélange de solides C_3A et sulfate de calcium en proportions variables ont été utilisés pour chaque expérience, 0.2 g de solides pour un L/S entre 0.6 et 1 et 0.1 g de solides pour les ratios L/S compris entre 2 et 5. Le flux thermique Φ mesuré en chaque instant correspond à la somme des vitesses des réactions ayant lieu multipliées par leur enthalpie de réaction :

$$\Phi(t) = \sum_i v_i(t) \cdot \Delta H_i \quad (21)$$

Les réactions ayant lieu lors de l'hydratation d'un mélange C_3A /sulfate de calcium sont les dissolutions des réactifs C_3A , gypse ou hémihydrate et la précipitation de l'ettringite. Grâce aux enthalpies de formation de ces composés disponibles dans[93], les enthalpies de

dissolution et de précipitation ont pu être calculées. Les enthalpies de dissolution du C_3A , du gypse et de l'hémihydrate valent respectivement -976 J/g, 6.4 J/g et -126 J/g. L'enthalpie de précipitation de l'ettringite est égale à -172 J/g. Le flux thermique est la résultante des différentes réactions de dissolution et de précipitation ayant lieu lors de l'hydratation. Les enchainements de réactions n'étant pas parfaitement connus, la mesure du flux thermique libéré, dont la résultante est toujours exothermique, reste qualitative mais permet malgré tout d'obtenir des données sur la cinétique d'hydratation globale. Le flux thermique mesuré au cours du temps a été rapporté à 1 g de C_3A .

2.3 Arrêts d'hydratation

La méthode retenue pour les arrêts d'hydratation des pâtes à base de C_3A a été l'échange de solvant avec de l'isopropanol. Cette méthode a été choisie pour sa rapidité et sa facilité de mise en oeuvre mais également car elle est considérée comme la plus efficace à ce jour et permet de limiter la dégradation de l'ettringite, qui est particulièrement sensible au séchage[13, 14, 94, 95]. 2 mL d'isopropanol sont ajoutés à la pâte et l'échantillon est laissé à agiter environ 15 h. L'échantillon est ensuite mis à sécher dans un dessiccateur relié à une pompe jusqu'à évaporation totale du solvant, soit environ 3 h. L'échantillon est ensuite broyé grossièrement pour les analyses thermogravimétriques et plus finement ($<80 \mu\text{m}$) pour les analyses DRX afin d'assurer une bonne homogénéité de l'échantillon et de bonnes conditions expérimentales.

2.4 Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques ont été menées en utilisant un SDT Q600 de chez TA Instruments pour caractériser les échantillons de pâtes de C_3A /sulfate de calcium, dont l'hydratation avait préalablement été stoppée utilisant la méthode décrite précédemment. Les analyses ont été conduites dans la gamme de température 30 - 500°C avec une rampe de 20°C/min et sous atmosphère d'azote pour éviter la carbonatation. La proportion d'ettringite présente dans l'échantillon a été calculée en faisant le ratio de la perte de masse associée au pic de l'ettringite dans l'échantillon sur la perte de masse observée pour l'échantillon d'ettringite pure. Connaissant le pourcentage d'ettringite dans l'échantillon, en prenant en compte la quantité d'eau incorporée en plus dans l'ettringite comparé aux réactifs anhydres, la quantité en mg d'ettringite formée peut être obtenue. La Figure II.2.1 présente les courbes de perte de masse ainsi que les courbes dérivées obtenues lors de l'analyse de gypse, de plâtre, d'ettringite et de C_3A purs.

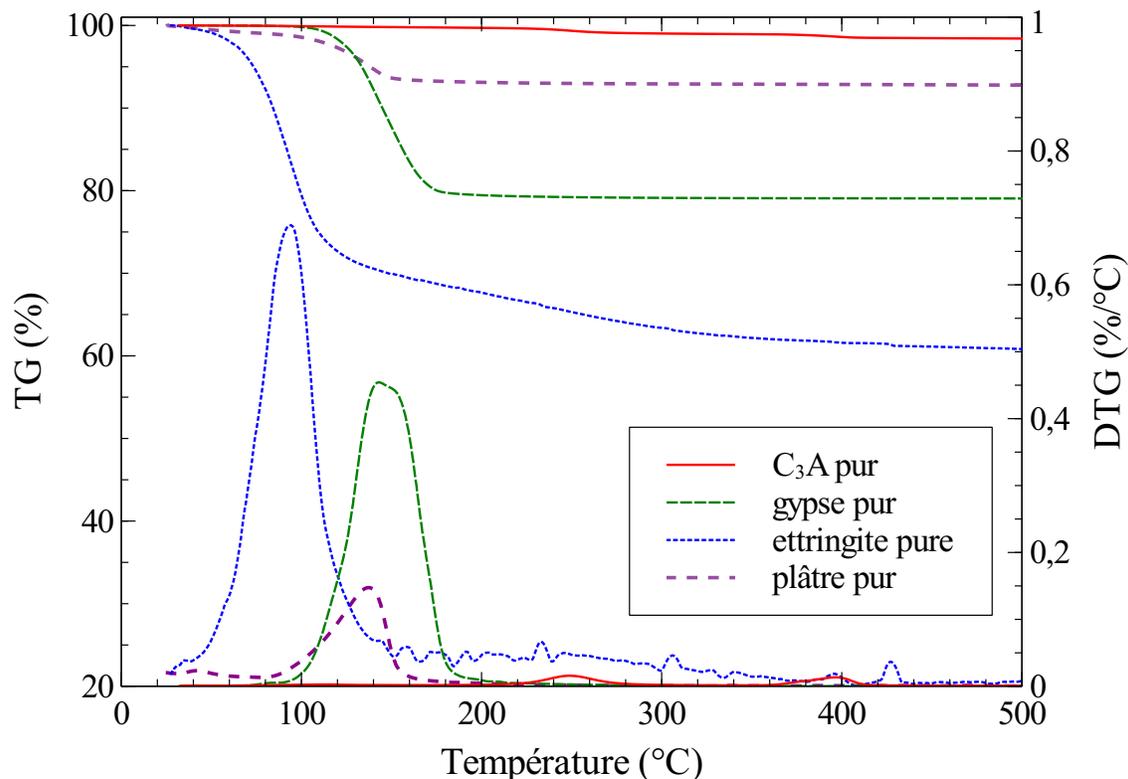


FIGURE II.2.1 – Pertes de masse (TG) et courbes dérivées (DTG) obtenues pour du gypse, du plâtre, de l’ettringite et du C₃A purs

L’ettringite pure analysée avait été préalablement obtenue via une synthèse à partir de C₃A et d’hémihydrate de sulfate de calcium en proportions stoechiométriques dans l’eau, sa composition avait été vérifiée par DRX. Les cristaux synthétisés ont été rincés à l’isopropanol avant analyse, ils ont subi le même traitement que les échantillons de pâtes de C₃A/sulfate de calcium lors des arrêts d’hydratation. Le pic de l’ettringite se trouve à 93.9°C et correspond à une perte de masse de 30.4 %. Celui du gypse se trouve à 145.4°C pour une perte de masse de 20.8 % et celui du plâtre à 137.7°C pour une perte de masse de 5.9 %. Les emplacements observés des pertes de masse principales pour l’ettringite et le gypse sont cohérents avec les données de la bibliographie[15, 61, 96]. Enfin le C₃A présente deux très petits pics à 248.7 et 396.6°C. Les pertes de masse du gypse et du plâtre correspondent bien aux quantités d’eau contenues dans une mole. En revanche pour l’ettringite, si on considère la présence de 26 moles d’eau dans une mole d’ettringite, une perte de masse de 37.3 % aurait dû être obtenue. Le fait qu’une valeur plus faible soit observée est probablement dû à l’utilisation d’isopropanol, le solvant est responsable de l’élimination de certaines des molécules d’eau peu liées de l’ettringite. Ceci n’est pas problématique pour le calcul de la quantité d’ettringite présente dans les différents échantillons puisque ces derniers, comme l’échantillon de référence d’ettringite pure, ont été traités à l’isopropanol.

2.5 Etude du comportement rhéologique

La rhéométrie en mode oscillatoire ou dynamique permet de suivre la structuration d'une pâte au très jeune âge. La mesure est non-destructive vis-à-vis de la structuration. Le matériau étudié est soumis à une déformation sinusoïdale : $\gamma(t) = \gamma_0 \cos(\omega t)$ ou en notation complexe : $\gamma(t) = \gamma_0 e^{i\omega t}$. Si les mesures sont réalisées dans la zone de viscoélasticité linéaire, la réponse qui est la contrainte résultant de cette déformation est elle-même sinusoïdale, déphasée par rapport à la déformation : $\tau(t) = \tau_0 \cos(\omega t + \delta)$ ou en notation complexe : $\tau(t) = \tau_0 e^{i\omega t + \delta}$. La condition de linéarité s'écrit : $\tau(t) = G^* \cdot \gamma(t)$ où G^* est le module complexe : $G^* = G' + iG''$. La partie réelle G' de ce module est appelée le module élastique : $G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos\delta$ et la partie imaginaire G'' est le module visqueux : $G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin\delta$. Pour un système viscoélastique, comme celui étudié, G' traduira plutôt le comportement "solide" et G'' plutôt le comportement "liquide" du matériau.

La déformation imposée était de 0,001 % et la fréquence de 10 rad.s^{-1} . Dans ce travail la valeur du module G' (largement supérieur à G''), dans la zone de viscoélasticité linéaire, a été relevée. Les mesures ont été conduites avec un rhéomètre ARES G2. La géométrie plan-plan constituée de disques parallèles (25 mm de diamètre) a été choisie. Des plans rugueux permettent d'éviter le glissement de la pâte. Un dispositif de réservoir d'eau a été mis en place afin de prévenir le séchage de l'échantillon. Un schéma du dispositif est disponible en Figure II.2.2.

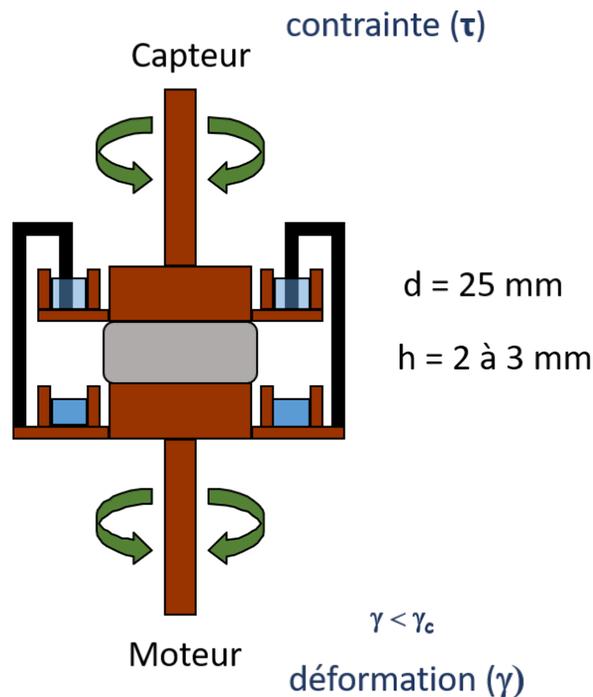
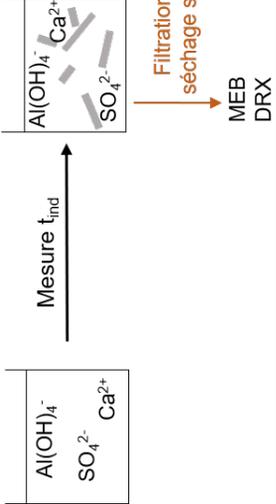
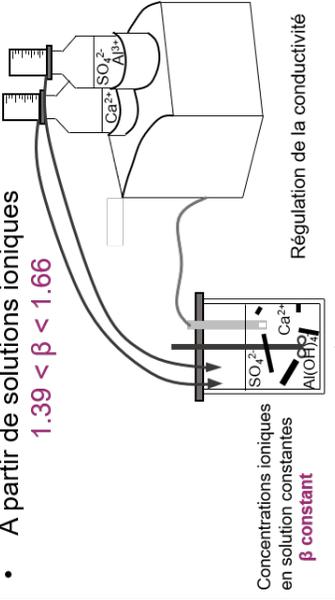
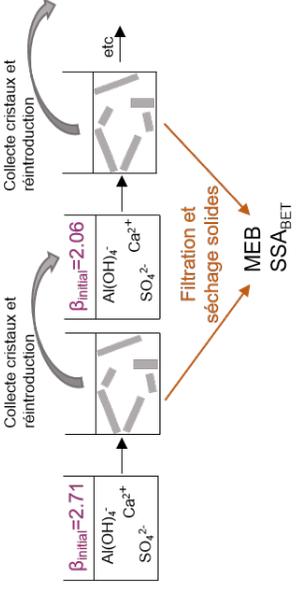
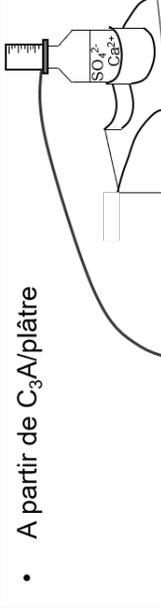
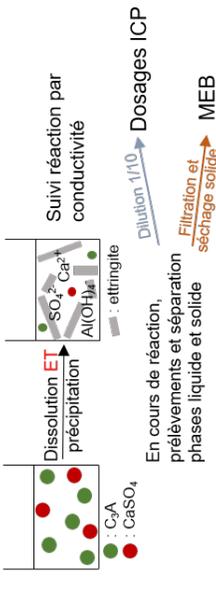


FIGURE II.2.2 – Représentation schématique de la géométrie plan/plan utilisée pour les mesures rhéologiques

Les pâtes de C₃A/sulfate de calcium étudiées ont été préparées avec le même protocole que pour les suivis calorimétriques (paragraphe 2.2). A l'aide d'une spatule métallique, une petite quantité de pâte est déposée sur le plan inférieur, le plan supérieur est alors rapproché progressivement jusqu'à un entrefer de 2 à 3 mm. A l'issue de la mise en place, l'échantillon subit une très faible déformation initiale (déformation de 0,5 % à 50 rad.s⁻¹) pendant 30 s afin de relaxer les contraintes et de toujours avoir le même état de structuration initial, dans le but d'être le plus reproductible possible d'une expérience à l'autre. Au cours de ces expériences, la température a été maintenue à 25°C.

3 Récapitulatif des expériences menées

<p>Systèmes dilués β non constant pendant réactions</p>	<p>Systèmes dilués β constant pendant réactions</p>	<p>Etudes en pâtes</p>
<ul style="list-style-type: none"> Etude de la nucléation de l'ettringite $1.82 < \beta_{initial} < 3.23$ 	<ul style="list-style-type: none"> A partir de solutions ioniques $1.39 < \beta < 1.66$ 	<p>C_3A (89 wt%)/$CaSO_4$ (11 wt%)</p> <ul style="list-style-type: none"> Utilisation de gypse <ul style="list-style-type: none"> Dans l'eau <ul style="list-style-type: none"> L/S=0.6 Suivi calorimétrique Rhéologie oscillatoire Arrêts d'hydratation <ul style="list-style-type: none"> - ATG - DRX $0.8 < L/S < 5$ <ul style="list-style-type: none"> Suivi calorimétrique MEB Dans CaO_{sat} <ul style="list-style-type: none"> $0.6 < L/S < 5$ <ul style="list-style-type: none"> Suivi calorimétrique MEB <p>Utilisation de plâtre</p> <ul style="list-style-type: none"> Dans l'eau <ul style="list-style-type: none"> L/S=0.6 Suivi calorimétrique Rhéologie oscillatoire Arrêts d'hydratation <ul style="list-style-type: none"> - ATG - DRX $0.8 < L/S < 5$ <ul style="list-style-type: none"> Suivi calorimétrique MEB
<ul style="list-style-type: none"> Cristallisation par étapes 	<ul style="list-style-type: none"> A partir de C_3A/plâtre 	<p>Systèmes $C_3A/CaSO_4$ (gypse ou plâtre)</p> 

Troisième partie

Etude de la nucléation/croissance de l'ettringite en systèmes dilués

L'ettringite est l'un des principaux hydrates formés lors de l'hydratation d'un ciment. Sa formation va influencer le comportement rhéologique au jeune âge et la prise, notamment dans le cas des ciments sulfoalumineux (voir paragraphe 2.4.2 de la partie I). Dans un ciment, la formation d'ettringite est le résultat de processus de dissolution-précipitation. La précipitation des hydrates a lieu simultanément à la dissolution des réactifs anhydres. Les réactions d'hydratation sont donc complexes et soumises à de nombreuses interactions. Une meilleure compréhension des processus de nucléation et de croissance de l'ettringite seule serait une première étape pour mieux comprendre par la suite les réactions complexes ayant lieu dans un ciment. Nous nous proposons donc dans la première partie de ce travail d'étudier spécifiquement la nucléation et la croissance de l'ettringite seule. Les expériences ont été menées à partir de solutions sursaturées, sans aucun réactif solide, afin de pouvoir étudier uniquement la précipitation de l'ettringite en s'affranchissant des réactions de dissolution. Dans ce cas la vitesse de précipitation de l'ettringite R_{total} peut être définie comme la somme des vitesses de nucléation et de croissance[97, 98] :

$$R_{\text{total}} = R_{\text{nucléation}} + R_{\text{croissance}} \quad (22)$$

La vitesse de croissance peut elle même être définie comme le produit de la vitesse de croissance interfaciale R_{inter} et de la surface des cristaux d'ettringite déjà formés[97, 98] :

$$R_{\text{croissance}} = R_{\text{inter}} * S \quad (23)$$

Des expériences ont été menées pour tenter d'étudier ces deux phénomènes de nucléation et de croissance séparément.

1 Approche théorique de la nucléation

1.1 Définitions des termes

Nucléation primaire : phénomène d'apparition des premiers germes cristallins d'une phase solide dans une solution mère sursaturée

Nucléation primaire homogène : formation de germes directement issus de la solution mère dans le volume de la solution

Nucléation primaire hétérogène : formation de germes directement issus de la solution mère sur les parois du cristalliseur, de l'agitateur ou sur des particules solides étrangères en solution

Nucléation secondaire : nucléation promue par le développement préalable de cristaux, les germes proviennent de cristaux déjà présents dans la solution sursaturée

Nucléation secondaire vraie : la source des germes est la couche de soluté adjacente à l'interface liquide-solide ou la surface cristalline elle-même

Croissance : processus selon lequel se forme un cristal et qui se produit par adjonction progressive d'atomes ou de molécules sur la surface d'un germe préexistant

1.2 Théories existantes et choix effectué pour cette étude

La cristallisation est un évènement complexe, ayant lieu de manière naturelle mais également au coeur de nombreux procédés industriels. La cristallisation est un ensemble de différents processus élémentaires tels que la nucléation, la croissance, l'agrégation, etc. La nucléation joue un rôle décisif dans le processus de détermination de la structure cristalline et de la distribution de tailles des cristaux. Les processus de nucléation en solution, et de précipitation en général, ont été particulièrement étudiés et discutés dans la littérature.

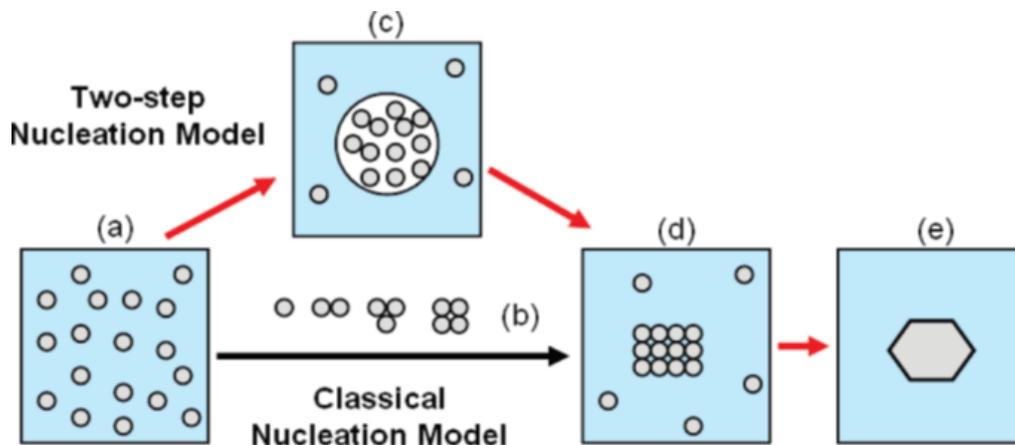


FIGURE III.1.1 – Chemin réactionnel alternatif de la solution au cristal solide selon Erdemir : (a) solution sursaturée ; (b) clusters subcritiques ordonnés de molécules de soluté, proposé par la théorie classique de la nucléation ; (c) cluster liquide de molécules de soluté, précurseur dense proposé par la théorie de nucléation en deux étapes ; (d) germe cristallin ordonné ; (e) cristal solide

Deux types de modèles de nucléation sont principalement évoqués : le modèle correspondant à la Théorie Classique de la Nucléation (CNT) décrit en détails par Nielsen[99] et les modèles non-classiques, généralement en deux étapes et faisant intervenir des particules intermédiaires[100], invoqués dès lors que des observations expérimentales ne semblent pas pouvoir être interprétées dans le cadre de la théorie classique. Erdemir[101] propose une dis-

cussion des limites de la théorie classique de la nucléation et une description d'un modèle alternatif en deux étapes. La Figure III.1.1, reprise de [101], illustre la différence entre ces deux chemins réactionnels. Le modèle classique de la nucléation suppose que dans une solution sursaturée les molécules de soluté vont s'agréger pour former des dimères, puis des trimères, etc, jusqu'à former un germe ayant une structure ordonnée qui évoluera ensuite en cristal. Le chemin réactionnel alternatif en deux étapes suppose l'existence de précurseurs liquides, qui sont de petits clusters de molécules de soluté qui vont ensuite s'associer pour former un unique cluster plus important, qui lui-même à terme se transformera en germe puis en cristal.

Ce modèle de nucléation en deux étapes est utilisé par Krautwurst et al. [102] pour décrire la formation des C-S-H. Leur étude est basée sur des mesures de la turbidité pour étudier la nucléation des C-S-H, les courbes obtenues peuvent être divisées en trois parties. L'augmentation de la turbidité se fait en deux fois avec un palier au milieu. Les auteurs attribuent cette observation à l'existence de deux étapes dans le processus de nucléation. Une première étape lors de laquelle des sphéroïdes amorphes et dispersés sont formés puis une seconde étape lors de laquelle ces sphéroïdes amorphes cristallisent. Cependant, les auteurs montrent également que si un temps d'induction apparent est assigné à la première augmentation de turbidité, alors $\ln(t_{\text{ind}})$ est proportionnel à $\ln^{-2}\beta$ et la formation des sphéroïdes peut, par conséquent, être décrite par la théorie classique de la nucléation.

L'utilité du modèle de nucléation en deux étapes pour décrire la précipitation d'une espèce peut être remise en cause. Carino et al. [103] ont étudié en détails les chemins de précipitation possibles pour caractériser la formation de carbonate de calcium amorphe. Les auteurs précisent que cette espèce a été choisie car elle est considérée comme un exemple idéal de "précipitation non-classique". Même si les auteurs ne remettent pas en cause la possible existence de clusters ou autres particules pré-nucléation dans la suspension tout au long du processus de précipitation, ils précisent que ces entités sont spectatrices et ne sont pas directement impliquées dans la formation de solide. Les auteurs ont démontré que la Théorie Classique de la Nucléation et le chemin de précipitation classique, via la combinaison de nucléation primaire, vraie nucléation secondaire et croissance contrôlée par diffusion, suffisaient à décrire entièrement la précipitation du carbonate de calcium amorphe. Ils précisent également que l'utilisation des équations dérivées de la CNT était justifiée car les événements de nucléation ont eu lieu dans un délai limité et à presque constante sursaturation.

L'étude de la nucléation de l'ettringite, via l'une ou l'autre des théories citées précédemment, n'est pas encore disponible dans la littérature. La Théorie Classique de la Nucléation a été choisie pour étudier la cristallisation de l'ettringite, les résultats obtenus pourront ainsi être comparés à ceux concernant d'autres hydrates également étudiés avec la CNT et la même

démarche expérimentale, comme par exemple le C-S-H[104] ou le gypse[105] mais également à la calcite[106].

1.3 Détails de la Théorie Classique de la Nucléation (CNT)

D'après la théorie classique de la nucléation, le processus de formation de germes en conditions de sursaturation met en jeu une enthalpie libre ΔG . La création d'un germe implique la création d'un volume et d'une surface, ce qui met en jeux deux énergies antagonistes. L'expression de ΔG se compose donc de deux termes correspondant à ces deux énergies :

$$\Delta G = -\frac{V_{\text{germe}}}{\Omega}kT(\ln\beta) + S_{\text{germe}}\gamma \quad (24)$$

Où V_{germe} et S_{germe} sont le volume et la surface du germe considéré, Ω est le volume d'une molécule du produit considéré en m^3 , γ est l'énergie interfaciale entre le germe et le liquide en J/m^2 , k la constante de Boltzmann et T la température en kelvin. La Figure III.1.2 représente l'enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon (ou du rayon de la sphère équivalente) du germe.

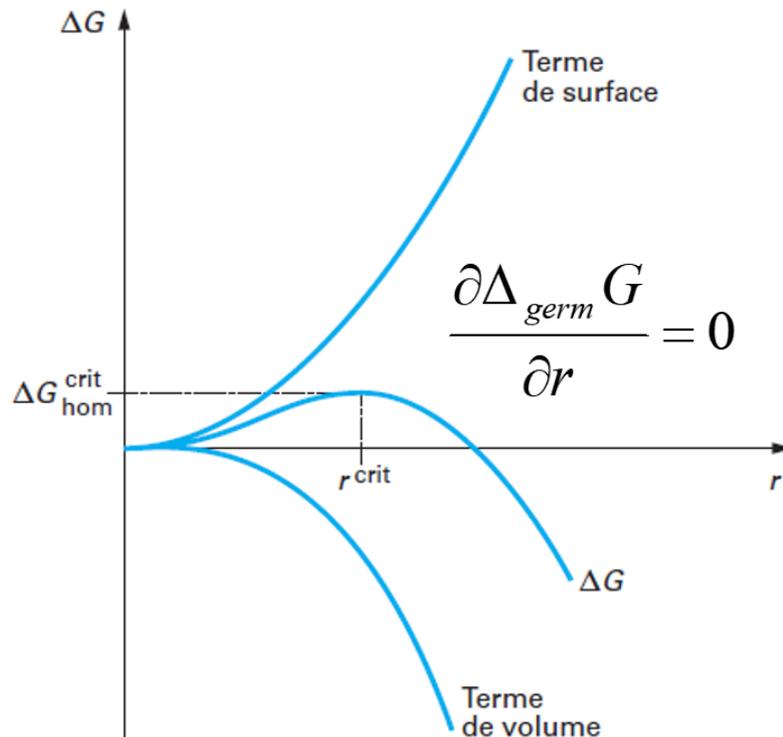


FIGURE III.1.2 – Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe

Le rayon critique r^{crit} est le rayon minimal que le germe doit atteindre pour pouvoir croître. A la taille critique le germe est en équilibre instable, si une molécule lui est ajoutée il croit et

à l'inverse si une molécule lui est enlevée il se redissout. Que le germe soit considéré comme une sphère de rayon r ou un cube d'arrête $2r$, l'expression du rayon critique r^{crit} obtenue est :

$$r^{\text{crit}} = \frac{2\Omega\gamma}{kT(\ln\beta)} \quad (25)$$

La barrière énergétique à franchir pour créer un germe ayant ce rayon est l'enthalpie libre d'activation critique $\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}}$, son expression est obtenue en combinant les équations 24 et 25 :

$$\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}} = \frac{f\Omega^2\gamma^3}{(kT\ln\beta)^2} = \frac{f}{4}r^{\text{crit}2}\gamma \quad (26)$$

f est un facteur dépendant de la forme du germe considéré, sa valeur est par exemple de $\frac{16\pi}{3}$ pour une sphère ou de 32 pour un cube. La vitesse d'apparition des germes est appelée fréquence de nucléation, c'est le nombre de germes formés par unité de temps et de volume. Dans le cas de la nucléation primaire homogène cette fréquence est exprimée par[97, 98, 101, 107] :

$$J = A\exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}}}{kT}\right) = A\exp\left[\frac{-f\Omega^2\gamma^3}{(kT)^3\ln^2\beta}\right] \quad (27)$$

A est un coefficient cinétique exprimé en s^{-1} . Le temps d'induction, défini comme l'inverse de la fréquence de nucléation, est le temps requis pour observer l'apparition des premiers germes. Il est directement possible d'obtenir une relation entre ce temps d'induction et le degré de sursaturation de la solution[106, 108, 109] :

$$\ln(t_{\text{ind}}) = \frac{f\Omega^2\gamma^3}{(kT)^3\ln^2(\beta)} + \ln\frac{N}{A} \quad (28)$$

Où N est le nombre de germes formés pendant le temps d'induction.

Cette expression a été utilisée pour étudier la nucléation de l'ettringite. En effet, en menant différentes expériences de précipitation avec différents degrés de sursaturation et en mesurant le temps d'induction associé, il devient possible de calculer l'énergie interfaciale cristal-solution γ et de la comparer à d'autres valeurs obtenues de façon similaire. Cette énergie permet de caractériser la facilité ou non qu'aura un cristal à se former, plus sa valeur est faible et moins la formation de germes demandera d'énergie.

2 Etude de la nucléation primaire de l'ettringite à partir de solutions sursaturées

2.1 Suivi de la conductivité et mesure du temps d'induction

Le temps d'induction pour différents degrés de sursaturation initiaux a été déterminé selon la démarche expérimentale décrite en détails dans la section 1.2 de la partie II. Ainsi, pour rappel, la nucléation a été étudiée à partir de différentes solutions sursaturées avec β allant de 1.82 à 3.23. Les concentrations des pré-solutions d'hydroxyde de calcium et de sulfate d'aluminium utilisées, ainsi que le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite en résultant après mélange sont présentés dans le Tableau III.2.1.

Solution $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (100 mL)	Solution $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (100 mL)		pH	β dans la solution sursaturée (200 mL)	Temps d'induction (min)
[Ca] (mmol/L)	[Al] (mmol/L)	[S] (mmol/L)			
12	0.9	1.35	11.93	1.82	47 ± 5
14	1.06	1.59	11.99	2.06	29 ± 4
16	1.2	1.8	12.04	2.29	12.7 ± 3
17	1.28	1.92	12.06	2.40	14.3 ± 2
18	1.36	2.04	12.09	2.51	7.8 ± 1.2
19	1.42	2.13	12.11	2.61	8.3 ± 0.8
20	1.5	2.25	12.13	2.71	7.5 ± 0.6
20	3	4.5	12.04	3.23	4 ± 0.5

TABLE III.2.1 – Compositions des différentes solutions utilisées, degrés de sursaturation et temps d'induction associés

L'évolution de la conductivité de la solution pendant la précipitation d'ettringite pour différents degrés de sursaturation initiaux est présentée en Figure III.2.1, toutes les expériences n'y sont pas présentées pour plus de clarté. La nature du produit précipité a été vérifiée par analyse DRX, un des diffractogrammes obtenus est présenté en Figure III.2.2. De l'ettringite pure est bien obtenue par cette méthode de précipitation. La précipitation de l'ettringite est corrélée à la consommation des ions en solution et donc à la chute de conductivité électrique. Le temps d'induction t_{ind} de la réaction de précipitation d'ettringite est défini par le début de la chute de conductivité, il est représenté par une croix sur les courbes de la Figure III.2.1.

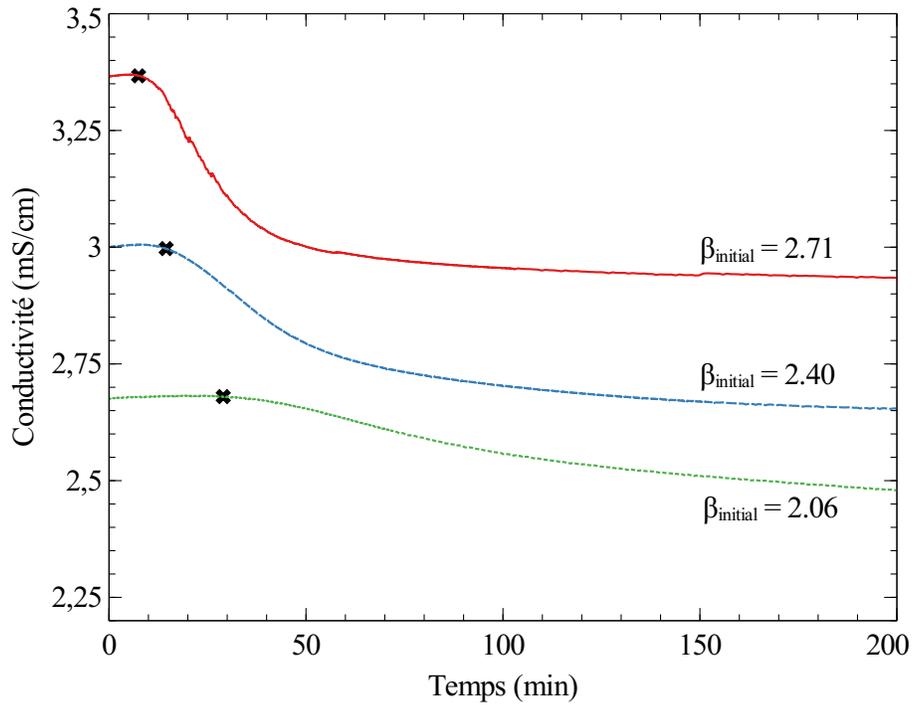


FIGURE III.2.1 – Suivi de conductivité pendant la précipitation d'ettringite avec différents degrés de sursaturation initiaux, les temps d'induction sont représentés par des croix

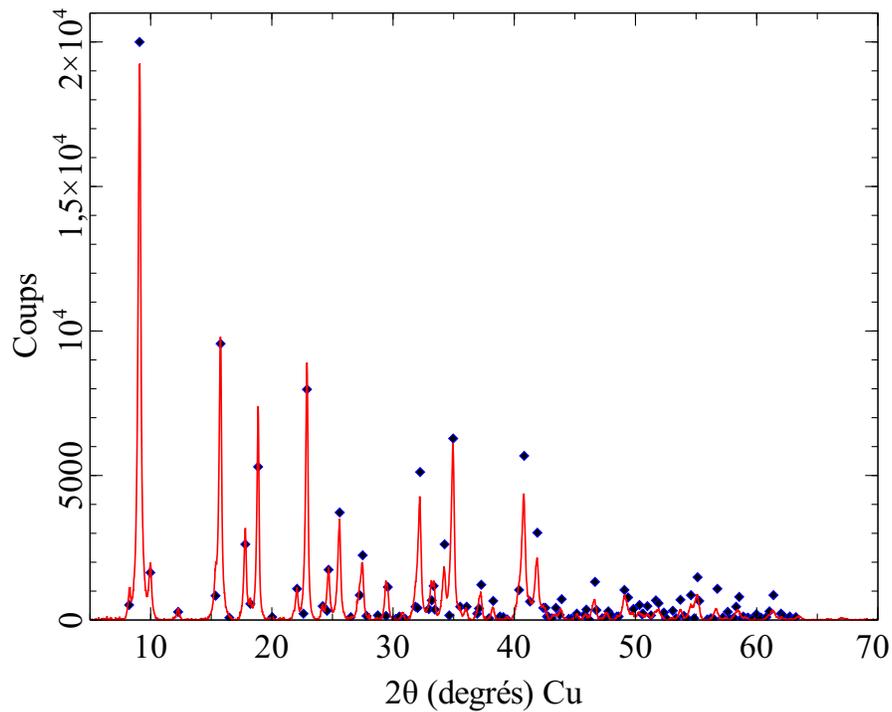


FIGURE III.2.2 – Diffractogramme obtenu après la réaction de précipitation d'ettringite conduite avec un degré de sursaturation initial $\beta = 2.71$, les diamants bleus représentent l'emplacement des pics de l'ettringite

Les temps d'induction associés à toutes les expériences sont disponibles dans le Tableau III.2.1 et leur évolution en fonction du degré de sursaturation est présentée en Figure III.2.3.

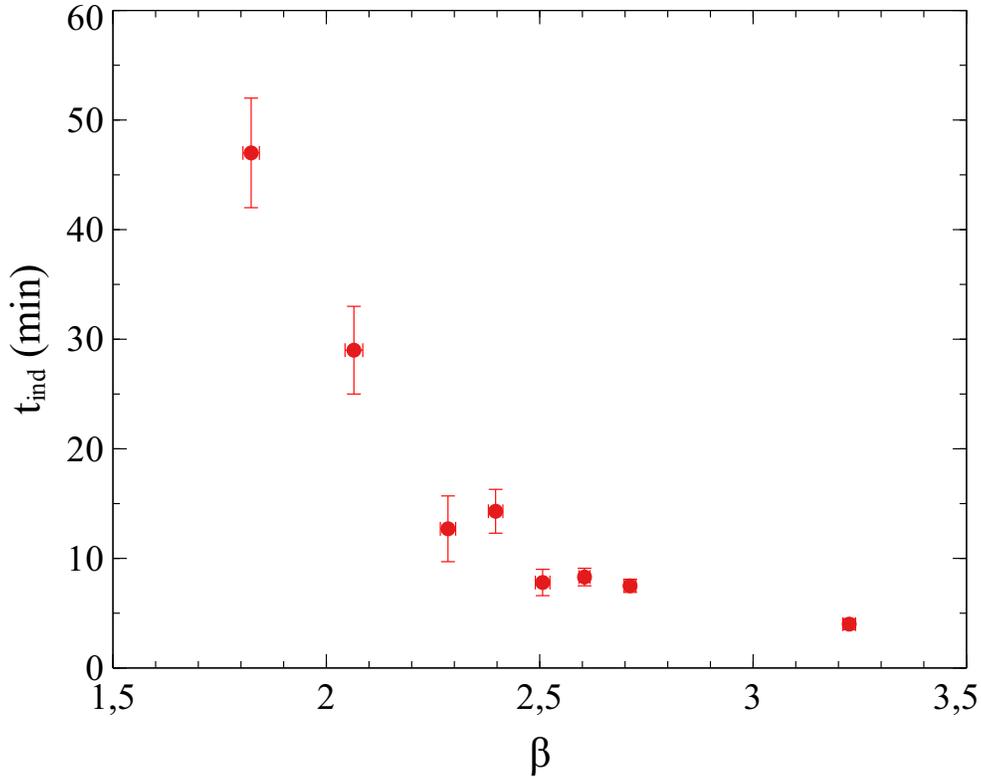


FIGURE III.2.3 – Evolution du temps d’induction en fonction du degré de sursaturation initial de la solution par rapport à l’ettringite

Les valeurs de temps d’induction sont fonction du degré initial de sursaturation, plus le β est élevé plus le temps d’induction associé est court. Le temps d’induction augmente de manière exponentielle avec la diminution du β .

2.2 Détermination de l’énergie interfaciale de l’ettringite

Pour rappel, la théorie classique de la nucléation (CNT) lie le temps d’induction t_{ind} au degré de sursaturation β à travers l’équation :

$$\ln(t_{\text{ind}}) = \frac{f\Omega^2\gamma^3}{(kT)^3\ln^2(\beta)} + \ln\frac{N}{A} \quad (29)$$

Les détails permettant l’établissement de cette relation ont été présentés en section 1.3. Dans le cas de l’ettringite, les germes ont été considérés cubiques car il s’agit à petite échelle de la forme la plus proche des cristaux sous forme d’aiguille observés. Un facteur de forme $f=32$ a donc été utilisé. Le volume d’une molécule d’ettringite Ω a été estimé à 1.17 nm^3 en prenant pour données de la maille cristalline $a=1.123 \text{ nm}$ et $c=2.150 \text{ nm}$ [5] et en considérant deux molécules dans la pseudo-maille. La Figure III.2.4 présente avec des ronds rouges l’évolution de $\ln(t_{\text{ind}})$ déterminé pendant les expériences de précipitation d’ettringite en fonction de

$(\ln\beta)^{-2}$.

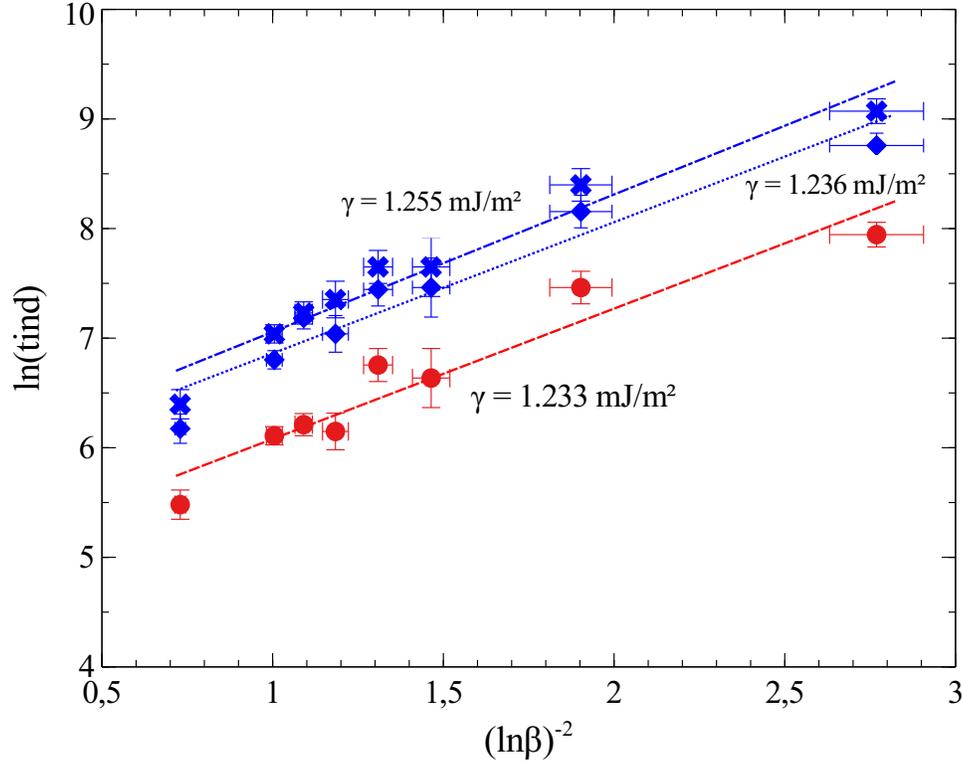


FIGURE III.2.4 – Evolution de $\ln(t_{ind})$ en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$ dans l'eau permutée, pour une limite de détection de 0.001 mS/cm (\bullet) et pour des limites de détection de 0.05 mS/cm (\diamond) et 0.1 mS/cm (\times)

Le fait que $\ln(t_{ind})$ évolue de manière linéaire en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$ justifie l'utilisation de la théorie classique de la nucléation et de l'équation 29. A partir de cette équation et de la pente de la droite obtenue, il est possible de déterminer l'énergie interfaciale cristal-solution γ de l'ettringite dans l'eau. Cette énergie a été calculée : $\gamma = 1.2 \text{ mJ/m}^2$. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que cette valeur est une moyenne sur les différentes faces du cristal, d'après l'approximation isotropique de la CNT. Cette valeur d'énergie interfaciale déterminée pour l'ettringite est faible comparée à celles d'autres composés déterminées avec la même démarche expérimentale, comme par exemple les hydrosilicates de calcium C-S-H pour lesquels $\gamma = 10 \text{ mJ/m}^2$ [104] ou le gypse pour lequel $\gamma = 12 \text{ mJ/m}^2$ [110], et très faible comparée à celle de la calcite qui vaut 32 mJ/m^2 à 25°C dans l'eau pure[106]. La formation d'ettringite requiert donc très peu d'énergie, elle se formera rapidement dès qu'une sursaturation modérée sera atteinte.

2.3 Influence de la sensibilité de la technique

L'énergie interfaciale cristal-solution de l'ettringite a été déterminée à partir de temps d'induction mesurés par conductivité électrique. Comme expliqué dans la section 1.2.3 de

la partie II et présenté sur la Figure II.1.1, il existe une relation directe entre la chute de conductivité observée, les chutes des concentrations ioniques et donc la quantité d'ettringite précipitée associée. Le temps d'induction dépend de la technique expérimentale ayant été choisie pour le mesurer[111]. Ce temps d'induction expérimental correspond à la somme du temps nécessaire au système sursaturé pour atteindre un état stable, du temps de nucléation et du temps nécessaire aux germes pour atteindre une taille détectable[106, 112]. En effet, le temps d'induction mesuré est surestimé et dépend de la quantité de produit détectée, il dépend donc directement de la technique ayant été choisie pour le mesurer ainsi que de sa sensibilité. Dans cette étude le temps d'induction mesuré est attribué à une chute de conductivité de 0.001 mS/cm, équivalente à la précipitation de $1.18 \cdot 10^{-4}$ mmol d'ettringite dans 200 mL d'après la Figure II.1.1. Pour évaluer l'impact de la sensibilité de l'instrument de détection sur la valeur de l'énergie interfaciale, les temps nécessaires à l'apparition de plus grandes quantités de cristaux ont été relevés. Ainsi la Figure III.2.4 présente avec des croix et des losanges bleus les évolutions de $\ln(t_{\text{ind}})$ en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$ dans le cas de temps d'induction déterminés pour des chutes de conductivités de 0.05 mS/cm et 0.1 mS/cm, équivalentes respectivement à la précipitation de $6 \cdot 10^{-3}$ mmol et $1.18 \cdot 10^{-2}$ mmol d'ettringite. Les pentes des droites obtenues, visibles Figure III.2.4, sont quasiment identiques. La valeur de l'énergie interfaciale, par conséquent, ne semble pas dépendante de la sensibilité de la technique choisie pour mesurer les temps d'induction. Il peut donc être supposé qu'avec une technique de détection différente, comme par exemple la turbidité (plus sensible que la conductivité), la même énergie interfaciale serait malgré tout obtenue mais avec des temps d'induction plus courts.

2.4 En présence de calcite

Dans la partie 2.2, l'énergie interfaciale cristal-solution de l'ettringite a été déterminée à partir de mesures du temps d'induction. Cette méthode de détermination de l'énergie interfaciale est valide uniquement si l'espèce que l'on souhaite étudier est la seule à précipiter et si sa nucléation a lieu en l'absence d'impuretés ou d'autres phases. Si ce n'est pas le cas, une tension interfaciale plus faible qu'en réalité peut être trouvée. Il a été précédemment montré que des cristaux de carbonate de calcium pouvaient favoriser la nucléation de l'ettringite[82]. Il s'agit, de plus, d'une impureté pouvant très facilement se former au contact de l'air dans une solution contenant du calcium, comme c'est le cas des solutions utilisées dans cette étude. La germination de l'ettringite en présence de cristaux de calcite a donc été étudiée. Les solutions sursaturées utilisées et la technique de détection sont les mêmes, la seule différence est l'introduction de 5 g de calcite dans les 200 mL de solution. Le Tableau III.2.2 présente les temps d'induction obtenus pour les différents degrés de sursaturation utilisés.

β dans la solution sursaturée (200 mL)	Temps d'induction (min)
1.82	20
2.06	10
2.29	4
2.40	3.9
2.51	3.2
2.61	3.8
2.71	3

TABLE III.2.2 – Degrés de sursaturation et temps d'induction associés, en présence de 5 g de calcite

La présence de calcite réduit considérablement les temps d'induction, ils sont de deux à trois fois plus faibles que ceux obtenus avec le même β mais sans présence de surface solide en solution (voir Tableau III.2.1). Ceci peut s'expliquer par une nucléation hétérogène des cristaux d'ettringite à la surface des cristaux de calcite, qui a été mise en évidence par des observations MEB, voir Figure III.2.5.

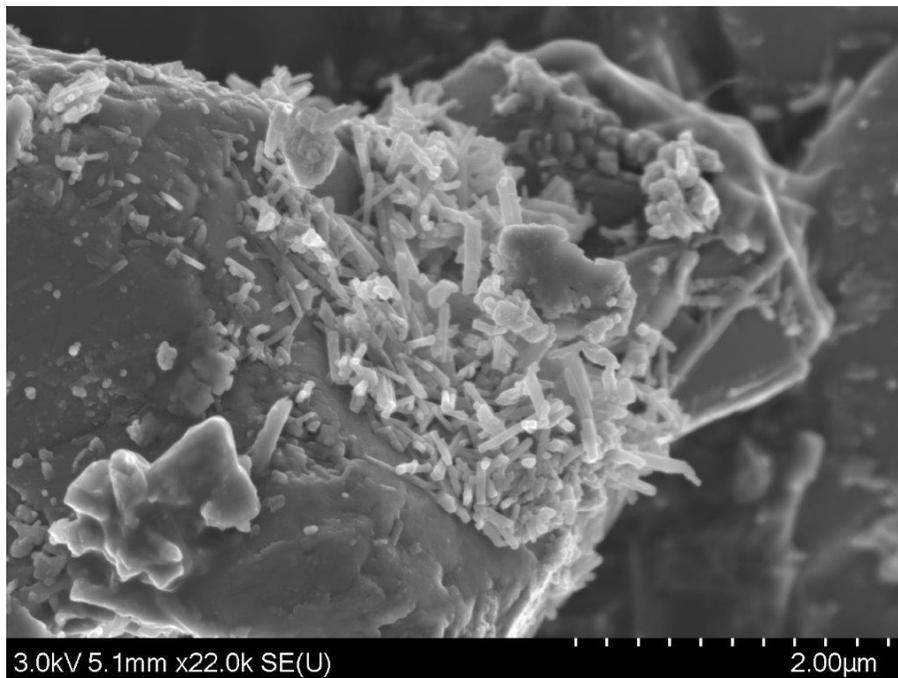


FIGURE III.2.5 – Observation au MEB de cristaux d'ettringite sur une surface de calcite

La Figure III.2.6 présente l'évolution de $\ln(t_{\text{ind}})$ en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$ sans et avec calcite.

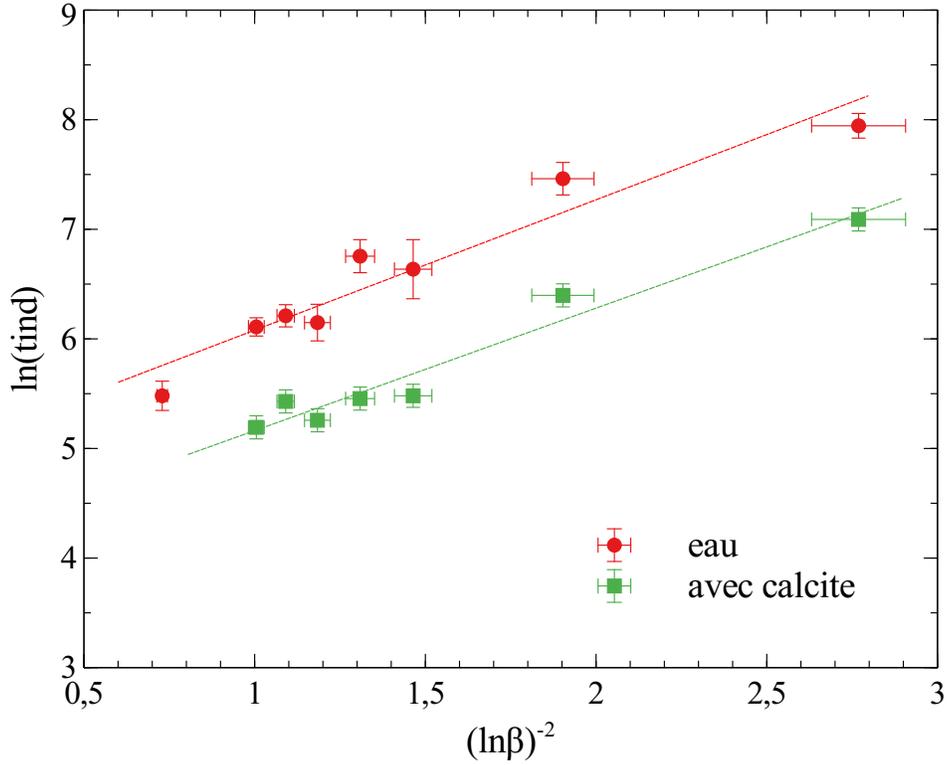


FIGURE III.2.6 – Evolution de $\ln(t_{\text{ind}})$ en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$, sans calcite (ronds rouges) et en présence de 5 g de calcite (carrés verts)

Dans le cas d'une nucléation homogène, l'énergie interfaciale cristal-solution est directement reliée à l'enthalpie libre d'activation critique selon l'équation 26 de la section 1.3. L'enthalpie libre d'activation critique de nucléation hétérogène, dans le cas de germes sphériques, dépend de l'angle de contact α entre le germe et le substrat selon :

$$\Delta G_{\text{ht}}^{\text{crit}} = f \Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}} \quad (30)$$

$$\text{Avec } f = \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{4} \cos \alpha + \frac{1}{4} \cos^3 \alpha \right]$$

Ainsi la pente de la droite $\ln(t_{\text{ind}}) = f((\ln\beta)^{-2})$ diminue d'autant que α est petit. Au vu de la faible différence de pente entre les deux droites de la Figure III.2.6, il apparaît que la calcite favorise la germination de l'ettringite en servant de support de germination hétérogène mais que "l'affinité" entre les deux est réduite.

La présence de calcite lors des expériences doit être évitée afin d'étudier correctement les processus de nucléation et de croissance de l'ettringite. Toutes les expériences ont donc été menées sous atmosphère d'azote et la précipitation de calcite était par conséquent très improbable. Les travaux de Flaten[106] ont supprimé les derniers doutes concernant une

possible présence accidentelle de calcite en solution. Elle a en effet déterminé que les temps d'induction mesurés pour la germination de la calcite avec des degrés de sursaturation de 4.8 et 8 étaient de 50 et 20 minutes respectivement. Comme ces sursaturations sont beaucoup plus élevées que celles qui pourraient potentiellement être atteintes lors de nos expériences et les temps d'induction associés plus long que ceux de l'ettringite, qui vont de 4 à 47 min, il n'y a aucune raison d'observer la formation de calcite en parallèle de l'ettringite lors des expériences conduites.

2.5 Calcul de la fréquence de nucléation homogène de l'ettringite

A partir des résultats des expériences de nucléation homogène ayant permis la détermination de l'énergie interfaciale et présentés en Figure III.2.4, il est possible de calculer la fréquence de nucléation primaire homogène théorique de l'ettringite. Cette fréquence J_{homo} est déterminée à partir de l'expression donnée par la CNT, qui est pour rappel :

$$J_{\text{homo}} = A \exp\left[\frac{-f\Omega^2\gamma^3}{(kT)^3 \ln^2\beta}\right] \quad (31)$$

L'ordonnée à l'origine de la droite $\ln(t_{\text{ind}})$ versus $(\ln\beta)^{-2}$ tracée en Figure III.2.4 donne le ratio $\frac{N}{A}$ (Equation 29). N est le nombre de germes formés pendant le temps d'induction dans 1 m^3 . Dans les expériences menées, la limite de détection de la chute de conductivité correspond à la précipitation de $1.18 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}$ d'ettringite dans 200 mL , c'est-à-dire à $5.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ d'ettringite dans 1 m^3 . Cette quantité doit être divisée par la quantité de matière contenue dans un germe pour obtenir le nombre de germes d'ettringite formés pendant le temps d'induction. Pour chaque β initialement utilisé lors des expériences, compris entre 1.82 et 3.23, le rayon critique a été calculé selon :

$$r_{\text{crit}} = \frac{2\Omega\gamma}{(kT)\ln\beta} \quad (32)$$

Cette valeur de rayon critique a ensuite permis le calcul du volume critique des germes, sachant qu'ils ont été considérés comme des cubes d'arrête $2r$. La quantité de matière contenue dans les germes critiques a également pu être calculée ($\rho_{\text{ettringite}}=1.7 \cdot 10^6 \text{ g/m}^3$ et $M_{\text{ettringite}}=1255 \text{ g/mol}$), pour chaque valeur de β initial. Les valeurs de N et de A en découlant, puis la valeur de la fréquence de nucléation homogène J_{homo} pour chaque valeur de β ont ensuite été calculées. Les valeurs obtenues sont disponibles dans le Tableau III.2.3.

β	Rayon critique (nm)	Volume critique (nm ³)	Masse d'un germe (g)	Moles dans un germe (mol)	N (germes / t _{ind} / m ³)	A (s ⁻¹)	J _{homo} (germes/s/m ³)
1.82	1.18	13.00	2.21.10 ⁻²⁰	1.76.10 ⁻²³	3.35.10 ¹⁹	2.52.10 ¹⁷	9.35.10 ¹⁵
2.06	0.97	7.41	1.26.10 ⁻²⁰	1.00.10 ⁻²³	5.88.10 ¹⁹	4.42.10 ¹⁷	4.60.10 ¹⁶
2.29	0.85	5.00	8.50.10 ⁻²¹	6.78.10 ⁻²⁴	8.71.10 ¹⁹	6.55.10 ¹⁷	1.15.10 ¹⁷
2.40	0.81	4.23	7.18.10 ⁻²¹	5.72.10 ⁻²⁴	1.03.10 ²⁰	7.76.10 ¹⁷	1.63.10 ¹⁷
2.51	0.77	3.64	6.18.10 ⁻²¹	4.92.10 ⁻²⁴	1.20.10 ²⁰	9.02.10 ¹⁷	2.20.10 ¹⁷
2.61	0.74	3.22	5.47.10 ⁻²¹	4.36.10 ⁻²⁴	1.35.10 ²⁰	1.02.10 ¹⁸	2.78.10 ¹⁷
2.71	0.71	2.84	4.83.10 ⁻²¹	3.85.10 ⁻²⁴	1.53.10 ²⁰	1.15.10 ¹⁸	3.49.10 ¹⁷
3.23	0.60	1.76	2.99.10 ⁻²¹	2.38.10 ⁻²⁴	2.48.10 ²⁰	1.86.10 ¹⁸	7.83.10 ¹⁷

TABLE III.2.3 – Calcul du rayon critique, du volume critique, de la masse et de la quantité de matière d'un germe d'ettringite, du nombre N de germes formés dans 1 m³ pendant t_{ind} , du facteur cinétique A et de la fréquence de nucléation homogène J_{homo} , pour différentes valeurs de β

L'évolution de la fréquence de nucléation homogène J_{homo} en fonction de β est présentée en Figure III.2.7.

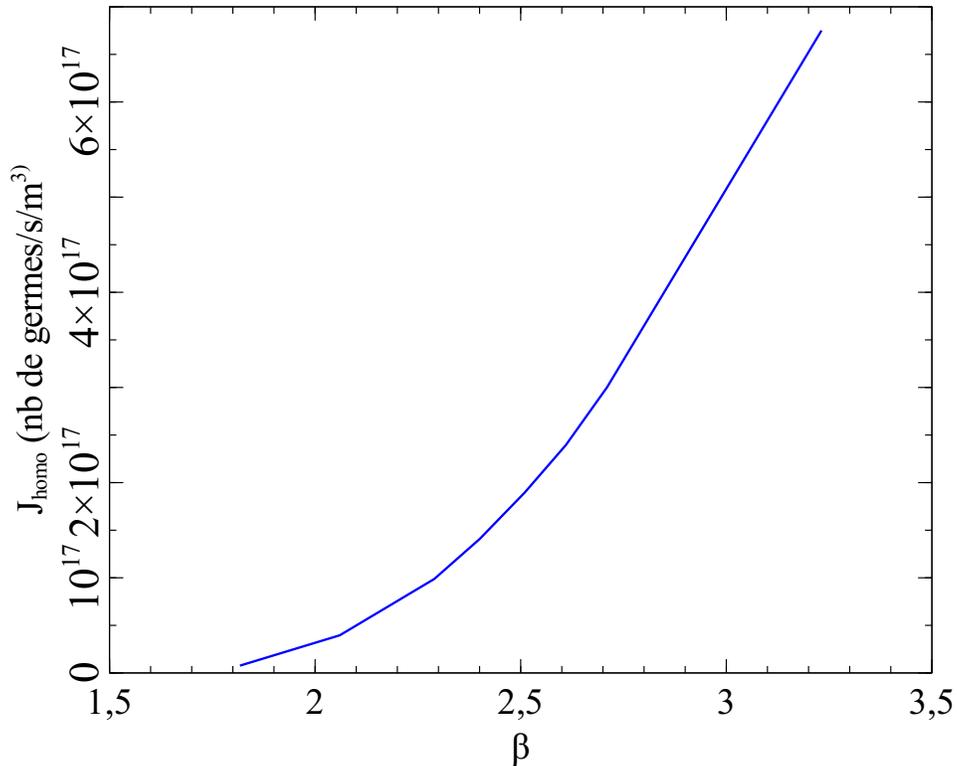


FIGURE III.2.7 – Fréquence de nucléation homogène théorique J_{homo} en fonction de β

L'allure de la courbe obtenue est typique des systèmes pouvant être décrits par la CNT. Elle représente la séparation entre la zone métastable, au-dessus de la courbe, et la zone de nucléation spontanée, en-dessous de la courbe[113]. Il existe une sursaturation limite en-dessous de laquelle la nucléation est quasiment nulle et au-dessus de laquelle elle devient incontrôlable. Dans le cas de l'ettringite ce degré de sursaturation limite est extrêmement faible, une fréquence de nucléation très élevée est observée même pour des β faibles.

3 Etude du processus de précipitation à l'issue de la germination primaire

La poursuite de formation des cristaux d'ettringite issus de l'étude précédente de nucléation primaire homogène a tout d'abord été étudiée et quantifiée, avant d'étudier la précipitation d'ettringite via la méthode de cristallisation par étapes décrite en section 1.3 de la partie II.

3.1 Etude de la poursuite de précipitation de l'ettringite issue des expériences de nucléation "homogène"

3.1.1 Vitesse de précipitation de l'ettringite en fonction du degré de sursaturation

Les réactions de précipitation d'ettringite avec différents degrés de sursaturation initiaux ont été suivies par conductivité, voir Figure III.2.1. La Figure II.1.1 de la partie II présente la correspondance directe entre la chute de conductivité observée et la quantité d'ettringite ayant précipité. Il est donc possible de transposer les courbes d'évolution de la conductivité en fonction du temps en courbes d'évolution de la quantité d'ettringite formée au cours du temps, pour les différents degrés de sursaturation initiaux étudiés. Trois des courbes obtenues sont présentées en Figure III.3.1.

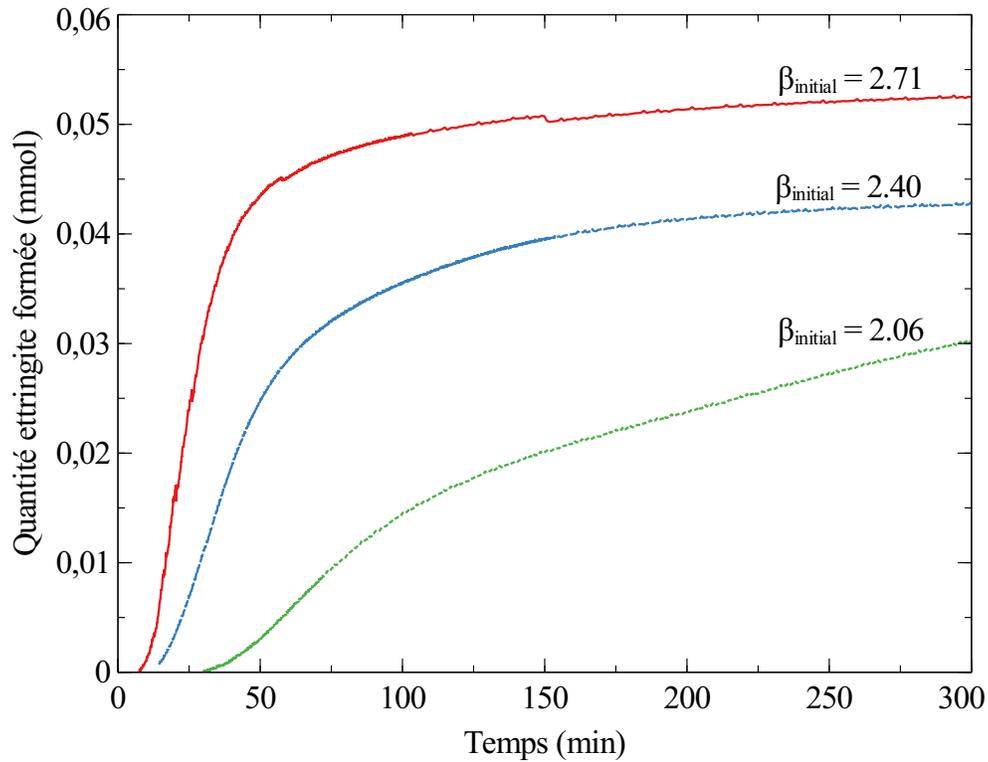


FIGURE III.3.1 – Quantité d’ettringite précipitée en fonction du temps pour différents degrés de sursaturation initiaux

Des β initiaux plus élevés correspondent à des concentrations en ions initiales plus importantes, ce qui explique des quantités d’ettringite formées plus importantes en fin de précipitation. De même que la quantité d’ettringite précipitée à tout instant est connue, les concentrations des ions restant en solutions sont aussi connues. Le degré de sursaturation actuel par rapport à l’ettringite peut donc être calculé à tout instant pendant la réaction de précipitation. En dérivant les courbes de la Figure III.3.1 en plusieurs points, la vitesse de précipitation d’ettringite R_{total} en mmol/min peut être obtenue et liée au degré de sursaturation actuel de la solution en ce même point. Les résultats obtenus pour des réactions de précipitation conduites avec des degrés de sursaturation initiaux entre 2.06 et 3.23 sont regroupés en Figure III.3.2.

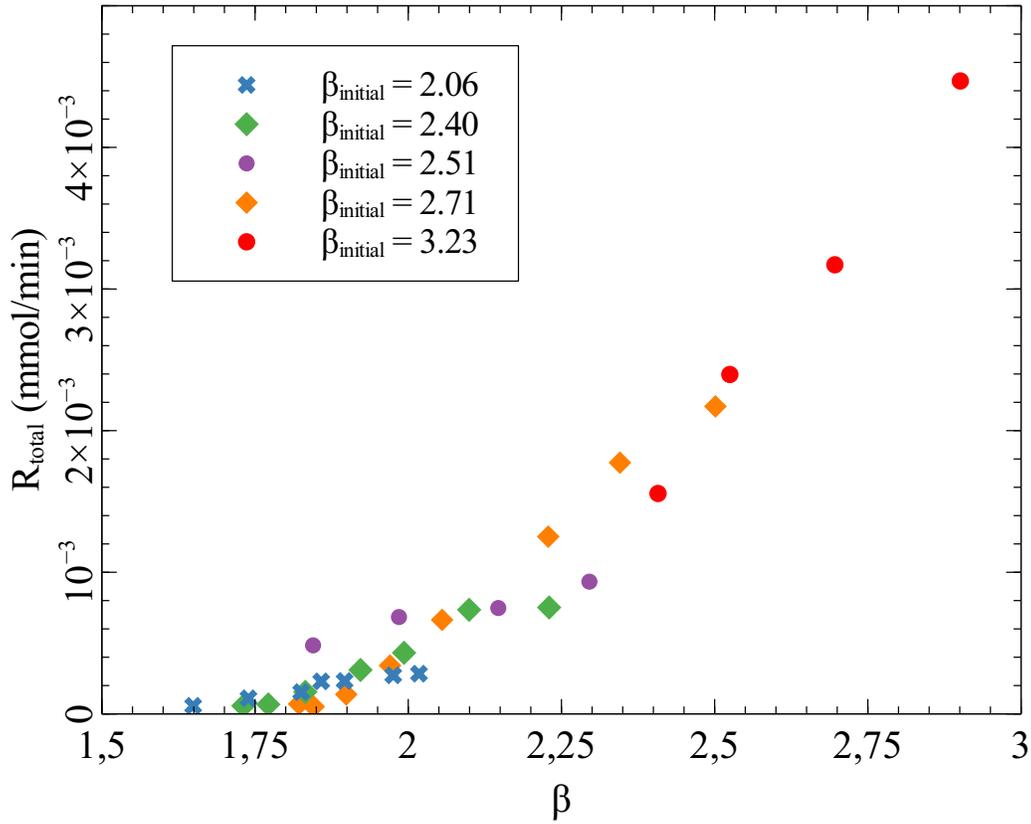


FIGURE III.3.2 – Vitesses de précipitation d'ettringite ponctuelles, déterminées à différents temps pendant les expériences avec β initial entre 2.06 et 3.23, en fonction des degrés de sursaturation correspondant

La vitesse de précipitation de l'ettringite R_{total} en fonction du degré de sursaturation correspondant semble évoluer selon une courbe maîtresse. Il apparaît que dans ces expériences, la vitesse de précipitation dépend uniquement du degré de sursaturation et non de la quantité d'ettringite ayant déjà précipitée, qui varie d'une expérience à l'autre pour un même β actuel.

3.1.2 Calcul de la fréquence expérimentale "d'apparition" de l'ettringite

Dans cette partie nous souhaitons savoir si après la nucléation primaire homogène, ayant permis la détermination de l'énergie interfaciale, la précipitation de l'ettringite se poursuit toujours selon un processus de germination homogène primaire ou non. Pour cela nous proposons de calculer à partir des vitesses de précipitation, déterminées précédemment et présentées en Figure III.3.2, des fréquences de nucléation expérimentales pour l'ettringite. Ces fréquences de nucléation expérimentales J_{exp} seront calculées d'après l'expression du rayon critique définie par la CNT comme si un régime de nucléation primaire homogène était toujours existant. Les valeurs obtenues seront ensuite comparées à la fréquence de nucléation primaire homogène de l'ettringite déterminée précédemment en section 2.5 afin de vérifier si la précipitation se poursuit toujours via une nucléation primaire homogène ou non.

Les calculs permettant le passage des vitesses de précipitation R_{total} aux fréquences expérimentales J_{exp} seront détaillés ici pour l'expérience conduite avec $\beta_{\text{initial}}=2.71$ (losanges oranges sur la Figure III.3.2). La même démarche sera appliquée à tous les autres points de la Figure III.3.2. Pour chaque degré de sursaturation de la Figure III.3.2, il est possible de calculer le rayon critique des germes d'ettringite associés. Pour rappel de la section 1.3 le rayon critique d'un germe est donné par :

$$r_{\text{crit}} = \frac{2\Omega\gamma}{(kT)\ln\beta} \quad (33)$$

L'énergie interfaciale γ nécessaire au calcul a été déterminée précédemment en section 2.2. Connaissant le rayon équivalent critique du germe d'ettringite et sachant qu'il a été considéré comme un cube d'arrête $2r$, il est possible de calculer le volume critique du germe. Les résultats sont disponibles dans le Tableau III.3.1.

β	R_{total} (mmol/min)	Rayon critique (nm)	Volume critique (nm ³)	Moles dans un germe (mol)	J_{exp} (nb de germes/s/m ³)
2.50	$2.17 \cdot 10^{-03}$	0.77	3.66	$4.96 \cdot 10^{-24}$	$3.65 \cdot 10^{19}$
2.35	$1.77 \cdot 10^{-03}$	0.83	4.56	$6.17 \cdot 10^{-24}$	$2.40 \cdot 10^{19}$
2.23	$1.25 \cdot 10^{-03}$	0.88	5.49	$7.43 \cdot 10^{-24}$	$1.40 \cdot 10^{19}$
2.06	$6.64 \cdot 10^{-04}$	0.98	7.55	$1.02 \cdot 10^{-23}$	$5.41 \cdot 10^{18}$
1.97	$3.41 \cdot 10^{-04}$	1.04	9.05	$1.23 \cdot 10^{-23}$	$2.32 \cdot 10^{18}$
1.90	$1.37 \cdot 10^{-04}$	1.10	10.70	$1.45 \cdot 10^{-23}$	$7.89 \cdot 10^{17}$
1.85	$5.12 \cdot 10^{-05}$	1.15	12.26	$1.66 \cdot 10^{-23}$	$2.57 \cdot 10^{17}$
1.82	$6.97 \cdot 10^{-05}$	1.18	13.07	$1.77 \cdot 10^{-23}$	$3.28 \cdot 10^{17}$

TABLE III.3.1 – Calcul du rayon critique, du volume critique, de la quantité de matière d'un germe et de la fréquence de nucléation expérimentale J_{exp} pour différentes valeurs de β pendant la réaction de précipitation d'ettringite conduite avec $\beta_{\text{initial}}=2.71$

Connaissant le volume critique, il est possible d'obtenir ensuite la quantité de matière contenue dans le germe critique en utilisant la masse volumique de l'ettringite ($\rho=1.7 \cdot 10^6$ g/m³) et sa masse molaire. Cette quantité étant connue pour chaque valeur de vitesse de précipitation R_{total} , il devient possible de convertir cette dernière en une fréquence de nucléation expérimentale J_{exp} exprimée en nombre de germes formés par seconde et par m³. L'évolution de cette fréquence de nucléation déterminée expérimentalement en fonction de β est présentée en Figure III.3.3.

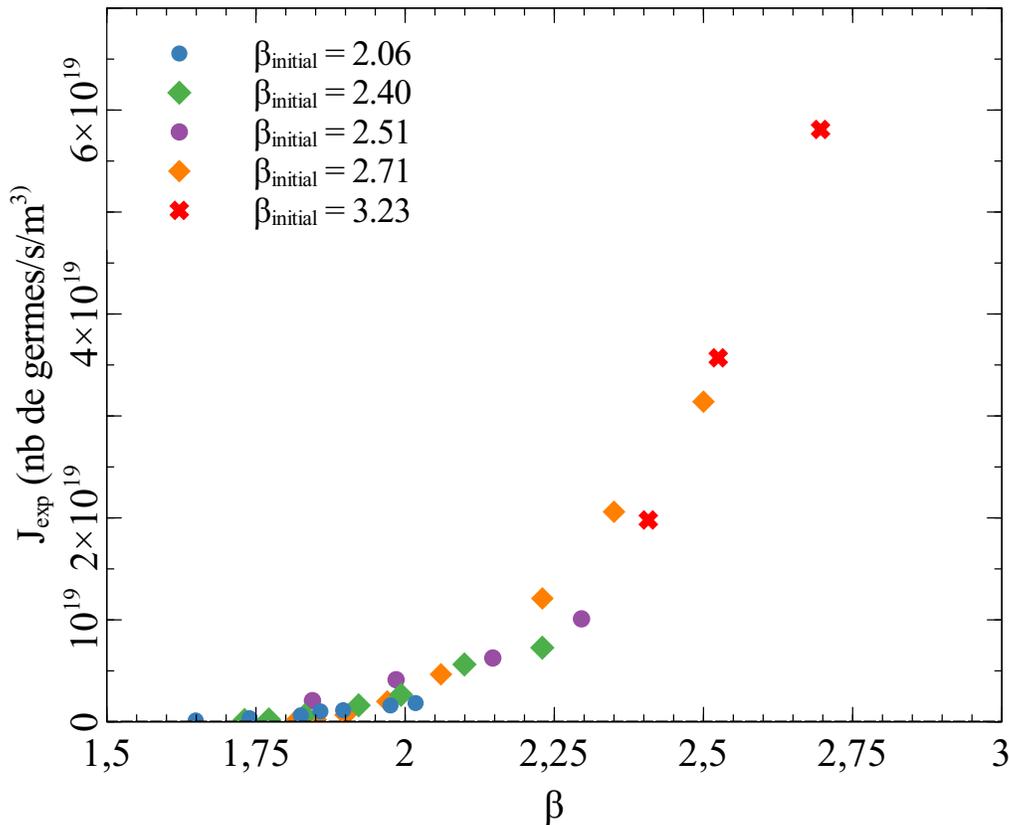


FIGURE III.3.3 – Evolution de la fréquence de nucléation de l’ettringite calculée expérimentalement J_{exp} en fonction de β pour les expériences menées avec des β initiaux différents

Lorsqu’une comparaison est effectuée entre les Figures III.3.3 et III.2.7 il est observé que J_{exp} est bien supérieure à J_{homo} , de deux ordres de grandeur. Cela signifie qu’après la germination primaire homogène, la précipitation d’ettringite se poursuit également via d’autres processus comme par exemple une germination secondaire ou une croissance des cristaux.

3.2 Cristallisation par étapes

La précipitation d’ettringite a été étudiée par la méthode de cristallisation par étapes décrite en section 1.3 de la partie II. Les cristaux formés à la fin de la première étape sont réintroduits dans une nouvelle solution sursaturée pour poursuivre le processus de cristallisation. A la fin de cette seconde étape, les cristaux sont de nouveaux collectés et redispersés dans une solution sursaturée et ainsi de suite.

3.2.1 Courbes de conductivité

La Figure III.3.4 présente les courbes de conductivité associées à chaque étape de cristallisation.

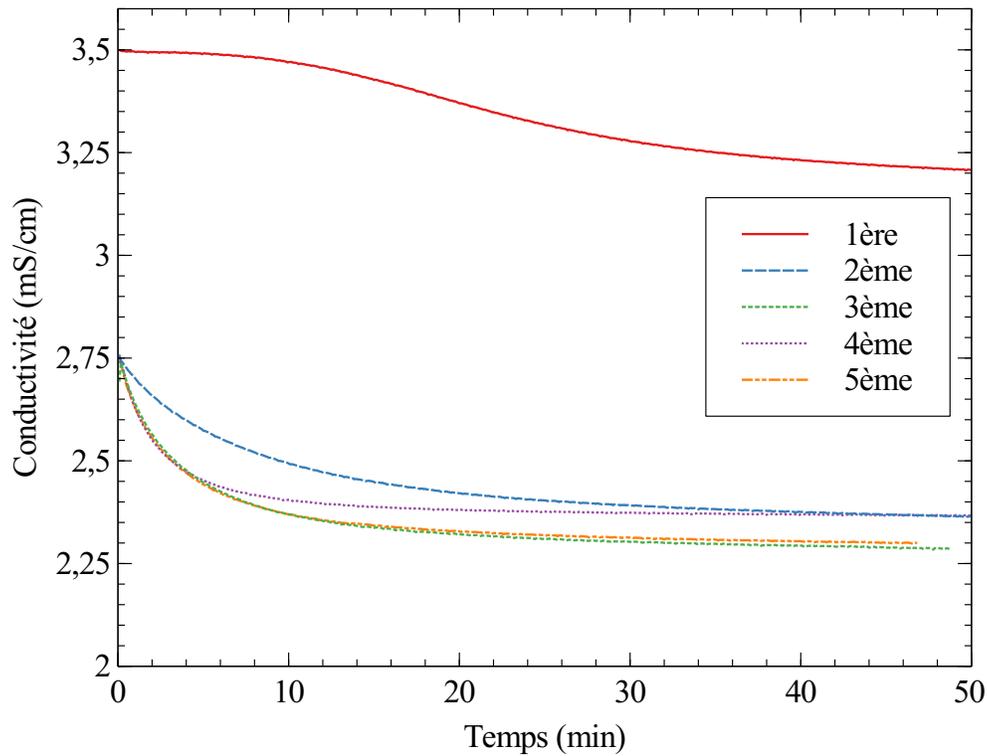


FIGURE III.3.4 – Courbes de conductivité associées aux différentes étapes du processus de cristallisation de l’ettringite

Pendant la première étape conduite initialement avec un $\beta=2.71$, une période caractérisée par une conductivité quasi-constante est observée. Pour les étapes suivantes conduites avec un β initial de 2.06, une décroissance de conductivité est immédiatement observée et la période initiale observée lors de la 1^{ère} étape n’existe pas. Cette observation est en adéquation avec une croissance des cristaux d’ettringite déjà présents dans la solution et/ou une nucléation secondaire.

3.2.2 Mesures de surfaces spécifiques

Les résultats des mesures de surfaces spécifiques conduites par la méthode BET sur les cristaux collectés à la fin de chaque étape sont reportés dans le Tableau III.3.2.

Etapes	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
SSA _{BET} (m ² /g)	50 ± 1	22 ± 1	18 ± 1	20 ± 1	15 ± 1

TABLE III.3.2 – Surface spécifique des cristaux obtenus à la fin des cinq étapes du processus de croissance

Entre la 1^{ère} et la 2^{ème} étape de cristallisation, la surface spécifique des cristaux collectés décroît de plus de moitié, de 50 à 22 m²/g. Cette observation suggère que les cristaux collectés à la fin de la première étape et réintroduits se sont développés lors de la seconde. Pour les

étapes de cristallisation suivantes, les surfaces spécifiques des cristaux formés restent plus ou moins constantes.

3.2.3 Morphologies et tailles des cristaux

Une croissance des cristaux d'ettringite au fil des étapes a été mise en évidence par des observations MEB. La Figure III.3.5 montre des cristaux d'ettringite collectés à la fin de la 1^{ère} et de la 4^{ème} étape.

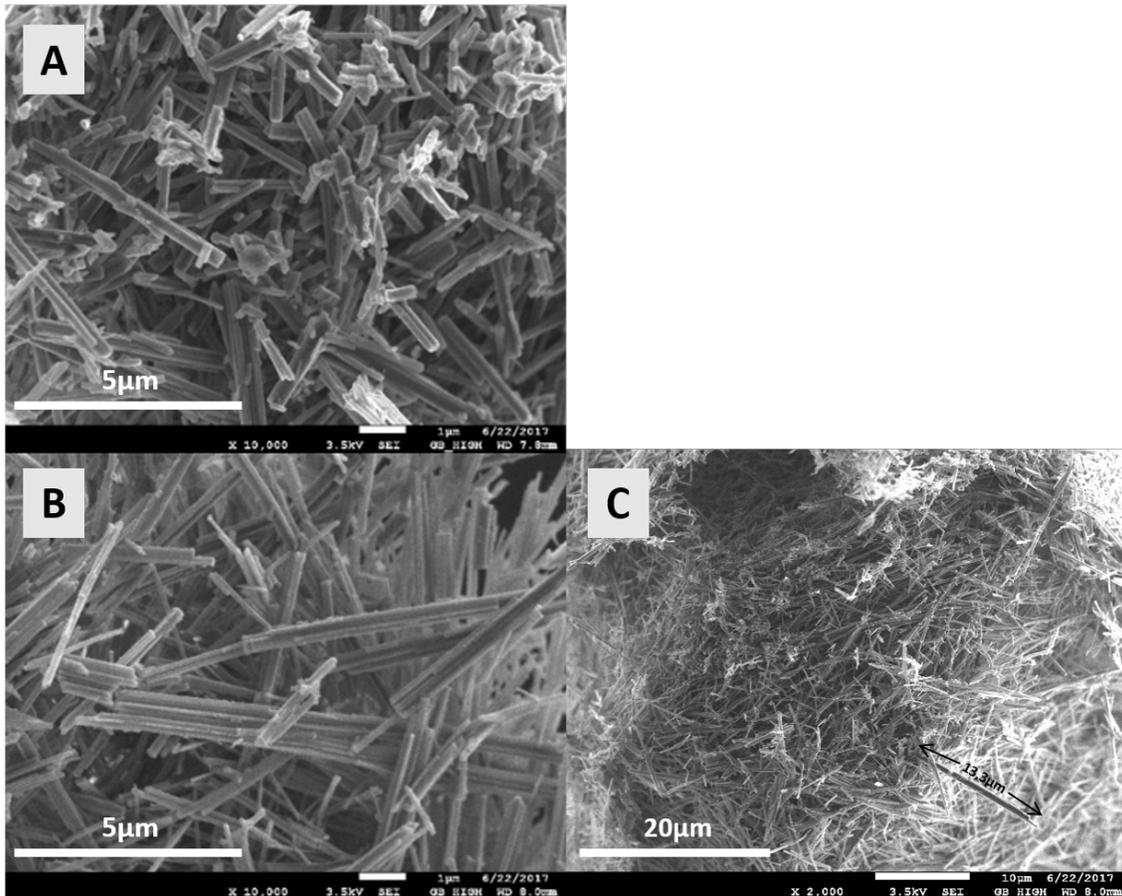
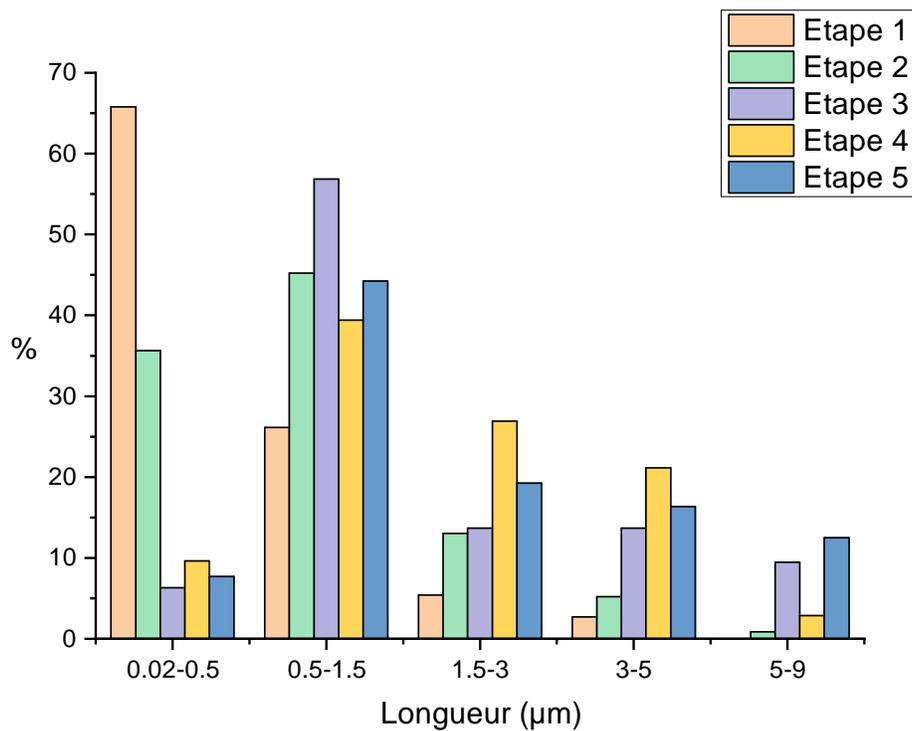


FIGURE III.3.5 – Observation MEB des cristaux d'ettringite après la première étape de cristallisation (A) et après la quatrième étape de cristallisation (B et C)

Après quatre étapes de cristallisation, les aiguilles d'ettringite sont clairement plus longues. Elles peuvent atteindre les 13 μm alors qu'elles ne dépassent pas 5-6 μm après seulement une étape de cristallisation. La mesure avec le logiciel ImageJ d'environ 100 cristaux provenant de cinq images différentes, à la fin de chaque étape de cristallisation, a permis d'établir une estimation de la longueur et du diamètre moyen des cristaux dans chaque échantillon. Les résultats sont disponibles dans le Tableau III.3.3. Ces valeurs augmentent au fil des étapes. La Figure III.3.6 montre les distributions des longueurs et diamètres des cristaux d'ettringite après chaque étape.

Étapes	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
Longueur min et max estimées par MEB (μm)	0.02 - 3.23	0.10 - 5.65	0.32 - 12.38	0.22-7.35	0.21 - 10.62
Longueur moyenne estimée par MEB (μm)	0.6	1.1	2.1	1.9	2.3
Longueur médiane estimée par MEB (μm)	0.3	0.8	1.2	1.5	1.5
Diamètre min et max estimés par MEB (nm)	7 - 295	51 - 491	56 - 496	80 - 482	73 - 452
Diamètre moyen estimé par MEB (nm)	93	206	225	216	218
Diamètre médian estimé par MEB (nm)	80	193	224	225	196

TABLE III.3.3 – Longueur et diamètre minimaux et maximaux, longueur et diamètre moyens et longueur et diamètre médians des cristaux obtenus à la fin de chaque étape, estimés à partir des images MEB



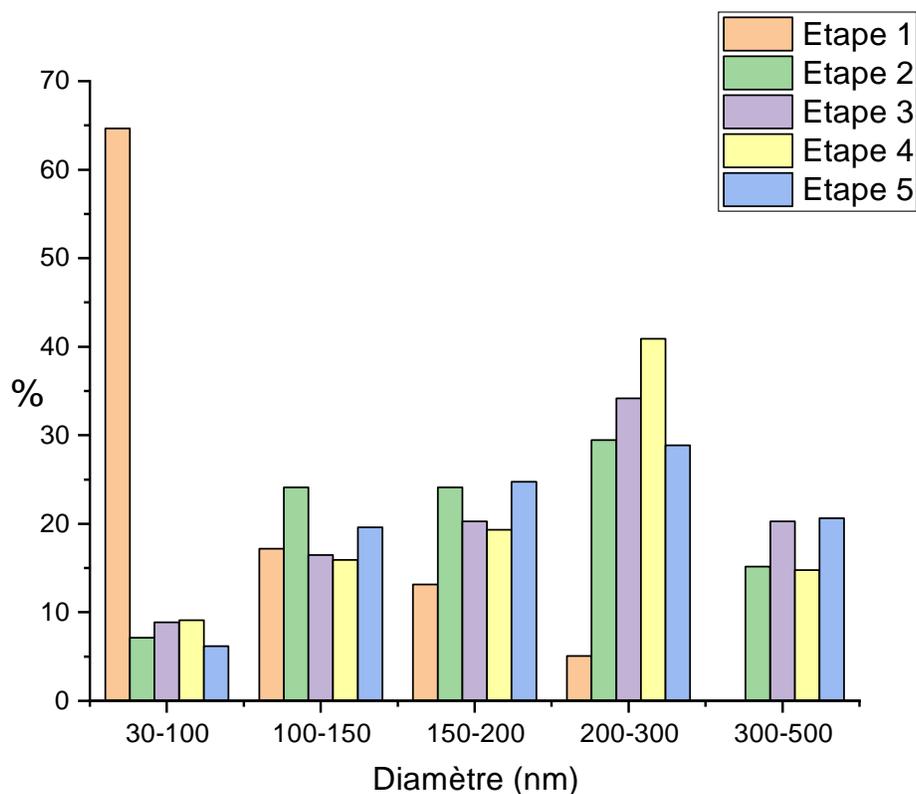


FIGURE III.3.6 – Distributions des longueurs et diamètres des aiguilles d’ettringite obtenues après chaque étape du processus de cristallisation par étapes

Tout d’abord, il est observé que les aiguilles d’ettringite présentent une large distribution en longueur et diamètre, les cristaux obtenus ne sont pas homogènes. A la deuxième étape, les proportions de cristaux ayant les plus petits diamètres et longueurs chutent drastiquement. Ces proportions restent cependant constantes par la suite, de la 3^{eme} à la 5^{eme} étape. Ce résultat est en adéquation avec la nucléation de nouveaux cristaux. Même si la proportion de petits cristaux reste la même, la tendance globale est un décalage des distributions de tailles vers des valeurs plus élevées au cours du temps et des étapes de cristallisation.

3.2.4 Calculs de la surface des cristaux introduits à chaque étape et détermination de la vitesse de précipitation initiale

Utilisant la même méthode qu’en section 3.1.1, la quantité d’ettringite précipitée peut être estimée à partir des chutes de conductivité. Par addition, la quantité cumulée d’ettringite formée à la fin de chaque étape est connue. Par exemple la quantité totale d’ettringite formée à la fin de la seconde étape est égale à la quantité formée et collectée lors de la première, et réintroduite au début de la seconde, plus la quantité réellement précipitée lors de la seconde étape. Le Tableau III.3.4 présente la quantité d’ettringite formée par étape et la quantité cumulée d’ettringite formée à la fin de chaque étape.

Etapes	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
Ettringite formée (mmol)	0.034	0.045	0.053	0.043	0.052
Ettringite formée cumulée (mmol)	0.034	0.078	0.132	0.175	0.226

TABLE III.3.4 – *Quantité d’ettringite formée pendant les étapes et quantité d’ettringite formée cumulée*

En multipliant la quantité totale d’ettringite formée à la fin d’une étape par la surface spécifique de ces mêmes cristaux, la surface d’ettringite en m^2 formée à la fin de chaque étape peut être calculée. La totalité des cristaux formés à la fin d’une étape étant réintroduits au début de la suivante, la surface des cristaux réintroduits initialement est également connue, les résultats sont disponibles dans le Tableau III.3.5.

Etapes	1ère	2ème	3ème	4ème	5ème
Ettringite formée cumulée (mmol)	0.034	0.078	0.132	0.175	0.226
SSA_{BET} (m^2/g)	50 ± 1	22 ± 1	18 ± 1	20 ± 1	15 ± 1
Surface d’ettringite formée (m^2)	2.12	2.18	2.94	4.36	4.28
Surface des cristaux introduits (m^2)		2.12	2.18	2.94	4.36
Initial precipitation rate R_{total} (mmol/min)	0.0004	0.0049	0.0095	0.0097	0.0097

TABLE III.3.5 – *Surface des cristaux formés à la fin d’une étape et réintroduits au début de la suivante, vitesse de précipitation initiale de l’ettringite*

Les vitesses initiales de précipitation de l’ettringite ont été déterminées à partir des pentes initiales des courbes de conductivité (Figure III.3.4). Pour la première étape de cristallisation, la pente a été mesurée après la période initiale de 7.5 min. Les vitesses initiales de précipitation de l’ettringite pour les différentes étapes de cristallisation sont présentées dans le Tableau III.3.5. La vitesse initiale de précipitation est 10 fois plus élevée lors de la seconde étape de cristallisation que durant la première. La présence initiale de cristaux accélère fortement le processus de précipitation. Jusqu’à la 3^{ème} étape, l’augmentation de surface des cristaux initialement introduits se traduit par une augmentation directe de la vitesse initiale de précipitation. Par la suite la surface des cristaux d’ettringite continue à augmenter mais la vitesse initiale de précipitation reste elle constante.

4 Etude de la précipitation de l'ettringite à partir de solutions ioniques et à sursaturation constante

La formation d'ettringite a été étudiée avec des conditions contrôlées permettant l'obtention d'un degré de sursaturation constant au cours du temps, la procédure expérimentale a été explicitée en section 1.5 de la partie II.

4.1 Formation de l'ettringite à degré de sursaturation constant

Afin d'étudier l'influence du degré de sursaturation sur la formation de l'ettringite, différents mais constants β ont été considérés. Afin de pouvoir comparer les résultats, toutes les expériences ont été stoppées lorsque la même quantité d'ettringite avait précipité (0.3 mmol). La Figure III.4.1 présente l'évolution des quantités d'ettringite formées au cours du temps pour les différents degrés de sursaturation investigués.

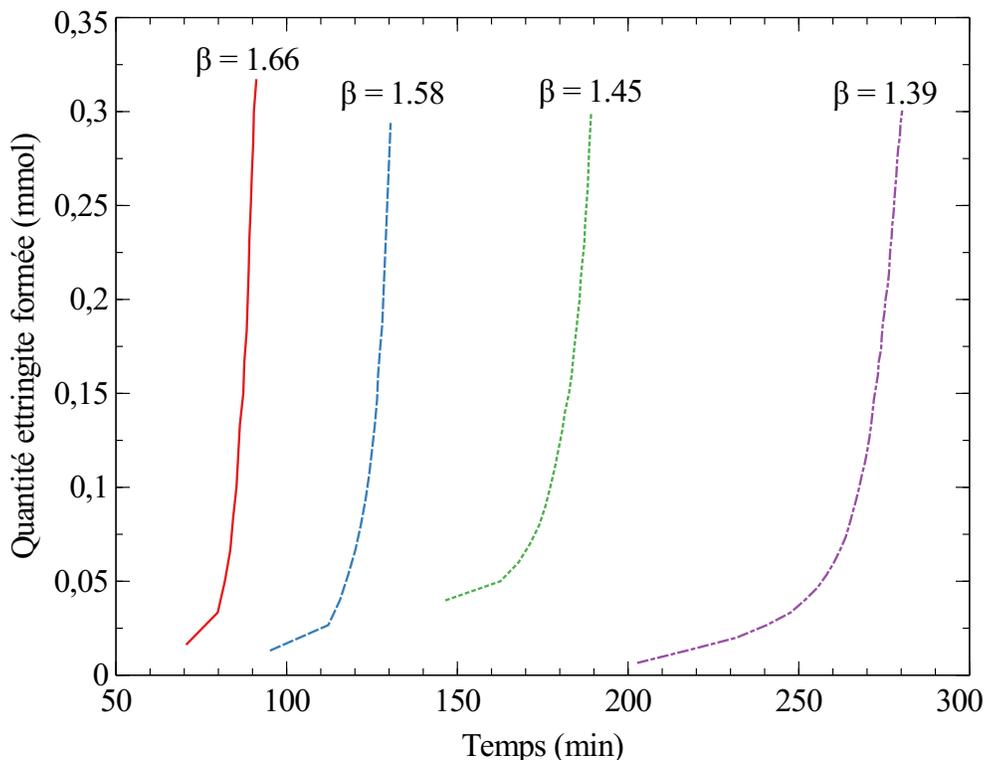


FIGURE III.4.1 – Evolution des quantités d'ettringite formées au cours du temps pour les différents degrés de sursaturation

Tout d'abord, il peut être observé que la précipitation de l'ettringite commence plus tôt lorsque le β augmente. Ceci est en adéquation avec les résultats présentés en section 2.1. Une seconde observation est que la précipitation de l'ettringite est plutôt lente après la période d'induction et ce jusqu'à la formation d'environ 0.05 mmol, puis très rapide par la suite peu importe le degré de sursaturation. Une petite différence peut cependant être observée au

niveau des pentes et donc au niveau des vitesses de précipitation d'ettringite en fonction du degré de sursaturation.

4.2 Calcul des vitesses de précipitation initiales et finales

Les vitesses initiales de précipitation de l'ettringite R_{total}^0 ont été calculées entre les deux premiers points des courbes de la Figure III.4.1 et les vitesses finales de précipitation R_{total}^f ont été calculées entre 0.15 et 0.3 mmol d'ettringite formée. Les valeurs sont disponibles dans le Tableau III.4.1.

β	R_{total}^0 (mmol/min)	R_{total}^f (mmol/min)
1.39	0.00045	0.019
1.45	0.00063	0.023
1.58	0.00080	0.037
1.66	0.00185	0.043

TABLE III.4.1 – Vitesses de précipitation initiales R_{total}^0 et finales R_{total}^f pour les réactions conduites avec différents degrés de sursaturation constants

Les vitesses de précipitation initiales et finales augmentent avec le degré de sursaturation, ce qui est cohérent avec le fait que l'écart à l'équilibre soit le moteur de la précipitation. La vitesse finale de précipitation est au minimum 20 fois plus élevée que la vitesse initiale. Le degré de sursaturation étant constant pendant la réaction, c'est la surface des cristaux déjà précipités qui influe et qui explique que la vitesse de précipitation augmente au cours du temps.

4.3 Calcul des vitesses de croissance interfaciale

Les surfaces spécifiques déterminées pour les 0.3 mmol d'ettringite obtenus à la fin de chaque expérience sont données dans le Tableau III.4.2. Dans la gamme de degrés de sursaturation testés, il n'y a pas d'influence significative du β sur la surface spécifique des cristaux collectés. La même quantité d'ettringite (0.3 mmol) a été précipitée dans les quatre expériences conduites, en multipliant cette valeur par la surface spécifique en m^2/g , la surface des cristaux d'ettringite en m^2 à la fin de chaque expérience peut être calculée. Les résultats sont disponibles dans le Tableau III.4.2.

β	SSA _{BET} (m ² /g)	Surface finale d'ettringite formée (m ²)
1.39	19.9	7.49
1.45	20.4	7.68
1.58	18.2	6.85
1.66	20.0	7.53

TABLE III.4.2 – Surfaces et surfaces spécifiques des cristaux obtenus à la fin des réactions conduites avec différents degrés de sursaturation constants

La vitesse de croissance interfaciale finale R_{inter}^f en mmol/m²/min peut donc également être calculée à partir de la vitesse de précipitation finale R_{total}^f et de la surface de cristaux au point final de la réaction. Les résultats sont donnés dans le Tableau III.4.3 et la Figure III.4.2 présente l'évolution de la vitesse de précipitation finale R_{total}^f ainsi que de la vitesse de croissance interfaciale finale R_{inter}^f en fonction du degré de sursaturation.

β	R_{total}^f (mmol/min)	Surface finale d'ettringite formée (m ²)	R_{inter}^f (mmol/m ² /min)
1.39	0.019	7.49	0.0025
1.45	0.023	7.68	0.0030
1.58	0.037	6.85	0.0054
1.66	0.043	7.53	0.0057

TABLE III.4.3 – Vitesse précipitation finale R_{total}^f et vitesse de croissance interfaciale finale R_{inter}^f pour les réactions conduites avec différents degrés de sursaturation constants

Dans la gamme de sursaturation testée, les vitesses de précipitation et de croissance interfaciale au point final de réaction semblent évoluer de manières proportionnelles au β maintenu lors de la cristallisation.

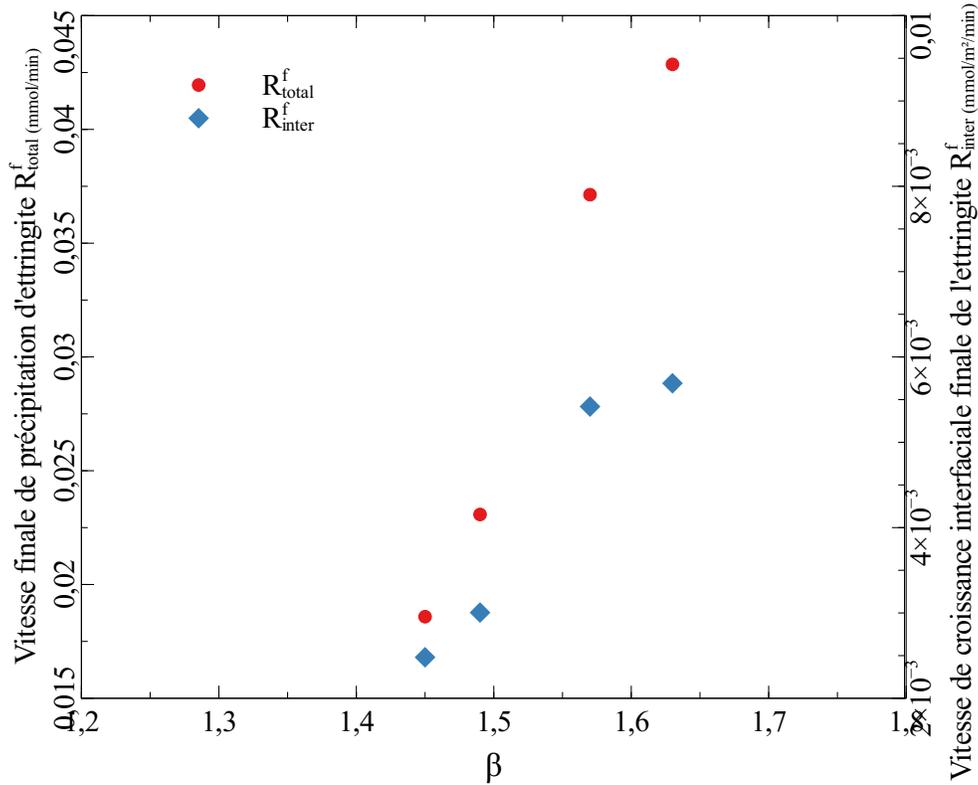


FIGURE III.4.2 – Evolution de la vitesse de précipitation finale R_{total}^f (●) et de la vitesse de croissance interfaciale finale R_{inter}^f de l'ettringite (◇) en fonction de β

4.4 Observations au MEB

Le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite restant stable, l'obtention de cristaux ayant tous la même taille aurait pu être attendue pour chaque β si la précipitation avait eu lieu via une nucléation initiale suivie par une croissance des germes. Cependant, les observations MEB des cristaux obtenus avec un degré de sursaturation constant $\beta=1.39$, voir Figure III.4.3, montrent une large distribution de tailles.

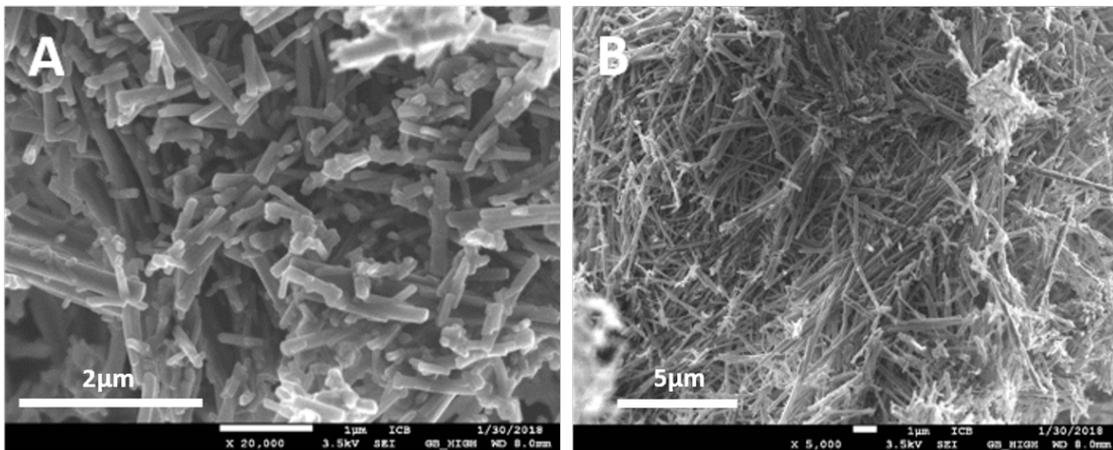


FIGURE III.4.3 – Observations au MEB de cristaux d'ettringite formés avec un constant $\beta=1.39$ après 280 min

Au sein d'un même échantillon, les cristaux vont de moins de 200 nm à plus de 5 μm de long. Même avec un degré de sursaturation faible, choisi pour promouvoir la croissance plutôt que la nucléation, les processus de nucléation et de croissance de l'ettringite ont donc lieu simultanément.

5 Influence de sels sur la précipitation et la dissolution de l'ettringite

Il n'est pas rare que la prise d'un ciment s'effectue en présence de sels. Les sels ont été historiquement utilisés comme accélérateurs ou retardateurs de prise[114]. Pour des raisons pratiques l'eau de gâchage utilisée peut également être de l'eau de mer. Les matrices cimentaires sont régulièrement utilisées pour stocker sous forme solide des liquides dangereux/radioactifs contenant divers sels en solution, typiquement des mélanges de nitrates, chlorures, sulfates, phosphates[115]. Enfin, dans le cas d'applications de type puits de forage dans des formations argileuses, des sels sont volontairement ajoutés à l'eau de gâchage [116]. Cependant, la plupart des études menées se concentrent généralement sur l'influence des sels sur les propriétés mécaniques des pâtes de ciments : prise, rhéologie, durabilité, résistance. L'étude de l'influence de sels sur la formation d'une seule des phases hydratées est relativement rare, en particulier l'ettringite. Medala a étudié l'influence de concentrations relativement élevées, supérieures à 1 mol/L, de chlorures et de nitrates de potassium et de sodium sur l'hydratation de mélanges C_3A et gypse formant de l'ettringite[117]. L'effet des sels sur l'évolution de la vitesse globale de précipitation de l'ettringite dépend de la teneur en gypse utilisée. Lorsque la teneur en gypse est faible, les solutions de sels ont un effet retardateur sur la précipitation de l'ettringite. A plus haute teneur en gypse, la précipitation d'ettringite est accélérée dans les solutions salines. En présence de chlorures est observée la précipitation de sel de Friedel $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Cody[88] a étudié l'influence de différents additifs, dont des espèces ioniques, sur la morphologie de cristaux d'ettringite formés en solution. Les ions monovalents, comme Li ou K ont très peu d'effet sur la morphologie de l'ettringite. NH_4 , Ba, Co, Cr, Mn, Pb, ZrO, et Ni provoquent la formation de cristaux d'ettringite longs et très fins.

Nous nous proposons ici d'étudier l'influence de certains sels directement sur les capacités de nucléation et de dissolution de l'ettringite, en conditions respectivement sur et sous-saturées.

5.1 Systèmes étudiés

Les sels choisis pour étudier leur influence sur la nucléation de l'ettringite ont été NaCl, KCl et KNO_3 . Leur concentration a été fixée à 0.05 mol/L, une concentration plus élevée

perturbant les mesures de conductivité. La présence de sels augmente la force ionique de la solution qui reste globalement la même pour les électrolytes étudiés. Pour des concentrations identiques en ions calcium, aluminium et sulfate, le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite sera plus faible dans la solution saline que dans l'eau pure. Le Tableau III.5.1 présente la correspondance entre les degrés de sursaturation dans l'eau et dans les différentes solutions salines à 0.05 mol/L, les concentrations en calcium, aluminium et sulfate étant identiques.

β_{eau}	β_{KCl}	β_{KNO_3}	β_{NaCl}
2.29	1.89	1.89	1.89
2.40	1.99	1.99	2.00
2.51	2.09	2.09	2.10
2.61	2.19	2.19	2.19
2.71	2.29	2.29	2.29

TABLE III.5.1 – Correspondance entre le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite dans l'eau et dans les différentes solutions salines à 0.05 mol/L pour des concentrations en ions calcium, aluminium et sulfates égales

5.2 Nucléation de l'ettringite en présence de sels

La nucléation de l'ettringite a été étudiée dans les différentes solutions salines à 0.05 mol/L en utilisant la même démarche expérimentale que précédemment et détaillée dans la section 1.2 de la partie II. Le Tableau III.5.2 présente les temps d'induction obtenus en fonction du β dans les différentes solutions salines.

KCl 0.05 mol/L		KNO ₃ 0.05 mol/L		NaCl 0.05 mol/L	
β	t_{ind} (min)	β	t_{ind} (min)	β	t_{ind} (min)
1.89	20	1.89	15	1.89	42
1.99	11.5	1.99	7.5	2.00	16
2.09	6	2.09	6.4	2.10	11.3
2.29	1	2.29	4	2.19	9
				2.29	8

TABLE III.5.2 – Degrés de sursaturation par rapport à l'ettringite et temps d'induction associés dans des solutions salines de KCl, KNO₃ et NaCl à 0.05 mol/L

En utilisant l'équation dérivée de la CNT reliant $\ln(t_{\text{ind}})$ à $\ln^2(\beta)$, les énergies interfaciales de l'ettringite dans les solutions salines ont pu être calculées et comparées à sa valeur en l'absence de sels obtenue précédemment dans la section 2.2. La Figure III.5.1 présente l'évolution de $\ln(t_{\text{ind}})$ en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$ dans les différentes solutions salines et le Tableau III.5.3 présente les valeurs des énergies interfaciales déduites.

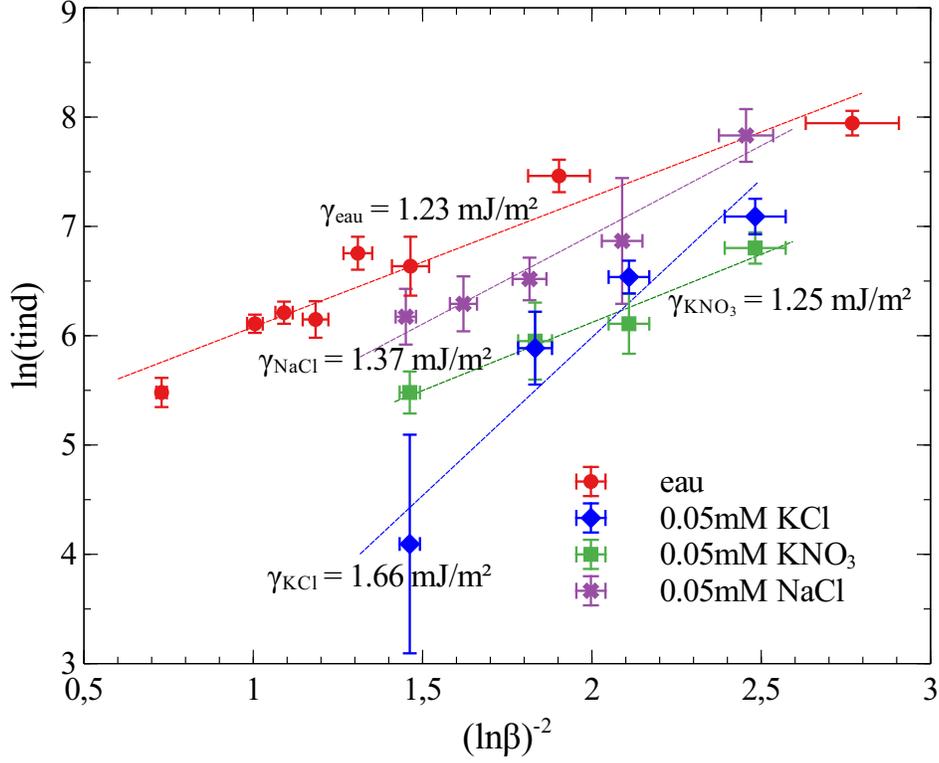


FIGURE III.5.1 – Evolution de $\ln(t_{\text{ind}})$ en fonction de $(\ln\beta)^{-2}$ dans des solutions à 0.05 mol/L de KCl, KNO_3 et NaCl

Solution	γ (mJ/m ²)
eau	1.23
KCl 0.05 mol/L	1.66
KNO_3 0.05 mol/L	1.25
NaCl 0.05 mol/L	1.37

TABLE III.5.3 – Energies interfaciales cristal-solution de l'ettringite dans l'eau permutée et dans des solutions salines à 0.05 mol/L de KCl, KNO_3 et NaCl

La présence de sels provoque une augmentation plus ou moins importante de l'énergie interfaciale. La formation d'ettringite en présence de sels demande donc plus d'énergie. Cela peut expliquer en partie l'effet retardateur de ces mêmes sels observé par Medala[117] sur l'hydratation de mélanges C_3A /gypse.

6 Discussion du processus global de précipitation de l'ettringite

La nucléation hétérogène a lieu sur un substrat de nature différente alors que la nucléation secondaire a lieu sur un substrat de la même nature précédemment précipité. "La nucléation secondaire génère de nouveaux cristallites au voisinage direct de la surface d'un substrat déjà formé, elle augmente le nombre de cristallites par entité solide et permet le développement de particules polycristallines"[118]. Les conditions expérimentales ont été sélectionnées pour permettre uniquement la formation d'ettringite, la nucléation hétérogène est donc considérée négligeable. La vitesse de précipitation de l'ettringite R_{total} déterminée dans les expériences reportées dans ce manuscrit peut donc être exprimée comme la somme de plusieurs contributions : la vitesse de nucléation homogène R_{homo} dépendant uniquement de β , la vitesse de nucléation secondaire R_{sec} dépendant de β , du nombre de cristaux N et de leur surface S et de la vitesse de croissance $R_{\text{croissance}}$ dépendant de β et S et pouvant être définie comme le produit de la vitesse de croissance interfaciale R_{inter} et de la surface des cristaux d'ettringite déjà formés.

$$R_{\text{total}} = R_{\text{homo}}(\beta) + R_{\text{sec}}(\beta, N, S) + R_{\text{croissance}}(\beta, S) \quad (34)$$

$$R_{\text{croissance}} = R_{\text{inter}} * S \quad (35)$$

De plus, considérant la maille hexagonale de l'ettringite responsable de la formation de cristaux en forme d'aiguilles[4], une vitesse de croissance isotropique est très improbable. La croissance selon la direction ab est différente de la croissance selon les directions ac et bc et au moins deux vitesses de croissance interfaciale existent R_{ab} et $R_{(a,b)c}$:

$$R_{\text{croissance}} = R_{ab}(\beta) * S_{ab} + R_{(a,b)c}(\beta) * S_{(a,b)c} \quad (36)$$

Au tout début du processus de précipitation, la nucléation homogène domine et peut être approximée par la Théorie Classique de la Nucléation. La comparaison réalisée en section 3.1.2 entre les fréquences de nucléation calculées expérimentalement J_{exp} et les fréquences théoriques de nucléation homogène J_{homo} de l'ettringite montre que J_{exp} est bien supérieure à J_{homo} , de deux ordres de grandeur. Cela suggère un mécanisme de nucléation secondaire et/ou de croissance très tôt après la nucléation primaire. Il est difficile de séparer ces deux mécanismes[103]. L'évolution des tailles des cristaux et de leurs distributions lors du processus de cristallisation par étapes, voir Figure III.3.6, montre clairement que la nucléation secondaire et la croissance sont simultanées. D'un côté la fraction des plus petits cristaux est relativement constante au fil des étapes de cristallisation et de l'autre la taille moyenne des cristaux augmente étape après étape.

Les vitesses de précipitation d'ettringite présentées en Figure III.3.2, après la nucléation primaire, suivent une courbe maitresse en fonction de β suggérant qu'elles ne dépendent pratiquement pas du nombre de particules déjà présentes ou de leur surface. La Figure III.6.1 montre l'évolution de la vitesse de précipitation R_{total} en fonction de la quantité de cristaux d'ettringite déjà formés dans les différentes expériences lorsque β est similaire.

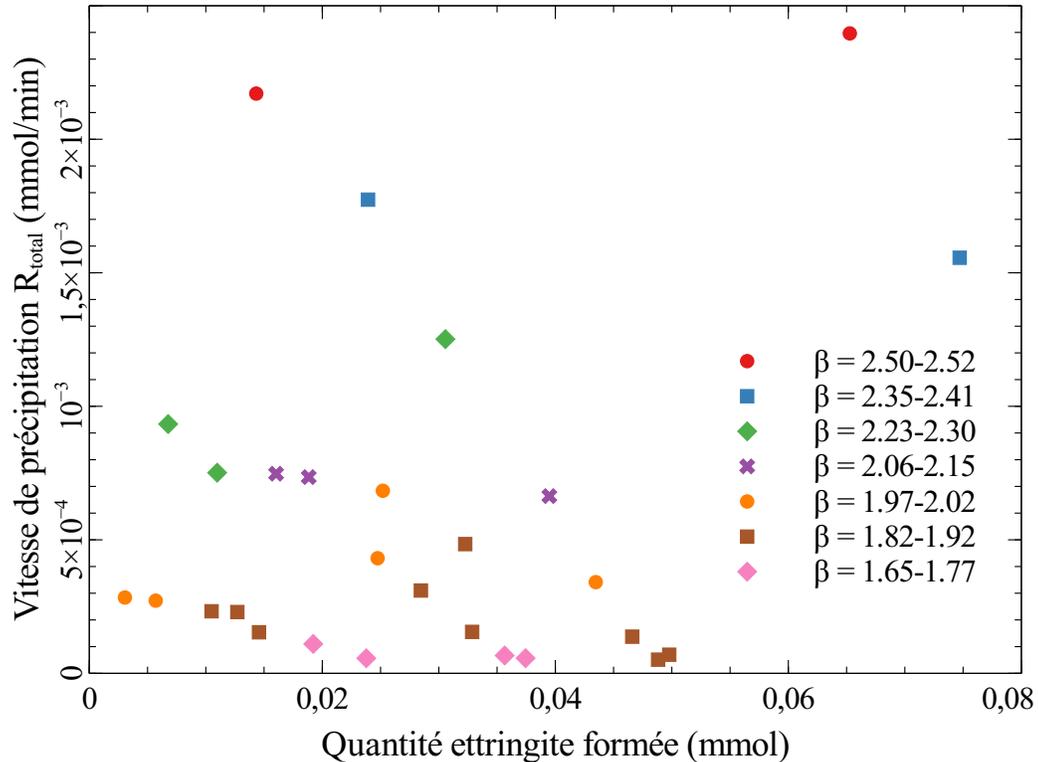


FIGURE III.6.1 – Evolution de la vitesse de précipitation R_{total} en fonction de la quantité d'ettringite déjà formée pour des expériences conduites avec un β similaire de la Figure III.3.2

Pour un degré de sursaturation à peu près constant, la quantité de cristaux d'ettringite déjà présents dans la suspension n'a pas de réelle influence sur la vitesse de précipitation. Cela suggère que lorsque la cristallisation en est encore à ses débuts et que le nombre de cristaux N et leur surface S sont encore très petits, alors la vitesse de précipitation de l'ettringite dépend principalement de β .

Le processus de cristallisation par étapes du chapitre 3.2 a permis d'étudier la précipitation d'ettringite en présence d'une surface de cristaux déjà existant de plus en plus importante au fil des étapes. L'évolution des surfaces spécifiques expérimentales présentées dans le Tableau III.3.2, montre qu'entre la première et la seconde étape de cristallisation la surface spécifique diminue de plus de moitié. Or la surface spécifique d'un cylindre, la forme des cristaux d'ettringite pouvant être assimilée à un cylindre, dépend presque exclusivement de son diamètre, voir Tableau III.6.1.

D (nm) \ L (μm)	0.5	0.75	1	2	3
50	49	49	48	48	47
100	26	25	25	24	24
150	18	17	17	16	16
200	14	13	13	12	12
250	12	11	11	10	10

TABLE III.6.1 – Surfaces spécifiques calculées en m^2/g pour des cylindres d'ettringite de différentes longueurs et diamètres

Une augmentation significative du diamètre des aiguilles d'ettringite était donc attendue et a été confirmée par les observations MEB, le diamètre moyen des aiguilles passe en effet de 93 nm à la fin de la première étape de cristallisation à 206 nm à la fin de la seconde. Cela pourrait correspondre à de la nucléation secondaire sur les faces latérales de l'ettringite. La croissance dans le sens de la longueur a une faible influence sur la surface spécifique mais a malgré tout lieu simultanément d'après les observations MEB.

Lorsque le degré de sursaturation est maintenu constant lors de la formation d'ettringite, l'influence du β sur la vitesse de précipitation s'additionne à l'influence du nombre et de la surface des cristaux présents en suspension, qui augmentent de manière exponentielle au fil de la réaction. L'action conjuguée d'un β stable et d'une création de surface exponentielle se traduit par un accroissement significatif de la vitesse de précipitation, comme cela peut être observé en Figure III.4.1.

7 Conclusion de la partie III

La nucléation primaire de l'ettringite seule à partir de solutions sursaturées à été étudiée en utilisant la Théorie Classique de la Nucléation. Grâce à la mesure du temps d'induction de réactions de précipitation conduites avec différents degrés de sursaturation initiaux, l'énergie interfaciale cristal-solution, c'est à dire l'énergie nécessaire à la formation d'un cristal d'ettringite, a été déterminée dans l'eau valant $\gamma = 1.2 \text{ mJ/m}^2$. A la suite de ces expériences, l'évolution de la fréquence de nucléation homogène de l'ettringite J_{homo} en fonction du degré de sursaturation de la solution a été déterminée. L'influence de composés exogènes, sels et calcite, sur la nucléation de l'ettringite a été étudiée. Une nucléation ayant lieu dans des solutions salines demande plus d'énergie étant donné que les sels étudiés provoquent tous une augmentation de l'énergie interfaciale cristal-solution de l'ettringite. Quant à la présence initiale de cristaux de calcite, elle agit comme un support de nucléation hétérogène pour l'ettringite mais l'affinité entre les deux composés semble faible.

A la suite de la nucléation primaire homogène, la précipitation d'ettringite se poursuit et le calcul de la fréquence "d'apparition" des cristaux J_{exp} a suggéré que d'autres processus tels qu'une nucléation secondaire ou une croissance des cristaux avaient lieu en parallèle d'une nucléation primaire, toujours présente de par la très faible énergie interfaciale de l'ettringite. Le processus de cristallisation par étapes a mis en évidence la nucléation secondaire et l'impact de cette dernière sur l'augmentation du diamètre des aiguilles d'ettringite. La croissance des cristaux a également lieu simultanément.

Juste après la nucléation primaire initiale, la vitesse de précipitation de l'ettringite suit une courbe maitresse en fonction de β et ne semble par conséquent pas dépendante de la quantité ou de la surface de cristaux déjà présents en suspension. Il faut aller plus en avant dans le processus de cristallisation, comme via la cristallisation par étapes, pour voir la vitesse de précipitation de l'ettringite commencer à dépendre de la surface de cristaux déjà présents. Lors des expériences de précipitation à sursaturation constante, les effets de la surface de cristaux augmentant exponentiellement et du β ne diminuant jamais s'additionnent et provoquent une augmentation significative de la vitesse de précipitation.

Dans la suite de ce travail, et afin de se rapprocher un peu plus des systèmes cimentaires réels, la formation d'ettringite au cours de l'hydratation du système C_3A /sulfate de calcium va être étudiée. Nous verrons ainsi si les résultats obtenus concernant les processus de nucléation/croissance de l'ettringite seule à partir de solutions sursaturées sont transposables à un système plus complexe contenant des réactifs solides et mettant en jeu des réactions de dissolution.

Quatrième partie

Etude de la formation de l'ettringite au
cours de l'hydratation du système
 C_3A /sulfate de calcium

Les processus de nucléation et de croissance de l'ettringite seule ayant été étudiés dans la partie précédente, le but de la partie actuelle est maintenant d'étudier la formation d'ettringite dans un système plus complexe et plus proche des systèmes cimentaires réels. Le système modèle choisi est un mélange de C_3A et de sulfate de calcium, permettant de se rapprocher au mieux des réactions menant à la formation d'ettringite dans un ciment Portland. En présence de réactifs solides, la formation d'ettringite se fait à travers des phénomènes combinés de dissolution-précipitation. En conditions diluées, l'influence de la source de sulfate de calcium et de la nature de la solution d'hydratation sur la formation de l'ettringite a tout d'abord été étudiée. Toujours en conditions diluées, la cinétique de précipitation de l'ettringite a été déterminée pour des concentrations ioniques en solution différentes mais régulées et donc constantes au cours du temps, afin de former l'ettringite à des β constants comme dans la partie précédente. Le système C_3A /sulfate de calcium a également été étudié en pâte, afin de se rapprocher encore plus des systèmes réels. La cinétique de formation de l'ettringite en cours d'hydratation a été mise en relation avec le comportement rhéologique de la pâte. Enfin l'influence du ratio liquide/solide de la pâte de C_3A /sulfate de calcium sur la vitesse des réactions d'hydratation a été étudiée, afin de déterminer l'influence du volume disponible pour la croissance de l'ettringite.

1 Réactivité en conditions diluées du système C_3A /sulfate de calcium

L'hydratation de mélanges de C_3A et sulfate de calcium en conditions diluées a été étudiée. Même si d'autres auteurs rapportent déjà des études similaires, il s'agit ici d'un travail nécessaire afin de comprendre et de maîtriser la réactivité du C_3A utilisé dans cette étude. Il s'agit également de déterminer les meilleures conditions pour pouvoir par la suite réaliser des expériences d'hydratation à sursaturation constante. Les réactions sont menées en utilisant du gypse ou du plâtre (hémihydrate) comme source de sulfate de calcium, dans l'eau permutée ou une solution saturée par rapport à l'hydroxyde de calcium. La mesure de la conductivité électrique des solutions a permis de suivre les réactions d'hydratation. Les détails concernant la procédure expérimentale utilisée sont disponibles dans la section 1.4 de la partie II.

1.1 Dans une solution de chaux saturée

1.1.1 Avec du gypse

La Figure IV.1.1 présente l'évolution de la conductivité lors de l'hydratation du mélange de C_3A et gypse dans une solution saturée en hydroxyde de calcium, ainsi que l'évolution des

concentrations en ions calcium, aluminium et sulfate de la solution dosée par ICP.

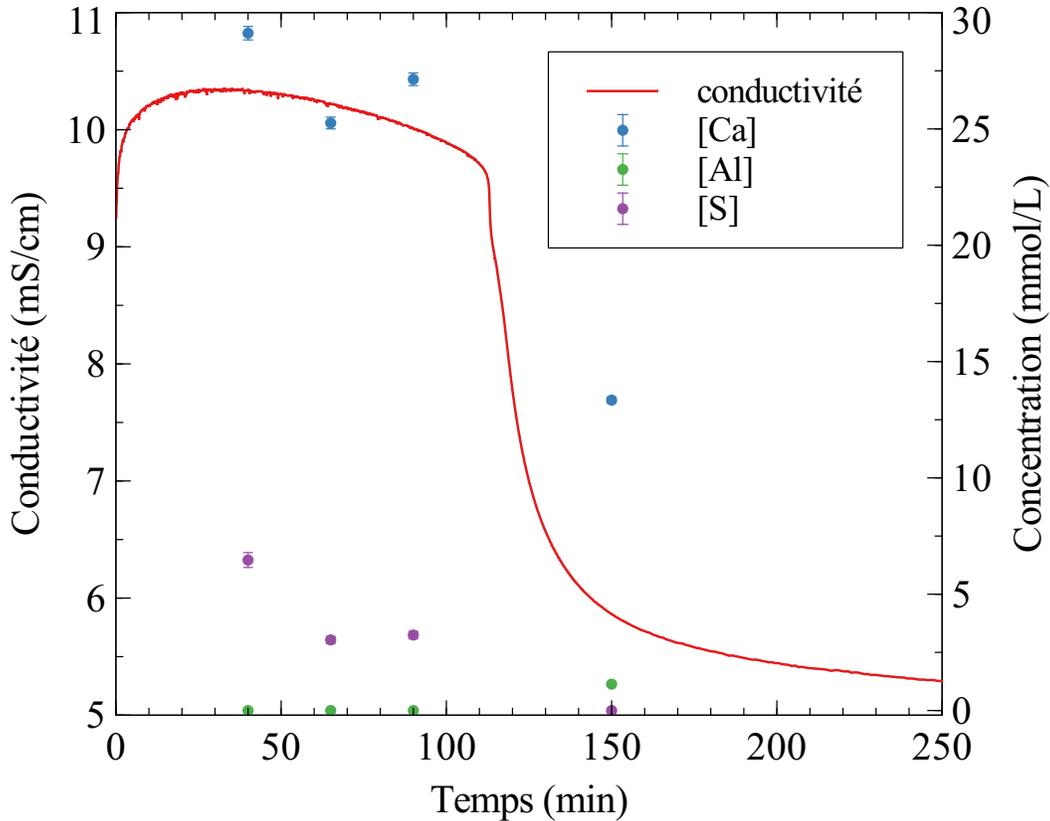


FIGURE IV.1.1 – Evolution de la conductivité et des concentrations en calcium, aluminium et sulfate en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et gypse dans une solution de $Ca(OH)_2$ saturée

L'allure de la courbe de conductivité ainsi que les évolutions des concentrations ioniques obtenues sont cohérentes avec des travaux précédents disponibles dans la littérature[31]. La courbe de conductivité peut être divisée en deux périodes séparées par une chute importante de la conductivité. Lors de la première période, les concentrations en calcium et sulfate diminuent et la concentration en aluminium, extrêmement faible, se situe en-dessous de la limite de détection de l'ICP. L'épuisement des ions sulfate coïncide avec la chute brutale de la conductivité. Dans la seconde période la concentration en ion aluminium devient détectable et la concentration en sulfate est nulle. La première période est la période de formation de l'ettringite, cependant la formation en parallèle de phases AFm a été reportée[31, 40]. Les observations MEB réalisées à 100 min de réaction ont confirmé la formation simultanée des deux phases, voir Figure IV.1.2. Sont observés des cristaux d'ettringite sous forme d'aiguilles mais également des cristaux en forme de plaquettes typiques des phases AFm.

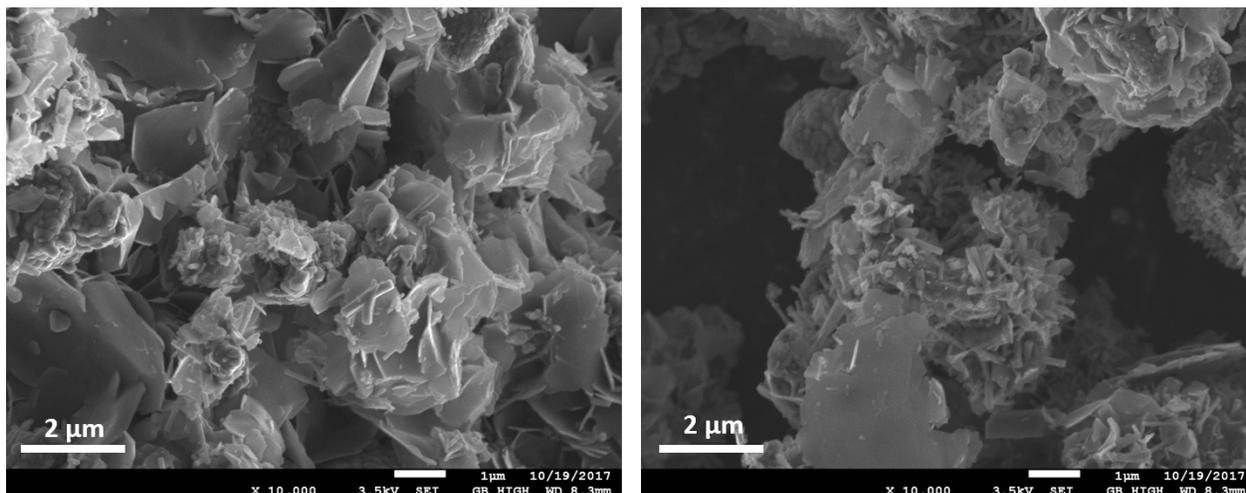


FIGURE IV.1.2 – Observation au MEB de la phase solide obtenue à 100 min lors de la réaction d'hydratation d'un mélange de C_3A et gypse dans une solution de $Ca(OH)_2$ saturée

1.1.2 Avec du plâtre

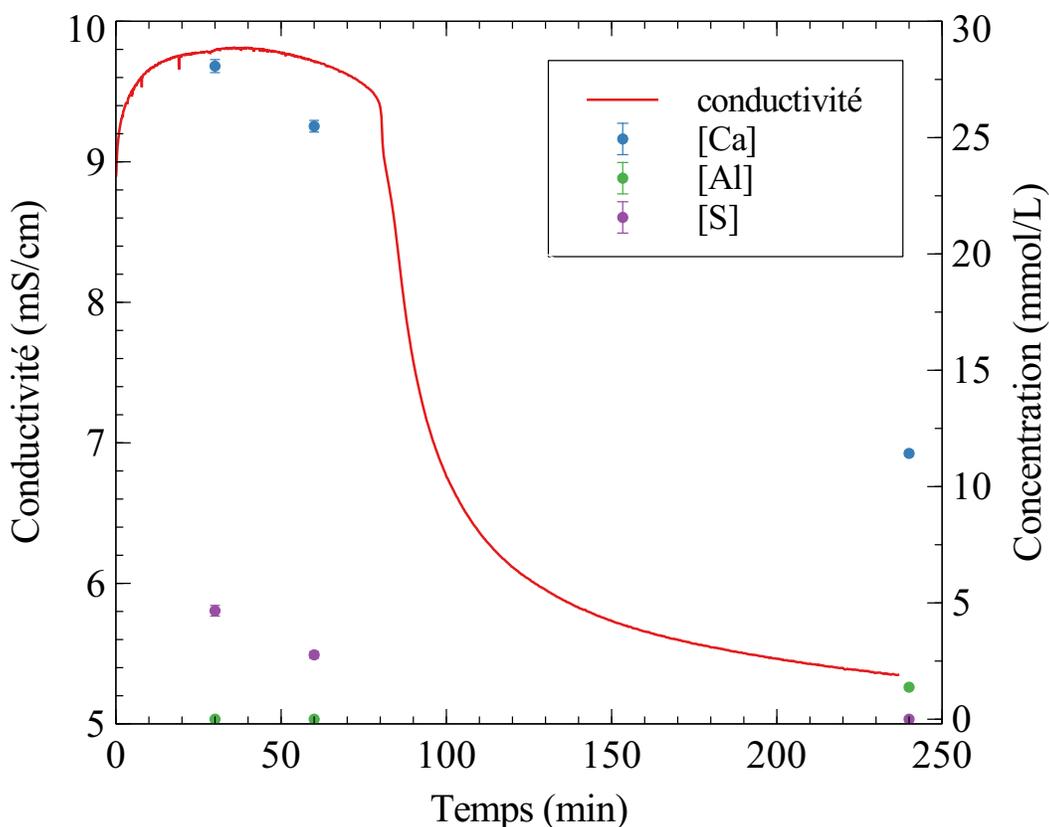


FIGURE IV.1.3 – Evolution de la conductivité et des concentrations en calcium, aluminium et sulfate en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans une solution de $Ca(OH)_2$ saturée

La Figure IV.1.3 présente l'évolution de la conductivité lors de l'hydratation du mélange de C_3A et plâtre ($CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$) dans une solution saturée en hydroxyde de calcium, ainsi

que l'évolution des concentrations en ions calcium, aluminium et sulfate de la solution dosée par ICP. La quantité de plâtre utilisée correspond à une quantité équivalente en sulfate de calcium que lors de l'utilisation de gypse. L'évolution de la conductivité ainsi que les évolutions des concentrations ioniques sont similaires aux résultats obtenus avec du gypse. La seule différence étant une réaction plus rapide avec le plâtre, la chute de conductivité intervient après 80 min contre 113 min lorsque du gypse est utilisé. Cela est dû au fait que l'hémihydrate a une solubilité plus grande (26 mmol/L[33]) que celle du gypse (12 mmol/L) ainsi qu'une vitesse de dissolution plus rapide. La quantité d'ions sulfate disponible en solution en début de réaction est donc plus importante et accélère la formation des hydrates[33]. La Figure IV.1.4 présente les observations MEB réalisées juste avant l'épuisement des sulfates après 80 min de réaction.

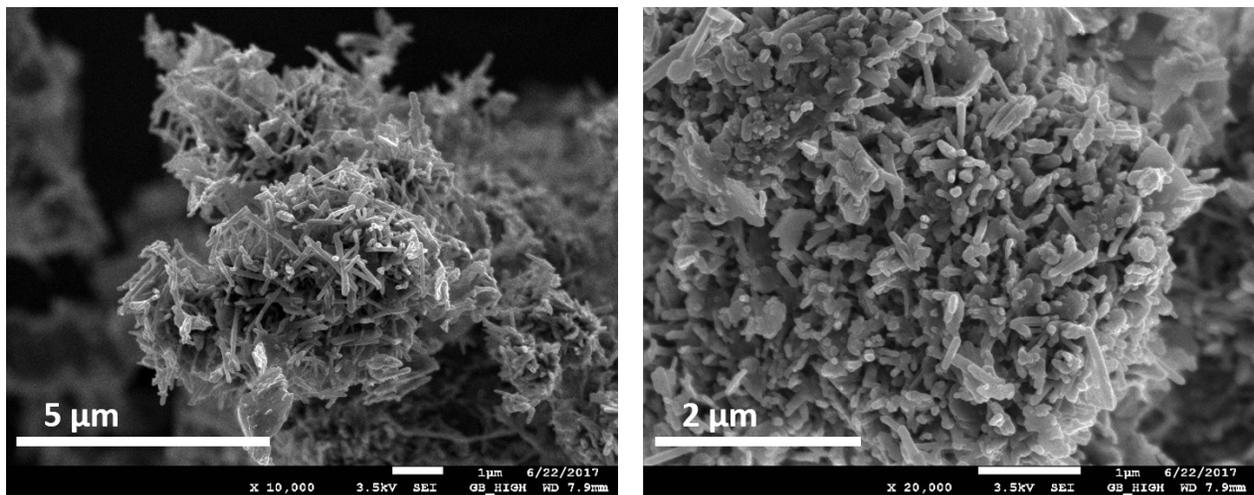


FIGURE IV.1.4 – Observation au MEB de la phase solide obtenue à 80 min lors de la réaction d'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans une solution de $Ca(OH)_2$ saturée

Les aiguilles d'ettringite sont nombreuses et les plaquettes d'AFm sont quasi inexistantes. Ces observations sont en adéquation avec des travaux précédents rapportant que la précipitation de phases AFm est évitée lorsque de l'hémihydrate est utilisé[33]. En effet, la solubilité plus élevée de l'hémihydrate permet l'obtention d'un degré de sursaturation par rapport à l'ettringite plus élevé et d'une fréquence de nucléation accrue.

1.2 Dans l'eau permutée

1.2.1 Avec du gypse

La Figure IV.1.5 présente l'évolution de la conductivité lors de l'hydratation du mélange de C_3A et gypse dans l'eau, ainsi que l'évolution des concentrations en ions calcium, aluminium et sulfate de la solution dosée par ICP.

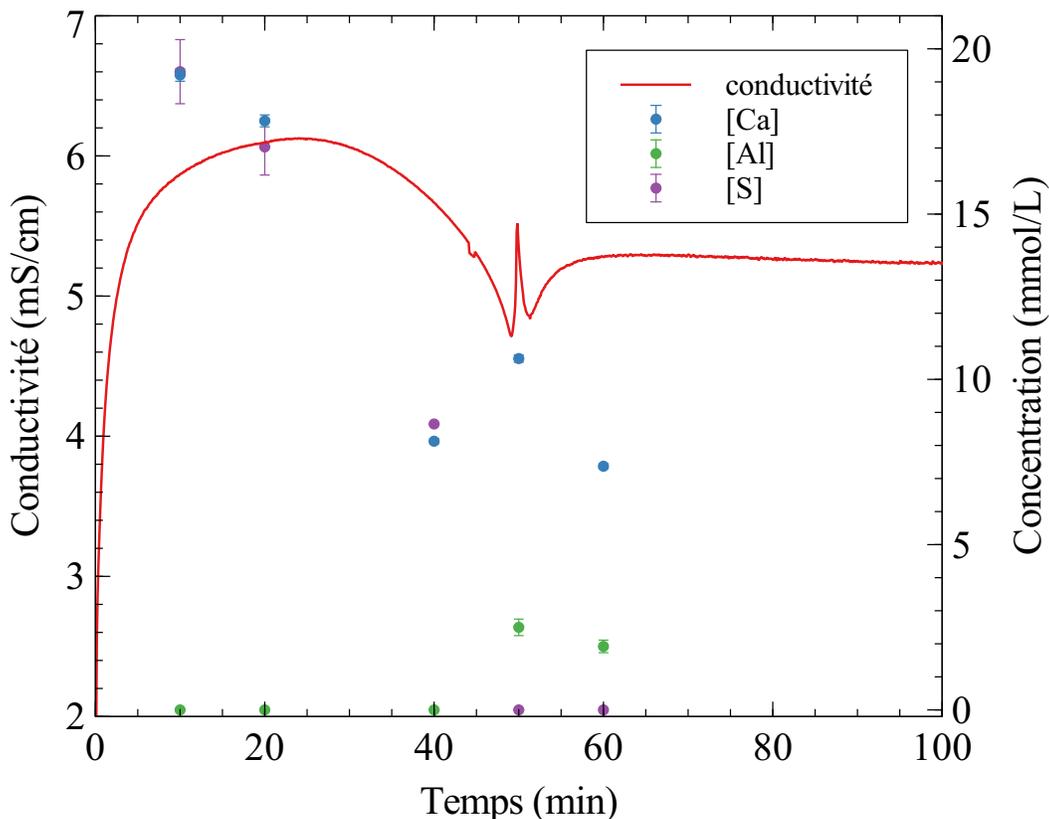


FIGURE IV.1.5 – Evolution de la conductivité et des concentrations en calcium, aluminium et sulfate en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et gypse dans l'eau

La courbe de conductivité est très différente de celle obtenue dans la chaux saturée, cependant elle peut toujours être séparée en deux périodes. L'épuisement des sulfates signe toujours la fin de la première période et s'accompagne d'un pic de conductivité, qui s'explique par la reprise de dissolution rapide du C_3A . L'épuisement des sulfates intervient plus tôt dans l'eau que dans la chaux saturée. Ceci est probablement dû à la plus grande solubilité du gypse dans l'eau (15.65 mmol/L) que dans une solution saturée en hydroxyde de calcium (12 mmol/L) qui permet une précipitation d'hydrates plus rapide. La nature des hydrates formés lors de la première période reste inchangée, on retrouve toujours un mélange d'ettringite et de phases AFm, voir Figure IV.1.6.

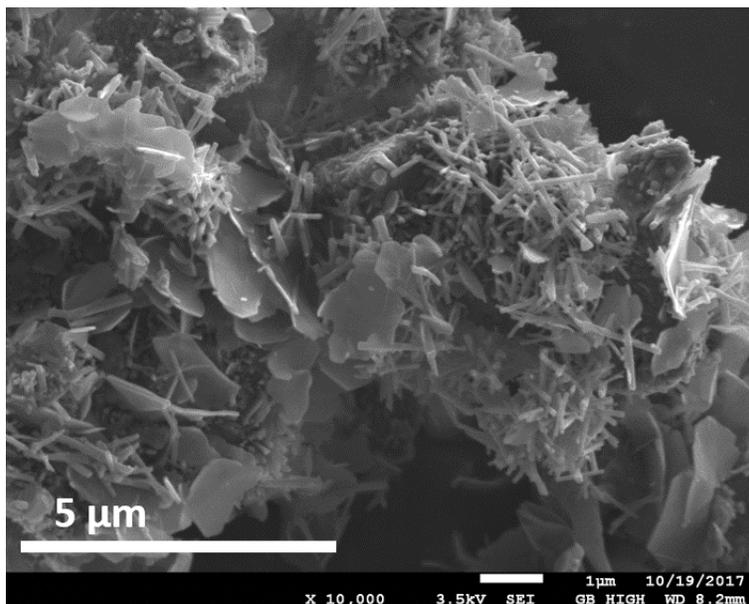


FIGURE IV.1.6 – Observation au MEB de la phase solide obtenue à 40 min lors de la réaction d'hydratation d'un mélange de C_3A et gypse dans l'eau

1.2.2 Avec du plâtre

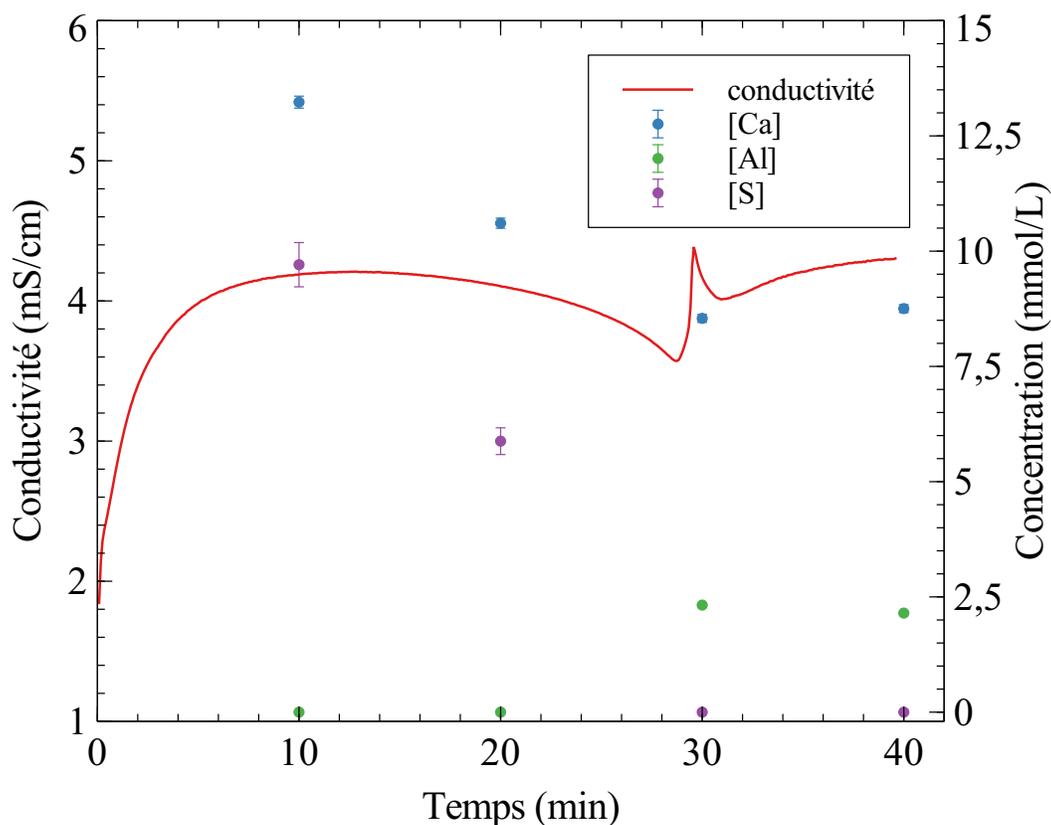


FIGURE IV.1.7 – Evolution de la conductivité et des concentrations en calcium, aluminium et sulfate en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans l'eau

La courbe de conductivité obtenue lors de l'hydratation du C_3A avec du plâtre dans

l'eau, voir Figure IV.1.7, a globalement la même allure que celle obtenue dans le cas du gypse. Comme dans le cas de la réaction conduite dans la solution saturée en hydroxyde de calcium, les cristaux en forme de plaquettes d'AFm observés avec le gypse sont inexistants. Seules des aiguilles d'ettringite sont formées lors de la première période de la réaction, voir Figure IV.1.8.

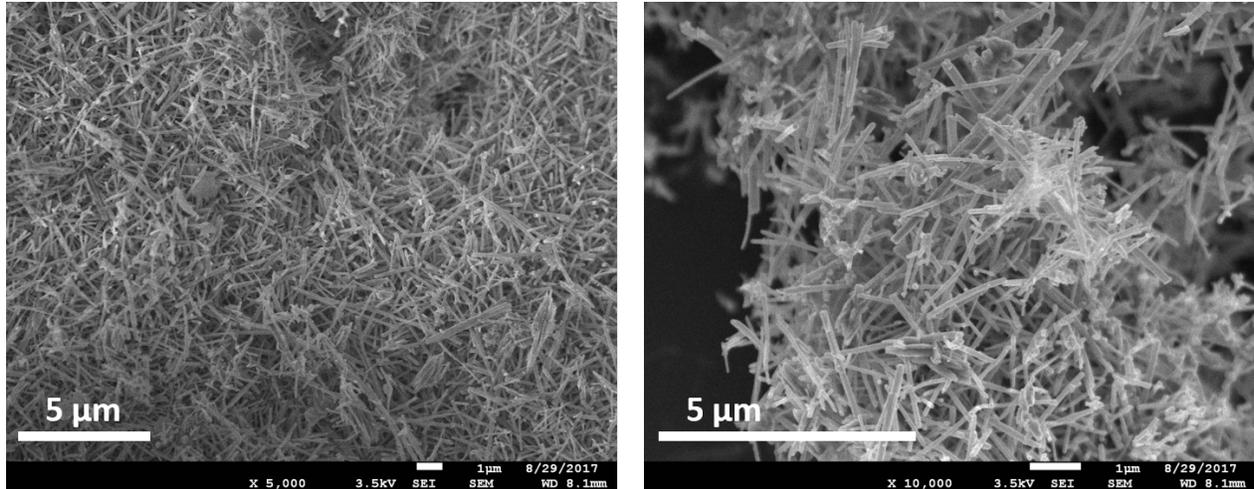


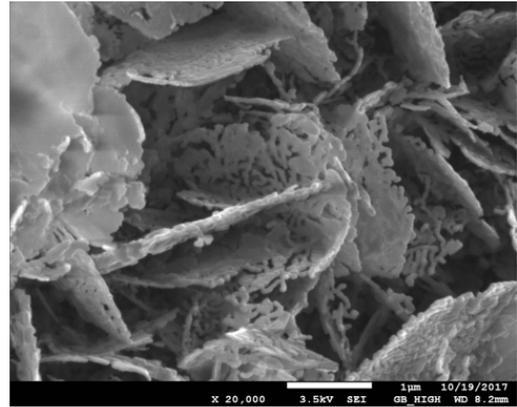
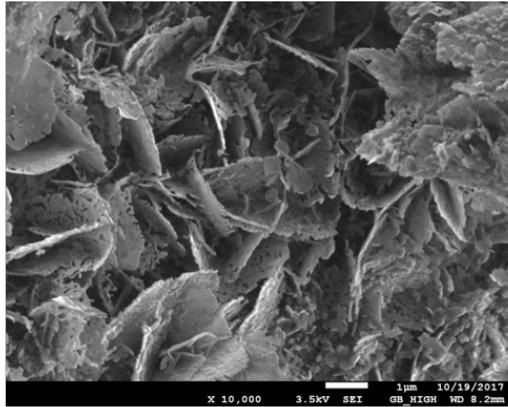
FIGURE IV.1.8 – Observation au MEB de la phase solide obtenue à 20 min lors de la réaction d'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans l'eau

Les comparaisons des Figures IV.1.4 et IV.1.8 semblent indiquer que les aiguilles d'ettringite sont plus développées dans l'eau que dans la chaux saturée, pour une quantité formée quasi équivalente. Cette observation est en accord avec les données déjà présentes dans la bibliographie, voir section 4.1, qui indiquent que la présence de chaux, en jouant sur le pH de la solution, provoque la formation de cristaux d'ettringite plus petits.

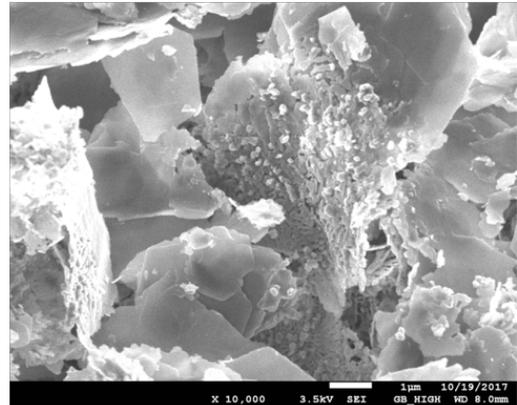
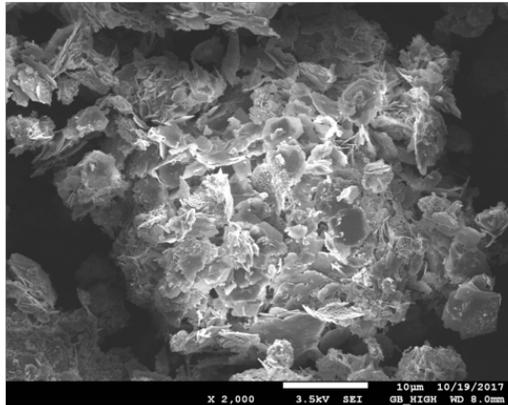
1.3 Dissolution de l'ettringite précédemment formée à l'épuisement des ions sulfates

Les observations MEB réalisées sur tous les systèmes après la chute de conductivité consécutive à l'épuisement des sulfates ont fait apparaître que l'ettringite précédemment formée disparaissait rapidement au profit de phases AFm. Si l'on considère qu'uniquement de l'ettringite a été formée lors de l'hydratation des systèmes C_3A /sulfate de calcium, alors à l'épuisement des ions sulfates 1.26 g d'ettringite ont été formés et il reste 3.78 g de C_3A . Un système modèle composé au 3/4 de C_3A et à 1/4 d'ettringite pure de synthèse précédemment obtenue a donc été utilisé pour recréer les conditions existantes à l'épuisement des ions sulfate en solution. La réactivité de ce système dans l'eau permutée a été suivie par MEB. La Figure IV.1.9 présente l'évolution de ce système après 15, 30 et 60 min dans l'eau permutée.

15 min



30 min



60 min

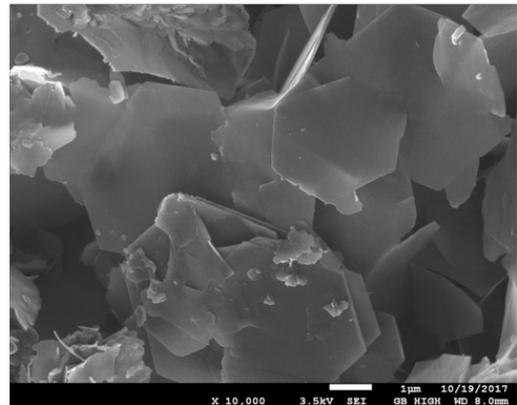
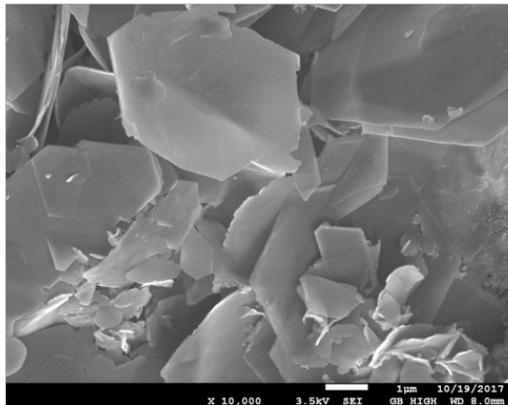


FIGURE IV.1.9 – Observation au MEB du mélange de C_3A /ettringite (75 wt%/25 wt%) après 15, 30 et 60 min dans l'eau permutée

La transformation de l'ettringite en AFm est un processus extrêmement rapide puisqu'après 15 min, plus aucune aiguille ne peut être observée. Des cristaux sous forme de plaquettes hexagonales typiques des phases AFm sont en cours de formation. Le processus de formation de ces plaquettes est très particulier dans ce cas. Bien qu'on puisse déjà distinguer leur forme après 15 min, elles comportent encore de nombreux trous. Ces trous se comblent au cours de la réaction, après 30 min ils sont beaucoup moins nombreux et après 60 min les plaquettes d'AFm sont presque toutes parfaitement formées. Il peut être supposé que le "maillage" des aiguilles d'ettringite joue un rôle sur cette formation.

1.4 Conclusion et choix du système pour l'hydratation à concentration régulée

L'étude réalisée a permis de confirmer que l'utilisation de plâtre comme source de sulfate de calcium permettait d'éviter la formation de phases AFm en parallèle de l'ettringite. Pour les expériences d'hydratation à concentration régulée qui vont suivre c'est donc le système C₃A/plâtre qui a été choisi. Pour ce qui est de la nature de la solution d'hydratation, eau permutée ou chaux saturée, les expériences réalisées ont montré qu'elle influait sur la cinétique d'hydratation mais pas sur la nature des hydrates formés. Afin de se rapprocher des conditions de pH retrouvées dans un ciment, les expériences à concentration régulée ont été conduites dans une solution d'hydroxyde de calcium. Sa concentration a été choisie égale à 19 mmol/L, et non saturée, afin de faciliter la régulation.

2 Hydratation à concentration régulée

Dans la section 4 de la partie précédente III , la formation de l'ettringite à partir de solutions ioniques à degrés de sursaturation constants a été présentée. Le but de ce chapitre est d'étudier la formation de l'ettringite toujours à sursaturation constante, cette fois ci à partir d'une phase solide présente dans le ciment, le C₃A. La procédure expérimentale utilisée a été décrite dans la section 1.5.3 de la partie II. Il sera ainsi possible de savoir si les résultats obtenus, sur l'influence du degré de sursaturation sur la précipitation d'ettringite à partir de solutions ioniques, sont transposables à la précipitation d'ettringite à partir de C₃A.

2.1 Hydratation du mélange C₃A/plâtre sans régulation

L'hydratation du mélange solide de C₃A et de plâtre (CaSO₄.0.5H₂O) dans la solution d'hydroxyde de calcium à 19 mmol/L a tout d'abord été suivie sans mise en place du dispositif de régulation des concentrations. Le plâtre a été choisi comme source de sulfate de calcium car la section précédente 1 a prouvé qu'il permettait d'éviter la formation parasite de phases AFm en parallèle de l'ettringite. La quantité de plâtre utilisée est telle qu'un petit réservoir solide reste présent après sa dissolution initiale, le C₃A est lui en large excès. La réaction d'hydratation a été suivie par mesure de sa conductivité électrique, voir Figure IV.2.1. La courbe se divise en deux parties séparées par une augmentation puis une chute brutale de la conductivité, qui coïncide avec l'épuisement des ions sulfate en solution. La première partie pendant laquelle la conductivité décroît de manière progressive correspond à la période de formation de l'ettringite. Durant cette période, les ions libérés en solution par la dissolution des réactifs solides sont consommés pour former l'ettringite et leur concentration diminue. Ainsi le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite décroît au fil du temps.

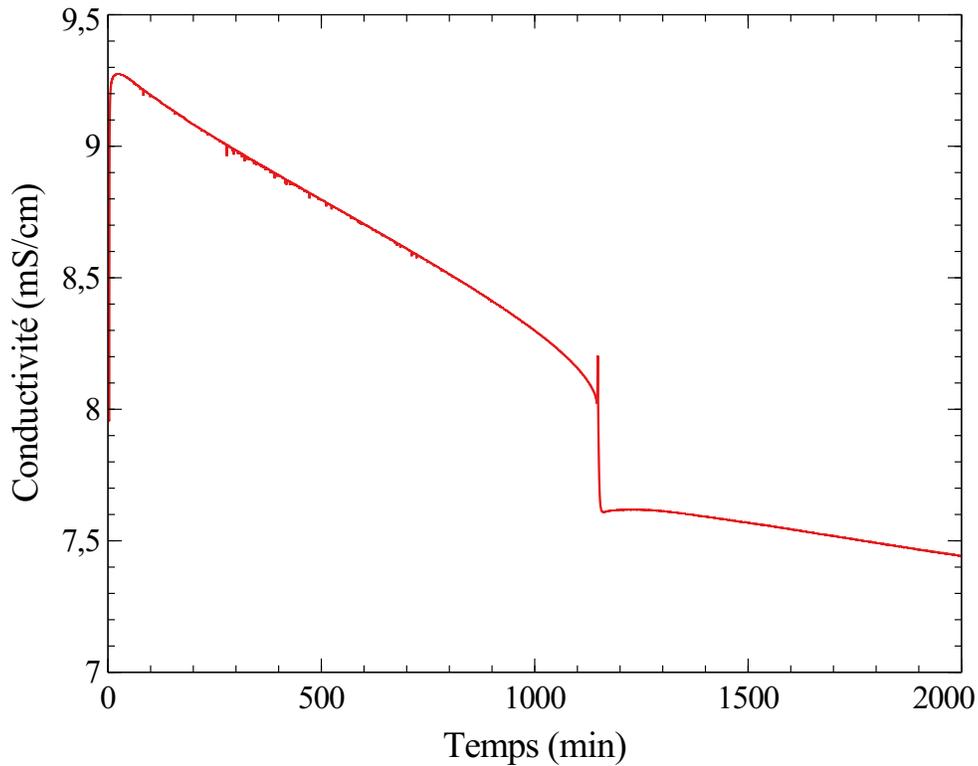


FIGURE IV.2.1 – Evolution de la conductivité en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A (1.25 g) et plâtre (0.55 g) dans 250 mL d'une solution de $Ca(OH)_2$ à 19 mmol/L

Des dosages ICP ont été effectués à différentes échéances pendant cette période de formation de l'ettringite, à 280, 400, 500, 850, 1020 et 1050 min. Le Tableau IV.2.1 présente les concentrations en ions calcium et sulfate présents dans la solution à différentes échéances durant la réaction d'hydratation du mélange C_3A /plâtre.

Echéance (min)	[Ca] (mmol/L)	[S] (mmol/L)
280	26.7	7.6
400	26.4	7.4
500	25.2	5.8
850	21.5	3.3
1020	20.0	2.0
1050	19.3	1.1

TABLE IV.2.1 – Concentrations en ions calcium et sulfate dans la solution à différentes échéances lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans une solution de $Ca(OH)_2$ à 19 mmol/L

La concentration en aluminium des solutions analysées n'a malheureusement pas pu être

déterminée, elle se situait dans tous les cas sous la limite de détection de l'appareil. Par conséquent nous avons été dans l'impossibilité de calculer un degré de sursaturation par rapport à l'ettringite. Comme attendu les concentrations en ions calcium et sulfate décroissent au cours du temps. Même s'il n'a pu être calculé, le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite est donc bien en constante diminution.

2.2 Hydratation du mélange C_3A /plâtre avec régulation

Le dispositif de régulation consiste en l'ajout de sulfate de calcium à 12 mmol/L au milieu réactionnel, pour compenser la consommation de ses ions formant l'ettringite et maintenir ainsi le degré de sursaturation, et par conséquent la conductivité, à sa valeur cible. Des régulations ont été mises en route après 280, 400, 500, 850, 1020 et 1050 min de réaction, afin d'être à différents degrés de sursaturation. La Figure IV.2.2 présente les courbes de conductivité obtenues lorsque la régulation de la concentration en sulfate de calcium est mise en place après 500, 850 et 1050 min de réaction. Une fois la régulation mise en place, la conductivité reste stable et la quantité d'ettringite précipitée au cours du temps est déduite du volume de solution ajouté.

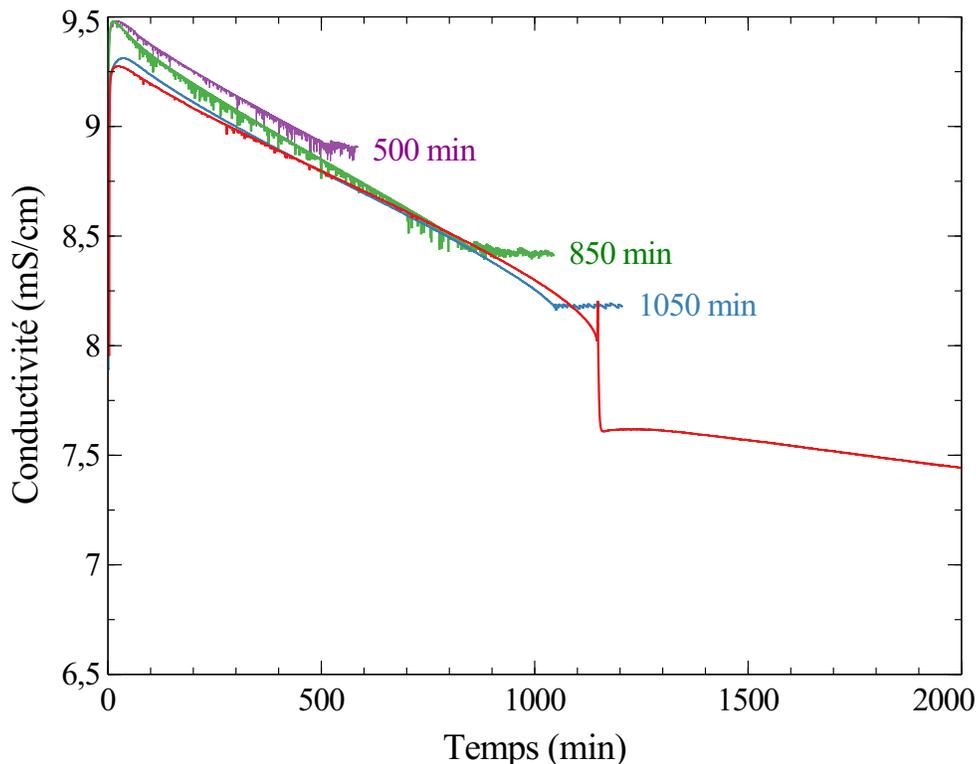


FIGURE IV.2.2 – Evolution de la conductivité en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans une solution de $Ca(OH)_2$ à 19 mmol/L, sans régulation en rouge et avec régulation de la concentration en sulfate de calcium initiée à différentes échéances, indiquées sur le graphique

2.3 Analyses DRX

A la fin des régulations, les suspensions ont été filtrées et après rinçage à l'isopropanol, séchage et broyage, les solides ont été analysés par DRX. La Figure IV.2.3 présente les diffractogrammes des phases solides obtenus en fin de régulations initiées à 280, 400, 500 et 850 min.

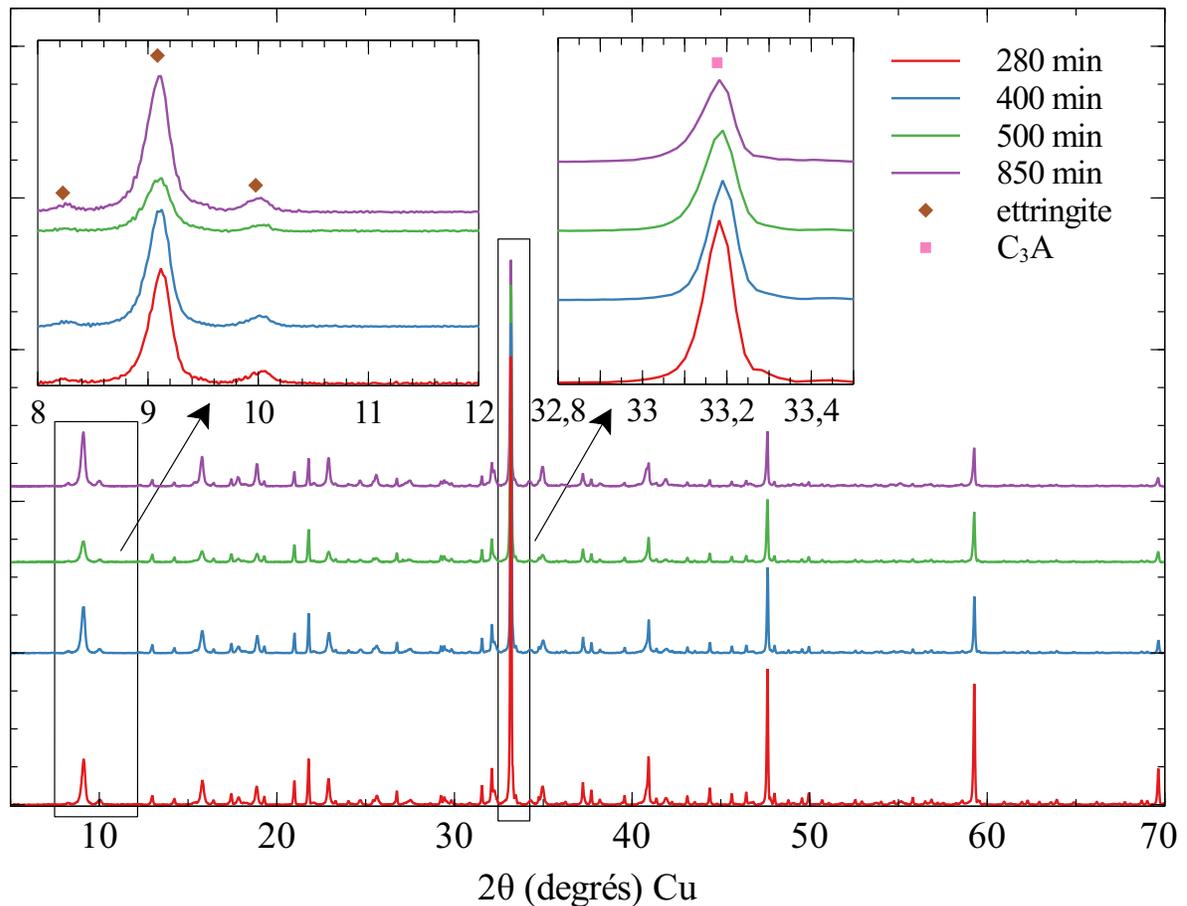


FIGURE IV.2.3 – Diffractogrammes des phases solides obtenues en fin de régulations initiées à 280, 400, 500 et 850 min

Uniquement deux phases cristallines sont présentes dans les quatre échantillons, le réactif C_3A qui avait été introduit en fort excès en début de réaction et de l'ettringite, qui est bien le seul hydrate formé comme attendu. Le plâtre n'est plus présent, le petit réservoir solide présent initialement a disparu. L'étude du diffractogramme du solide obtenu en fin de régulation initiée à 1020 min révèle, en plus de l'ettringite, la présence de monosulfoaluminate de calcium $C_4A\bar{S}H_{12}$, voir Figure IV.2.4. Lorsqu'on se rapproche de l'épuisement des ions sulfates en solution, et donc de l'équilibre de solubilité de l'ettringite, cette dernière ne semble plus être le seul hydrate capable de se former.

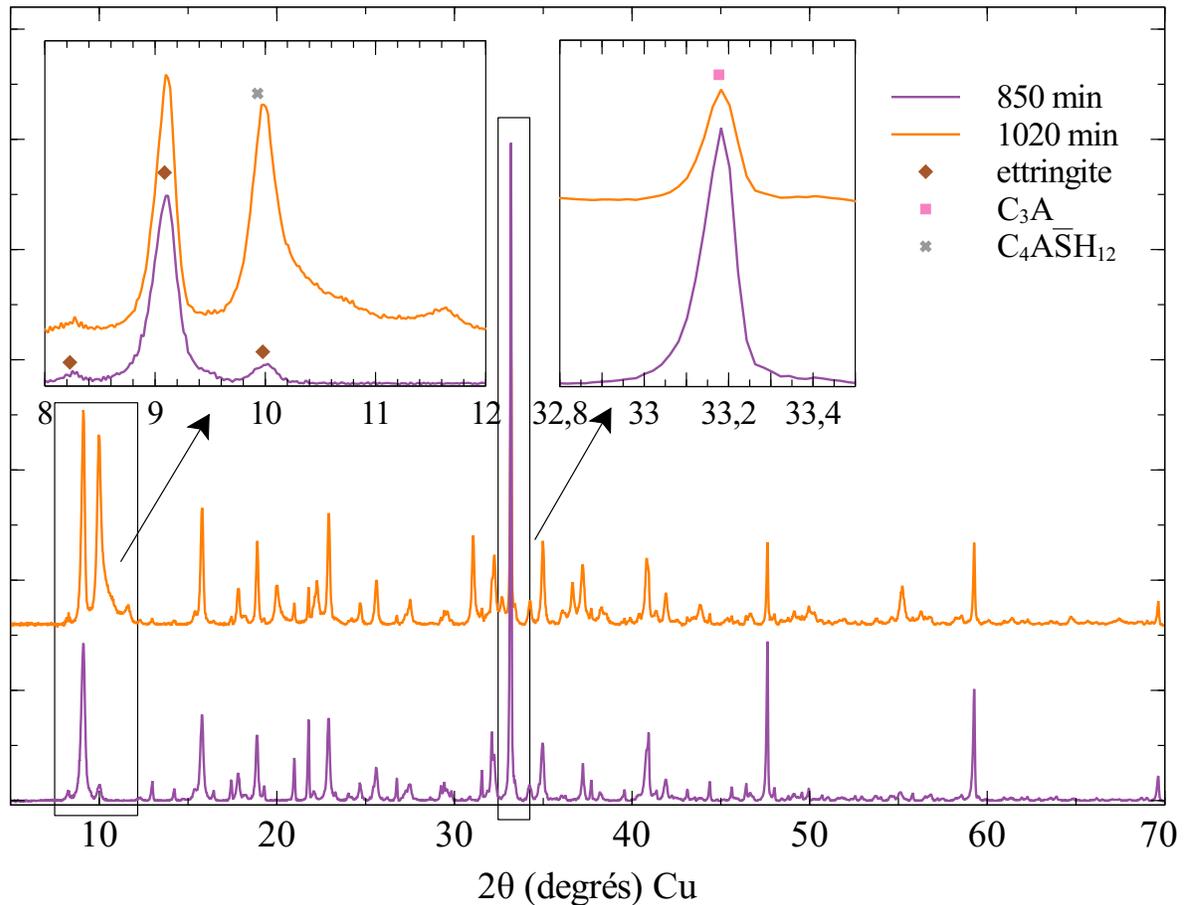


FIGURE IV.2.4 – Diffractogrammes des phases solides obtenues en fin de régulations initiées à 850 et 1020 min

2.4 Vitesse de précipitation d’ettringite en fonction des concentrations en calcium et sulfate

En considérant que la totalité du sulfate de calcium ajouté sert à former l’ettringite, il est possible de déterminer la quantité d’ettringite précipitée au cours du temps à partir du volume de solution de sulfate de calcium ajouté, sachant qu’il faut trois moles de sulfate pour former une mole d’ettringite :

$$n_{\text{ettringite}} = \frac{1}{3} \cdot V_{\text{ajout}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{reservoir}} \quad (37)$$

La Figure IV.2.5 présente la quantité d’ettringite précipitée pendant la période de régulation de la concentration en sulfate de calcium en fonction du temps, pour des régulations initiées à différentes échéances. Plus la régulation est initiée tôt et plus la vitesse de formation de l’ettringite semble rapide.

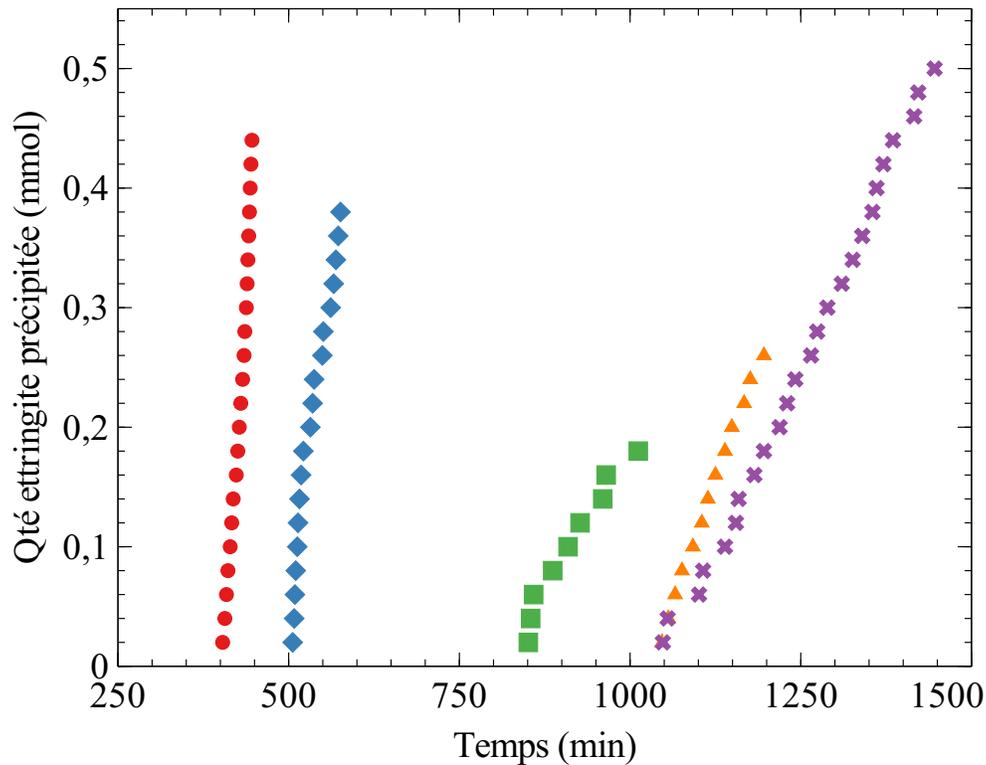


FIGURE IV.2.5 – Quantité d’ettringite précipitée en fonction du temps pendant la période de régulation du degré de sursaturation, pour des régulations initiées après 400, 500, 850, 1020 et 1050 min de réaction d’hydratation du mélange C_3A /plâtre

La vitesse moyenne de précipitation d’ettringite pendant la période de régulation a été déterminée connaissant la durée de la régulation ainsi que le nombre d’ajouts effectués. En cours de régulation, des prélèvements ont été effectués afin de doser par ICP les ions calcium et sulfate présents dans la solution et s’assurer de la stabilité des concentrations de ces derniers. Ainsi sur le Tableau IV.2.2 sont reportées la vitesse moyenne de précipitation d’ettringite au cours des régulations initiées à différents temps ainsi que les concentrations moyennes en ions calcium et sulfate observées pendant les régulations. Plus la régulation est initiée tard, et donc plus les concentrations en calcium et sulfate sont faibles, et plus la vitesse de précipitation d’ettringite diminue. Sauf pour la dernière régulation initiée à 1050 min pour laquelle la vitesse repart à la hausse. Les analyses DRX des solides obtenus en fin de régulation réalisées précédemment peuvent expliquer cette observation. En effet à partir de la régulation initiée à 1020 min, l’ettringite n’est plus le seul hydrate à se former, il est accompagné de monosulfoaluminat de calcium. Cela pourrait expliquer cette augmentation de la vitesse de précipitation à l’approche de l’épuisement des ions sulfates en solution. La vitesse de précipitation calculée n’est plus seulement celle de l’ettringite.

Initiation régulation à (min)	Durée régulation (min)	Nombre d'ajouts	Vitesse moyenne de précipitation d'ettringite (mmol/min)	[Ca] moyen (mmol/L)	[S] moyen (mmol/L)
280	70	36	0.0103	26.9	8.2
400	46	22	0.0096	26.6	8.0
500	70	19	0.0054	24.5	6.0
850	160	11	0.0014	21.3	3.4
1020	420	25	0.0012	20.1	2.1
1050	150	13	0.0017	19.5	1.4

TABLE IV.2.2 – Vitesse moyenne de précipitation d'ettringite et concentrations moyennes en ions calcium et sulfate lors de l'hydratation d'un mélange de C_3A et plâtre dans une solution de $Ca(OH)_2$ à 19 mmol/L, avec régulation de la concentration en sulfate de calcium initiée à différentes échéances

Pour la suite seules les expériences de régulation initiées entre 280 et 850 min, où les analyses DRX ont prouvé la seule précipitation de l'ettringite, seront considérées. La Figure IV.2.6 présente l'évolution de la vitesse moyenne de précipitation d'ettringite en fonction des concentrations moyennes en sulfate et calcium.

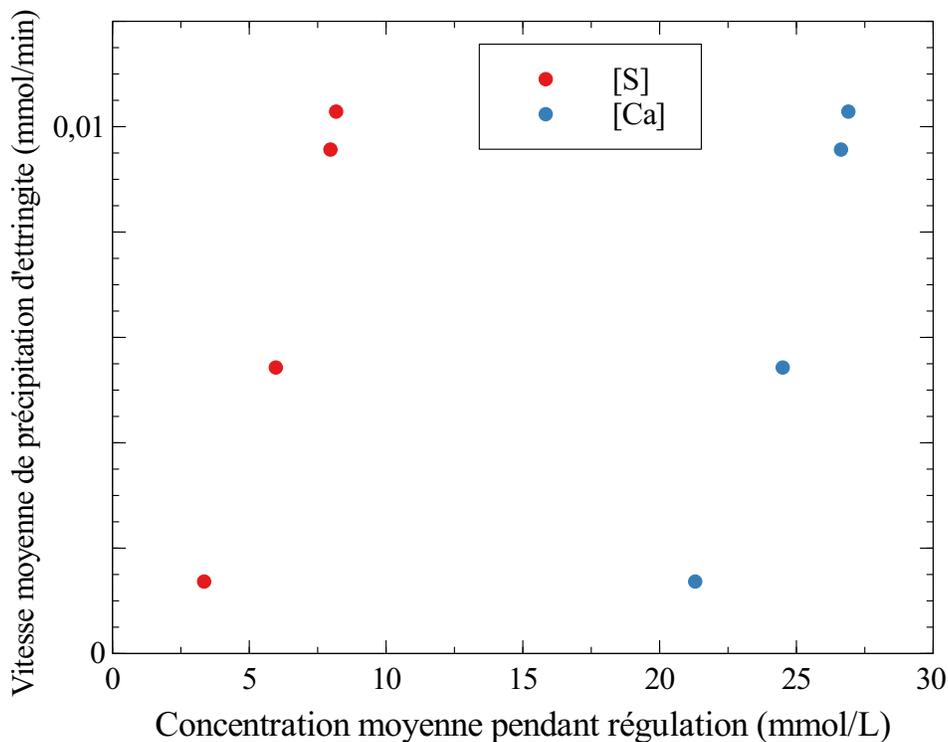


FIGURE IV.2.6 – Evolution de la vitesse moyenne de précipitation d'ettringite en fonction des concentrations moyennes en ions sulfate et calcium pendant les régulations initiées à 280, 400, 500 et 850 min

La vitesse de précipitation de l'ettringite évolue de manière quasi linéaire avec les concentrations de calcium et sulfate sur la plage étudiée. Pendant la période de régulation sur laquelle les concentrations en sulfate et calcium sont globalement maintenues constantes, plus ces dernières sont élevées et plus la vitesse moyenne de précipitation de l'ettringite sur cette même période est élevée.

2.5 Discussion du processus de précipitation de l'ettringite dans le système C_3A /sulfate de calcium en conditions diluées

Lors de l'hydratation de C_3A en présence de sulfate de calcium, la dissolution des réactifs solides a lieu simultanément à la précipitation de l'ettringite[36, 50]. Pendant la réaction, le système se trouve donc entre les courbes de solubilité de l'anhydre C_3A et celle de l'hydrate ettringite. Les concentrations ioniques en solution étant plus faibles que les concentrations d'équilibre du C_3A il se dissout et inversement, l'ettringite précipite car ces mêmes concentrations en solution sont plus élevées que ses concentrations d'équilibre. Ce sont donc les écarts par rapport aux solubilités du C_3A et de l'ettringite, représentés respectivement par un degré de sous et de sur-saturation, qui vont régir l'évolution du système.

Dans les expériences de précipitation d'ettringite à concentrations régulées menées, la vitesse de précipitation augmente lorsque les concentrations en calcium et en sulfate de la solution augmentent, voir Tableau IV.2.2. Des concentrations ioniques en solution plus élevées signifient que le système est plus éloigné de la courbe de solubilité de l'ettringite, le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite est plus grand. Il semble donc que plus le système se trouve loin de la courbe de solubilité de l'ettringite et plus la réaction d'hydratation du C_3A menant à la précipitation d'ettringite est rapide. Ceci semble indiquer que l'écart à l'équilibre par rapport à l'ettringite est le moteur de la réaction d'hydratation du tricalcium aluminate en présence de sulfate de calcium.

La précipitation d'ettringite agissant comme moteur de la réaction d'hydratation ne signifie pas pour autant qu'elle en soit le paramètre limitant. Il a en effet été montré dans la partie précédente que l'ettringite précipitait facilement même à β faible. De plus, la concentration infime d'ions aluminium, sous la limite de détection de l'ICP, dans la solution semble prouver que la précipitation d'ettringite consomme instantanément plus d'ions que la dissolution du C_3A est capable de fournir. Lors de l'hydratation du système C_3A /sulfate de calcium, les concentrations ioniques en solution décroissent au cours de la réaction, voir Tableau IV.2.1. Plus la réaction avance et plus la sursaturation par rapport à l'ettringite diminue et la sous-saturation par rapport au C_3A augmente. Par analogie de la cinétique d'hydratation du C_3S conduisant à la formation des C-S-H rapportée par Nicoleau[119], une augmentation de la sous-saturation par rapport au C_3A et une diminution de la sursaturation par rapport à

l'ettringite signifie que le chemin cinétique va en direction de la solubilité de l'ettringite et s'éloigne de la solubilité du C_3A . Ce qui indique que le système est limité par la réaction de dissolution.

On peut donc penser que la dissolution du C_3A en présence de sulfate de calcium est fortement ralentie, comme décrit précédemment dans la section 2.2.3 de la partie I et que c'est la précipitation d'ettringite qui "force" la réactivité du système.

3 Précipitation de l'ettringite au cours de l'hydratation de C_3A en pâte, en présence de gypse ou plâtre et rendement mécanique de l'ettringite

Ce chapitre s'intéresse à la formation de l'ettringite, en pâte, dans les systèmes C_3A /gypse et C_3A /plâtre et vise également à étudier la relation existant entre le développement de l'ettringite au cours du temps et l'augmentation des résistances mécaniques d'une pâte de C_3A /gypse lors de son hydratation. Les détails concernant les procédures expérimentales utilisées sont disponibles dans les sections 2.4 et 2.5 de la partie II .

3.1 Suivi calorimétrique des réactions d'hydratation

La Figure IV.3.1 présente les évolutions du flux thermique obtenues par calorimétrie isotherme lors de l'hydratation des mélanges C_3A /gypse ou C_3A /plâtre (89 wt%/11 wt%) avec un ratio massique L/S de 0.6 dans l'eau permutée. Le même pourcentage massique en gypse ou plâtre ayant été utilisé, la quantité de sulfate de calcium ajoutée est plus importante avec le plâtre. Cela explique que la réaction soit plus longue, et donc que le second pic exothermique, apparaissant à l'épuisement des sulfates, arrive plus tard dans le système contenant du plâtre comparé à celui contenant du gypse. Le maximum du second pic se trouve à 146 min pour le système C_3A /gypse et à 175 min pour le système C_3A /plâtre.

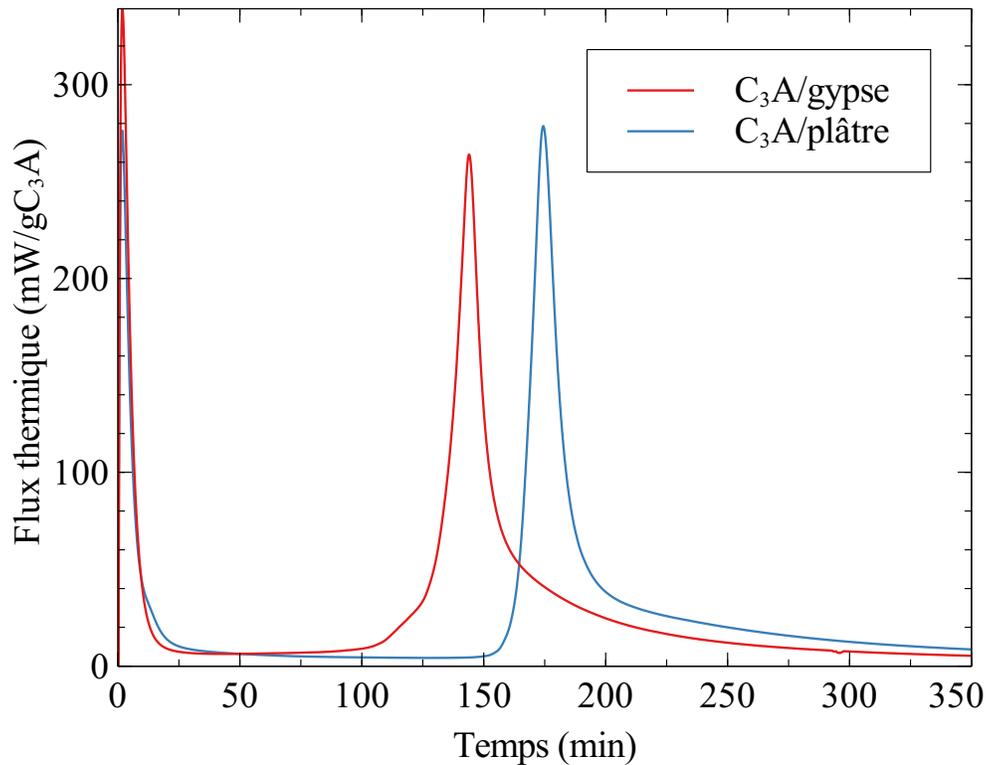


FIGURE IV.3.1 – Evolutions du flux thermique en fonction du temps lors de l'hydratation des systèmes C_3A /gypse ou C_3A /plâtre (89 wt%/11 wt%) hydratés avec $L/S=0.6$ dans l'eau permutée

3.2 Cinétique de formation de l'ettringite

La cinétique de développement de l'ettringite lors de l'hydratation des mélanges de C_3A et de gypse ou plâtre a été étudiée par ATG, la démarche expérimentale utilisée a été détaillée dans la section 2.4 de la partie II. L'hydratation des pâtes a été stoppée à différents temps pendant la période de précipitation de l'ettringite.

3.2.1 Mesures ATG

Système C_3A /gypse

Pour la pâte à base de gypse l'hydratation a été arrêtée à 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 min et également juste après le sommet du second pic exothermique en calorimétrie, à 146 min. La Figure IV.3.2 présente les courbes de perte de masse ainsi que les courbes dérivées obtenues aux différentes échéances d'arrêt de l'hydratation.

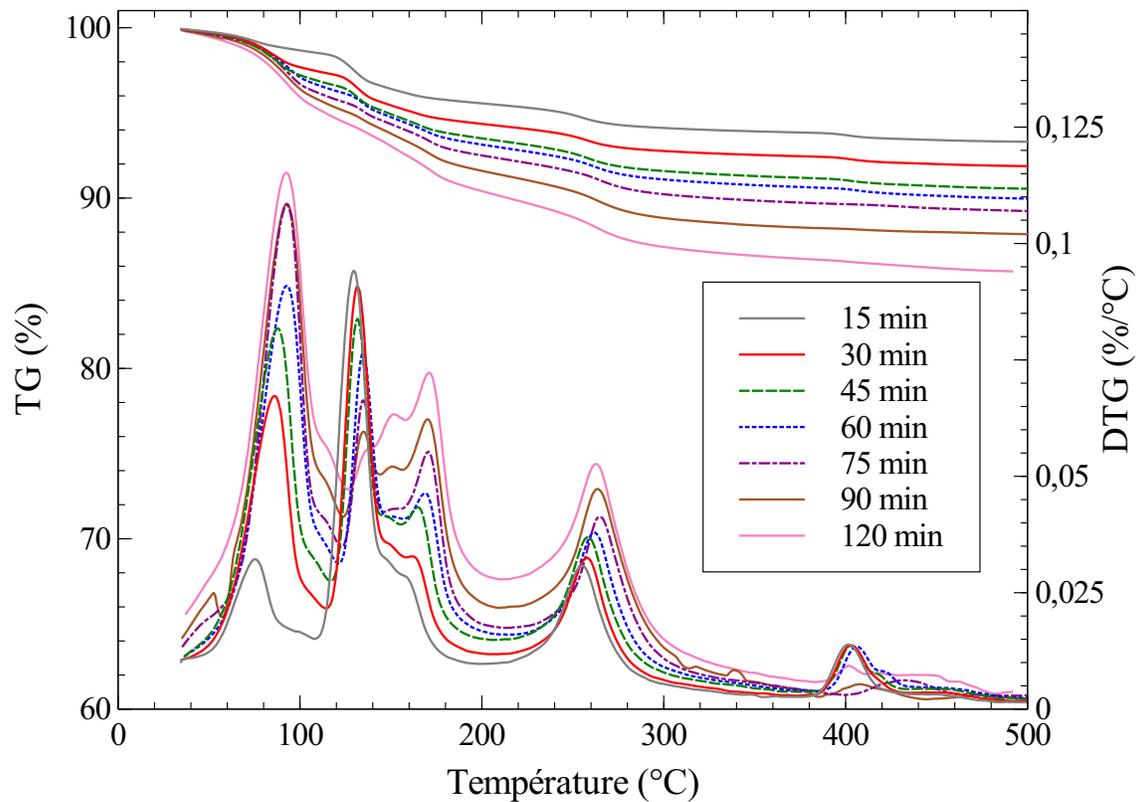


FIGURE IV.3.2 – Pertes de masse (TG) et courbes dérivées (DTG) obtenues pour le système C_3A (89 wt%)/gypse (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ dans l'eau permutée et stoppé à 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 min d'hydratation

Les pics principaux ont été attribués à l'ettringite et au gypse en les comparant à ceux obtenus lors de l'analyse des phases pures, voir Figure II.2.1 de la partie II. Le Tableau IV.3.1 présente les emplacements des pics de l'ettringite et du gypse, les pertes de masse associées ainsi que les quantités présentes dans l'échantillon, en fonction de la durée de la réaction d'hydratation.

Echéance (min)	Ettringite				Gypse			
	pic (°C)	Perte masse (%)	Quantité dans échan- tillon (%)	Quantité dans échan- tillon (mg)	pic (°C)	Perte masse (%)	Quantité dans échan- tillon (%)	Quantité dans échan- tillon (mg)
15	75.3	1.3	4.3	8,7	129.6	2.1	10.1	20.5
30	86.1	2.5	8.2	17,0	132.0	1.9	9.1	20.5
45	87.2	3.2	10.5	21,9	131.7	1.7	8.2	17.0
60	93.3	3.7	12.2	25,5	134.7	1.6	7.7	16.1
75	92.7	4.0	13.2	27,7	135.3	1.3	6.3	13.1
90	92.8	4.2	13.8	29,1	135.2	1.2	5.8	12.2
120	92.6	5.1	16.8	35,8	136.4	0.9	4.3	9.2

TABLE IV.3.1 – *Emplacement des pics de l’ettringite et du gypse, pertes de masse et quantités associées, en pourcentage et en masse, présentes dans le système C₃A (89 wt%)/gypse (11 wt%) hydraté avec L/S=0.6 dans l’eau et stoppé à 15, 30, 45, 60, 75, 90 et 120 min d’hydratation*

Système C₃A/plâtre

Dans le cas de la pâte à base de plâtre, l’hydratation a été stoppée à 15, 30, 60, 90, 120, 150 et 180 min. La Figure IV.3.3 présente les courbes de perte de masse ainsi que les courbes dérivées obtenues aux différentes échéances d’arrêt d’hydratation. Les pics de l’ettringite et du gypse qui avaient été observés dans le système C₃A/gypse sont également présents dans le système C₃A/plâtre. Les pertes de masses associées au gypse et au plâtre étant quasiment au même endroit (voir Figure II.2.1), il est très complexe de déterminer sous quelle forme se trouve le sulfate de calcium, le plâtre utilisé initialement allant en effet s’hydrater en gypse. Le pic aux alentours de 130°C sera donc considéré comme du sulfate de calcium CaSO₄.xH₂O sans plus de précision sur sa teneur en eau. Le Tableau IV.3.2 présente les emplacements des pics de l’ettringite et du sulfate de calcium, les pertes de masse associées ainsi que la quantité d’ettringite présente dans l’échantillon en fonction de la durée de la réaction d’hydratation.

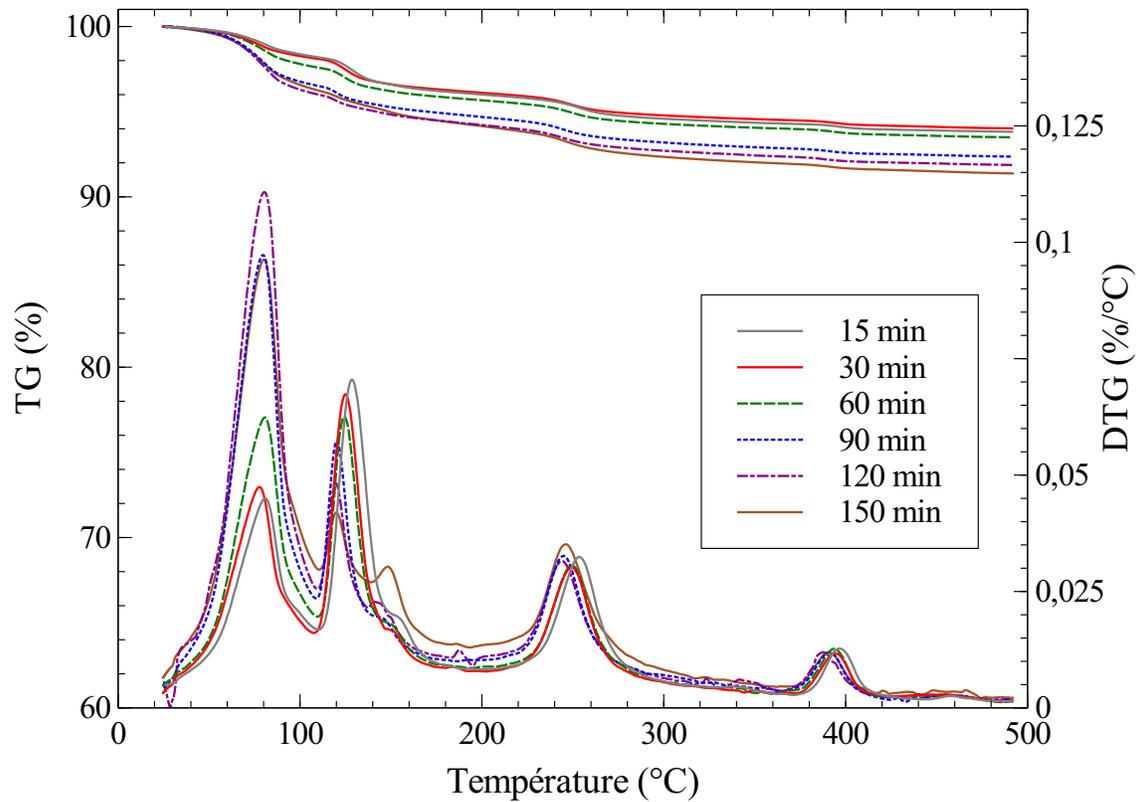


FIGURE IV.3.3 – Pertes de masse (TG) et courbes dérivées (DTG) obtenues pour le système C_3A (89 wt%)/plâtre (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ dans l'eau permutée et stoppé à 15, 30, 60, 90, 120 et 150 min d'hydratation

Echéance (min)	Ettringite				$CaSO_4 \cdot xH_2O$	
	pic (°C)	Perte masse (%)	Quantité dans échantillon (%)	Quantité dans échantillon (mg)	pic (°C)	Perte masse (%)
15	80.8	1.6	5.3	11,0	128.9	1.6
30	77.6	1.7	5.6	11,7	124.7	1.5
60	80.7	2.2	7.2	15,2	124.4	1.3
90	80.2	3.2	10.5	22,4	120.2	1.1
120	80.4	3.7	12.2	26,0	119.8	0.9
150	80.1	3.4	11.2	23,8	120.4	0.9

TABLE IV.3.2 – Emplacement des pics de l'ettringite et du sulfate de calcium, pertes de masse associées et quantité d'ettringite, en pourcentage et en masse, présente dans le système C_3A (89 wt%)/plâtre (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ dans l'eau et stoppé à 15, 30, 60, 90, 120 et 150 min d'hydratation

Comparaison des deux systèmes

La Figure IV.3.4 présente l'évolution de la quantité d'ettringite dans les deux systèmes C_3A /gypse et C_3A /plâtre au cours de l'hydratation.

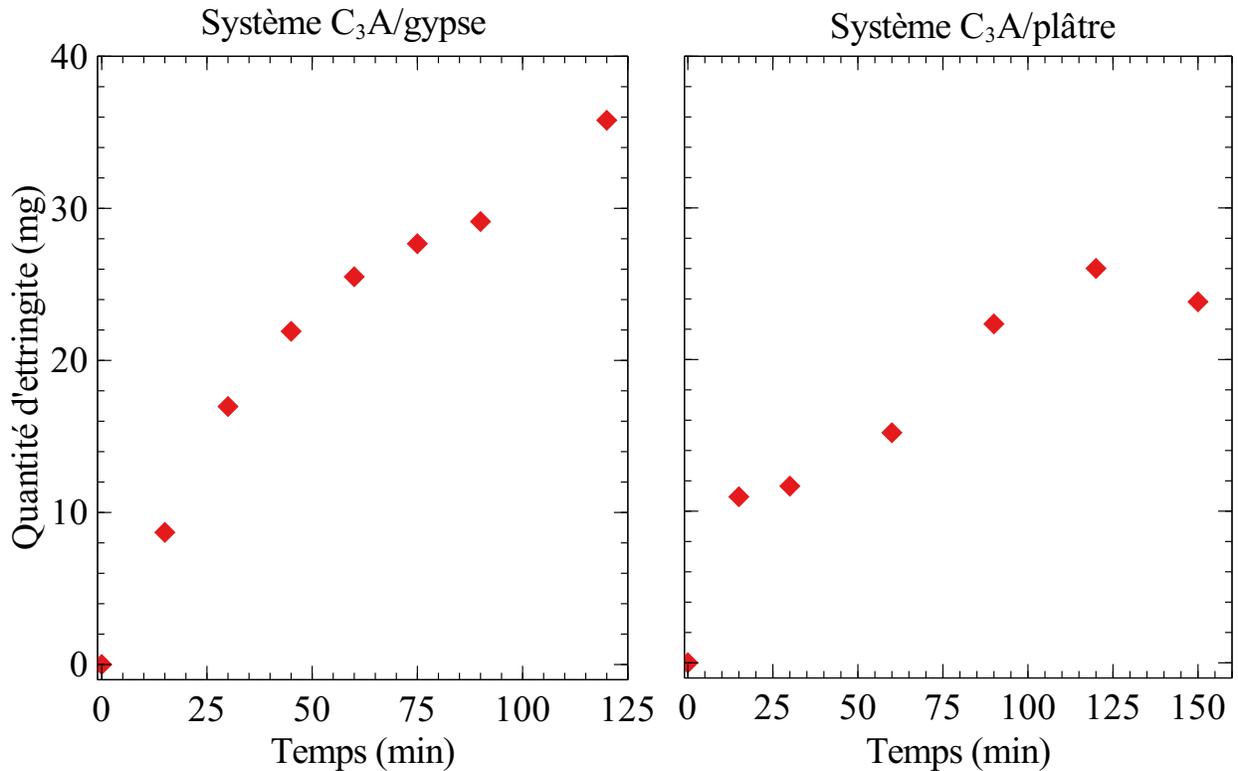


FIGURE IV.3.4 – Evolution de la quantité d'ettringite dans les systèmes C_3A (89 wt%)/gypse (11 wt%) et C_3A (89 wt%)/plâtre (11 wt%) au cours de l'hydratation avec $L/S=0.6$ dans l'eau permutée

Pour ce qui est du système C_3A /gypse, la quantité d'ettringite dans le système augmente rapidement au début puis semble ralentir. Cette observation est en adéquation avec les résultats obtenus lors de l'hydratation en conditions diluées du système $C_3A/CaSO_4$, voir section 2, où la précipitation d'ettringite était plus rapide en début de réaction quand les concentrations ioniques en solution étaient plus élevées et l'écart par rapport à l'équilibre plus important. En pâte aussi, la formation d'ettringite est plus rapide en début d'hydratation. La vitesse de formation décroît ensuite progressivement au fur et à mesure que le système doit se rapprocher de l'équilibre de solubilité du gypse.

Avec l'utilisation de plâtre comme source de sulfate de calcium, la quantité d'ettringite contenue dans l'échantillon est au maximum de 24 mg contre 36 mg avec le gypse. La cinétique de développement de l'ettringite est rapide en début d'hydratation, puis ralentit ensuite entre 15 et 60 min, avant d'accélérer de nouveau. Le ralentissement observé est peut être dû à l'hydratation du plâtre en gypse.

Le dernier point de mesure, effectué à la base du second pic exothermique en calorimétrie, est particulier dans les deux systèmes. Dans le système C_3A /gypse la précipitation d'ettringite

est accélérée alors que dans le système C_3A /plâtre la quantité d'ettringite dans l'échantillon commence à diminuer. Deux phénomènes peuvent avoir lieu : l'ettringite pourrait commencer à se décomposer pour former un autre hydrate dans le système C_3A /plâtre et en présence de gypse, la réaccélération pourrait s'expliquer du fait que le point a été fait au moment où les ions SO_4^{2-} s'épuisent en solution, ce qui peut conduire à une désorption des ions présents en surface du C_3A et à une accélération de sa dissolution et donc de la réaction d'hydratation.

3.2.2 Analyses DRX

La formation d'ettringite observée lors des mesures thermogravimétriques a été confirmée par des analyses DRX, même si les pics de l'ettringite sont très "écrasés" par ceux du C_3A . Les Figures IV.3.5 et IV.3.6 présentent les diffractogrammes obtenus après 30, 60, 90 et 120 min d'hydratation du système C_3A /gypse et les diffractogrammes obtenus après 30, 60, 120 et 150 min d'hydratation du système C_3A /plâtre.

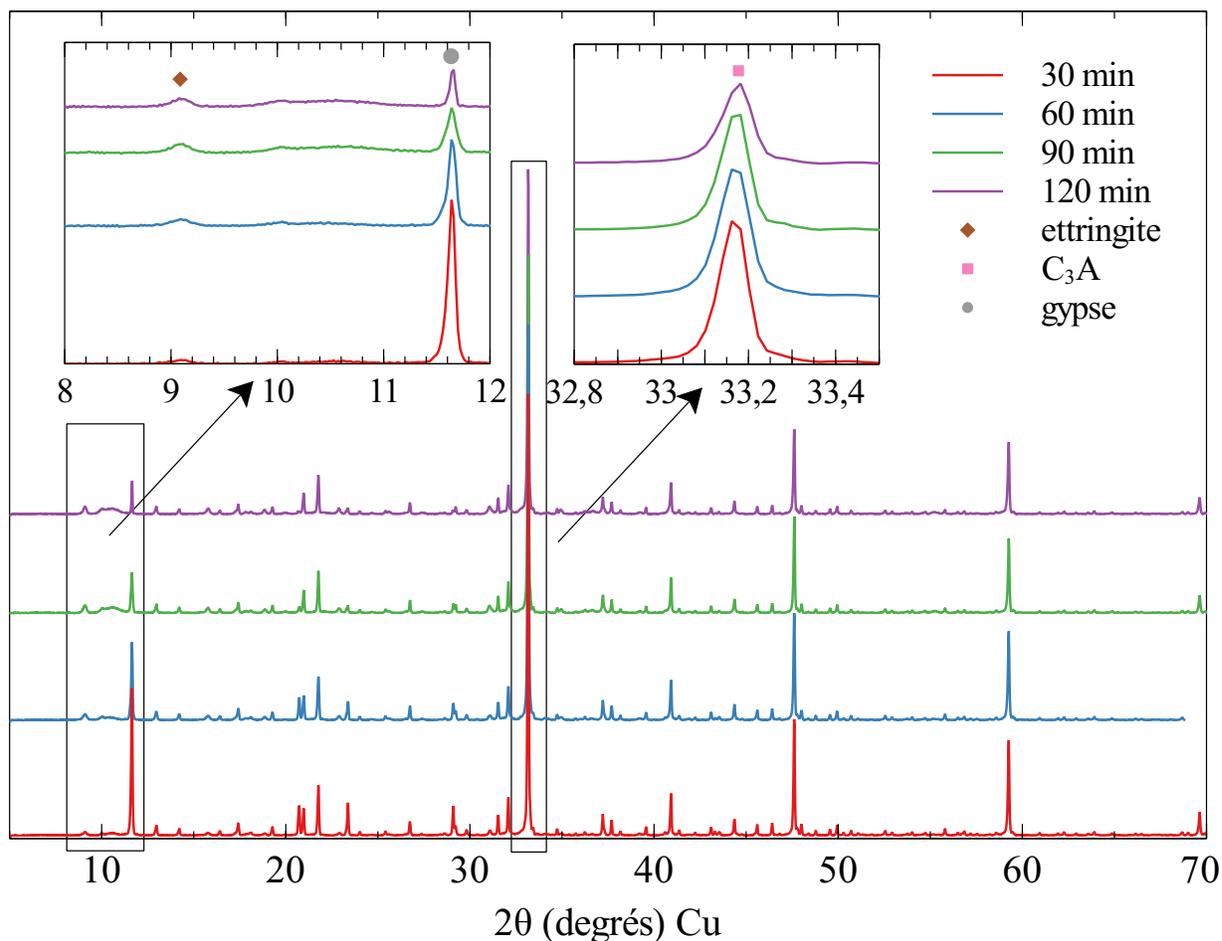


FIGURE IV.3.5 – Diffractogrammes obtenus pour le système C_3A (89 wt%)/gypse (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ et stoppé à 30, 60, 90 et 120 min d'hydratation

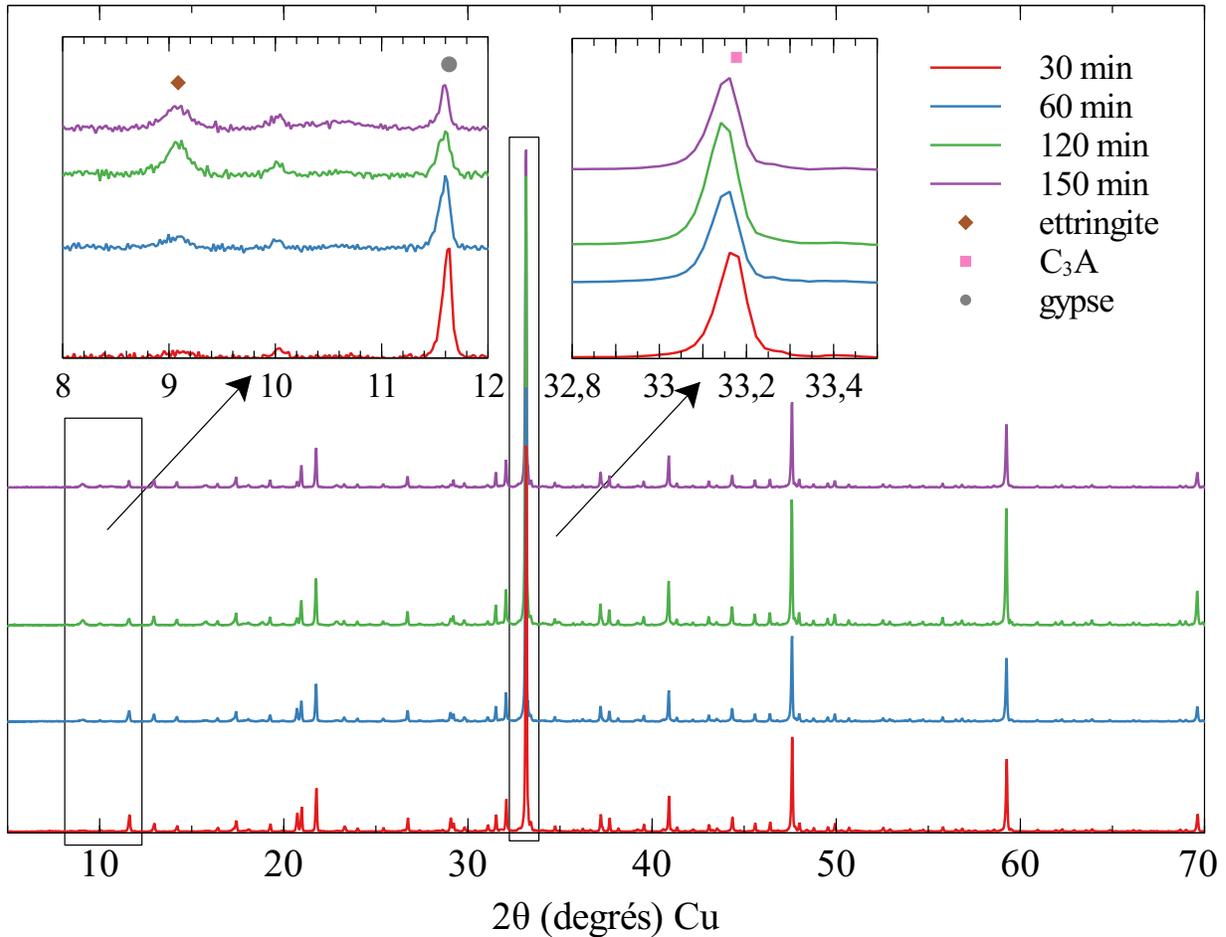


FIGURE IV.3.6 – Diffractogrammes obtenus pour le système C_3A (89 wt%)/plâtre (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ et stoppé à 30, 60, 120 et 150 min d'hydratation

Dans le système contenant initialement du plâtre, les diffractogrammes obtenus indiquent que le plâtre s'est rapidement hydraté en gypse selon la réaction :



Comme attendu, l'intensité des pics de l'ettringite augmente au fur et à mesure de l'hydratation et celle des pics du gypse et du C_3A diminue. L'intensité des pics de l'ettringite relativement à celle des réactifs est cependant beaucoup trop faible pour effectuer une quantification.

3.2.3 Formation ou non de phases AFm

A la fois sur les diffractogrammes et sur les courbes d'ATG du système C_3A /gypse, un pic reste non identifié : autour de 10.5° sur les diffractogrammes et entre 150 et $180^\circ C$ sur les courbes d'ATG. Cela correspond probablement à un mélange de phases AFm, comme par exemple du monosulfoaluminate, ayant été formé en parallèle de l'ettringite[96]. Pour ce qui

est du système C_3A /plâtre, il faut attendre 150 min avant d'observer l'apparition d'AFm en ATG et l'intensité du pic reste bien moindre que celles observées dans le système C_3A /gypse. Cette observation confirme que l'utilisation de plâtre comme source de sulfate de calcium permet de limiter la formation de phases AFm en parallèle de l'ettringite, comme cela avait déjà été avancé dans la section 1.

3.3 Disparition de l'ettringite précédemment formée

Pour les échantillons arrêtés au sommets des seconds pics exothermiques en calorimétrie, à 146 min pour le système C_3A /gypse et 180 min pour le système C_3A /plâtre, les courbes d'ATG ainsi que les diffractogrammes diffèrent totalement des précédents. La Figure IV.3.7 présente les résultats de l'analyse thermique de l'échantillon stoppé à 146 min comparés à ceux des échantillons stoppés à 75 et 120 min pour le système à base de gypse et la Figure IV.3.8 présente ces mêmes résultats pour le système à base de plâtre arrêté à 120, 150 et 180 min d'hydratation.

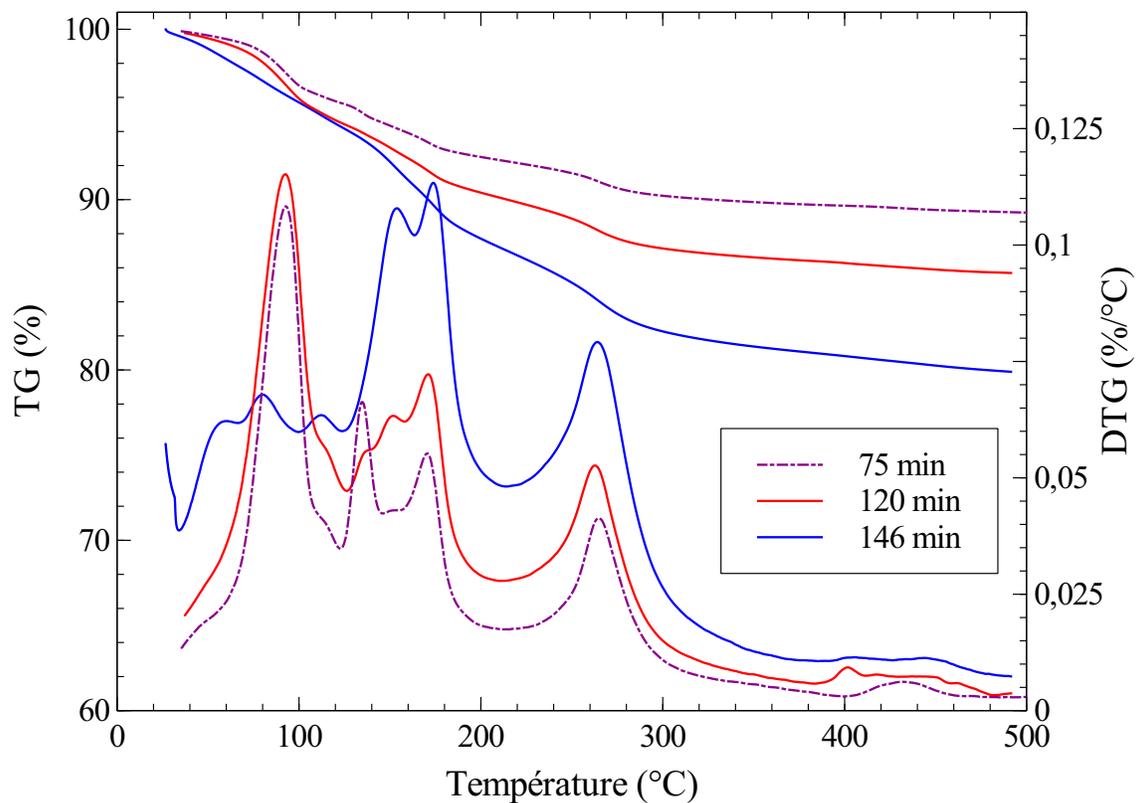


FIGURE IV.3.7 – Pertes de masse (TG) et courbes dérivées (DTG) obtenues pour le système C_3A (89 wt%)/gypse (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ et stoppé à 75, 120 et 146 min d'hydratation

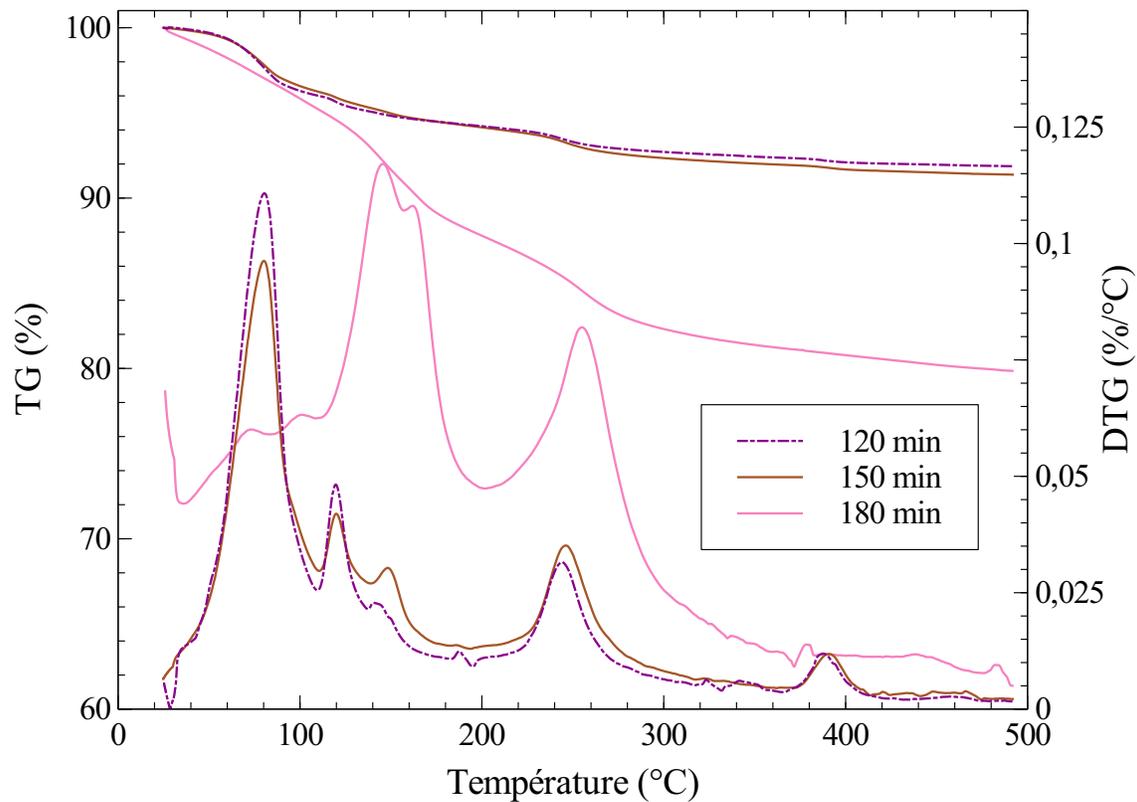


FIGURE IV.3.8 – Pertes de masse (TG) et courbes dérivées (DTG) obtenues pour le système C_3A (89 wt%)/plâtre (11 wt%) hydraté avec $L/S=0.6$ et stoppé à 120, 150 et 180 min d'hydratation

Sur les Figures IV.3.9 et IV.3.10 sont reportés les diffractogrammes obtenus pour les arrêts d'hydratation effectués après 120 et 146 min pour le système C_3A /gypse et après 150 min et 180 min pour le système C_3A /plâtre. Pour les derniers arrêts d'hydratation, les pics d'AFm sont beaucoup plus importants, à la fois en DRX[120] et en ATG. Le pic observé autour de 10.8° en DRX pourrait correspondre à de l'hémicarboaluminate ayant été formé à la suite d'une carbonatation partielle de l'échantillon. L'ettringite formée précédemment a totalement disparue et le gypse a été consommé en totalité. Cette observation montre une fois de plus que dès que la quantité de gypse et donc d'ions sulfates disponibles se rapproche de zéro, l'ettringite ayant préalablement précipitée se redissout totalement et très rapidement.

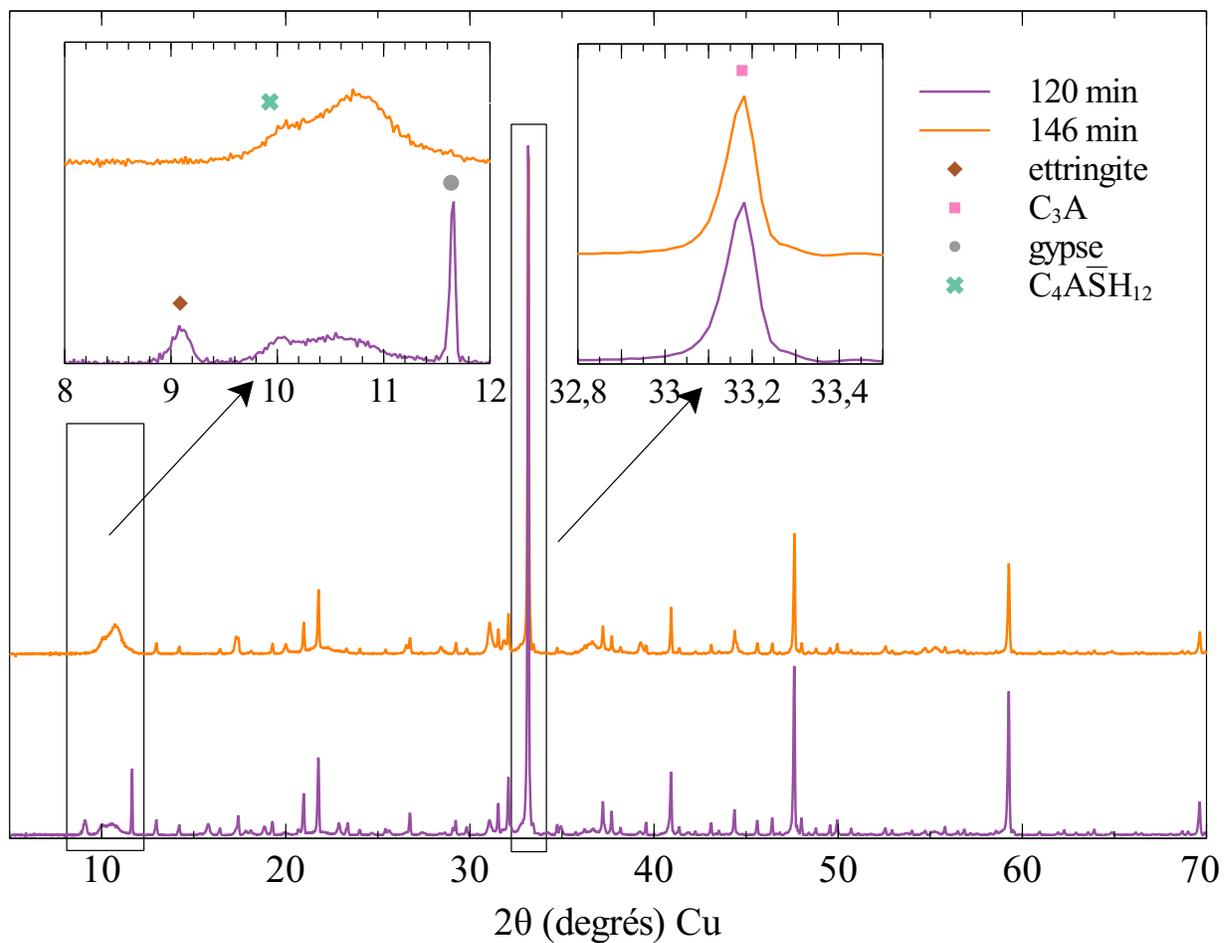


FIGURE IV.3.9 – Diffractogrammes obtenus pour le système C₃A (89 wt%)/gypse (11 wt%) hydraté avec L/S=0.6 et stoppé à 120 et 146 min d'hydratation

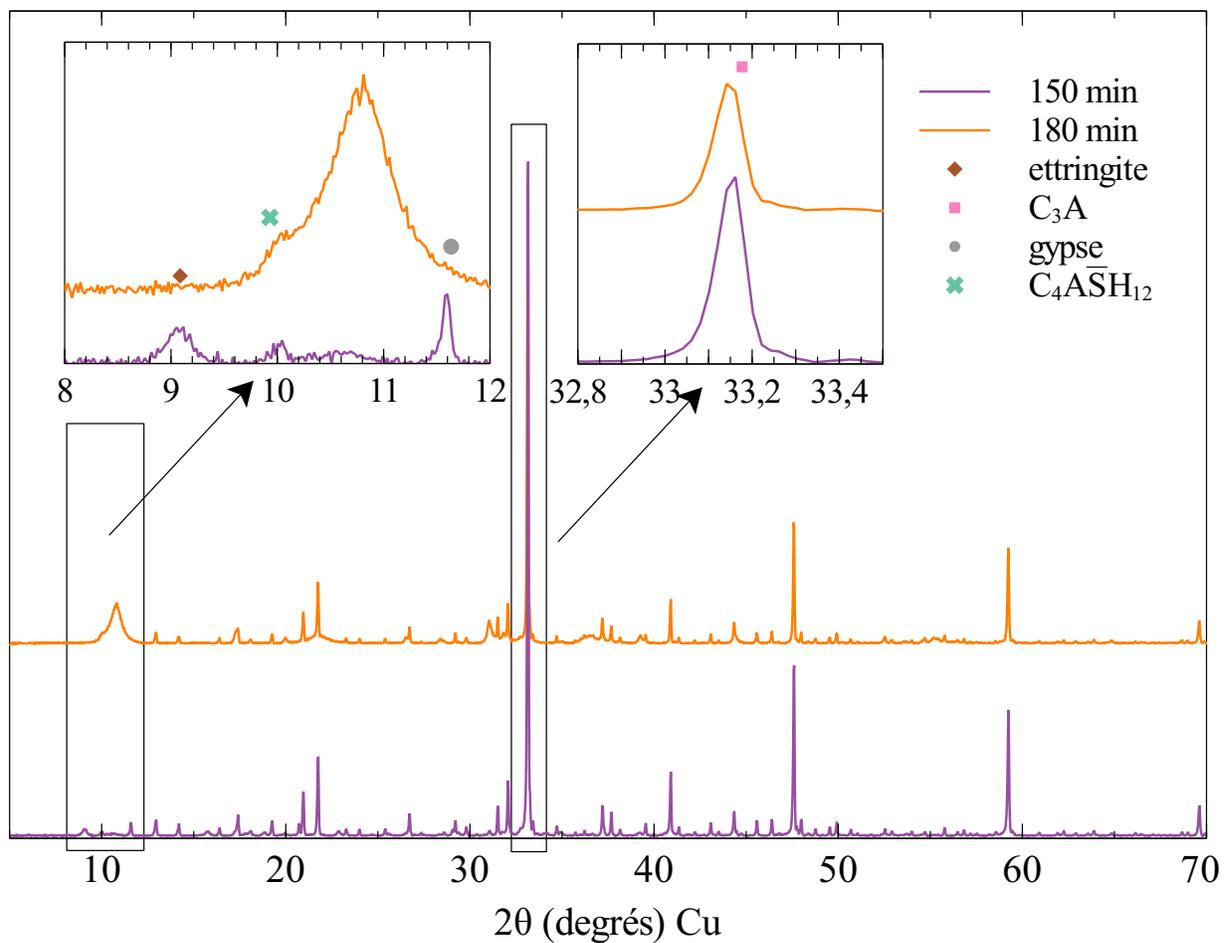


FIGURE IV.3.10 – Diffractogrammes obtenus pour le système C_3A (89%)/plâtre (11%) hydraté avec $L/S=0.6$ et stoppé à 150 et 180 min d'hydratation

3.4 Cinétique de développement des résistances mécaniques et relation avec la quantité d'ettringite formée

La cinétique de développement des résistances mécaniques lors de l'hydratation de la pâte de C_3A (89 wt%)/gypse (11 wt%), hydratée avec de l'eau permutée avec un ratio L/S de 0.6, a été étudiée par rhéologie oscillatoire. Cette expérience n'a pu être réalisée avec succès pour le système à base de plâtre du fait de l'hydratation rapide du plâtre en gypse qui perturbait la mesure et rendait l'interprétation des résultats obtenus impossible. La pâte a été soumise à un cisaillement oscillatoire en déformation, dont l'amplitude et la fréquence étaient fixées à respectivement 0.001 % et 10 rad/s. La réponse du matériau a été étudiée en terme de contrainte. Le matériau ayant un comportement visco-élastique, il est caractérisé par son module élastique G' et son module de perte G'' . La Figure IV.3.11 présente l'évolution du logarithme du module élastique G' de la pâte de C_3A /gypse au cours du temps, et donc au cours de son hydratation.

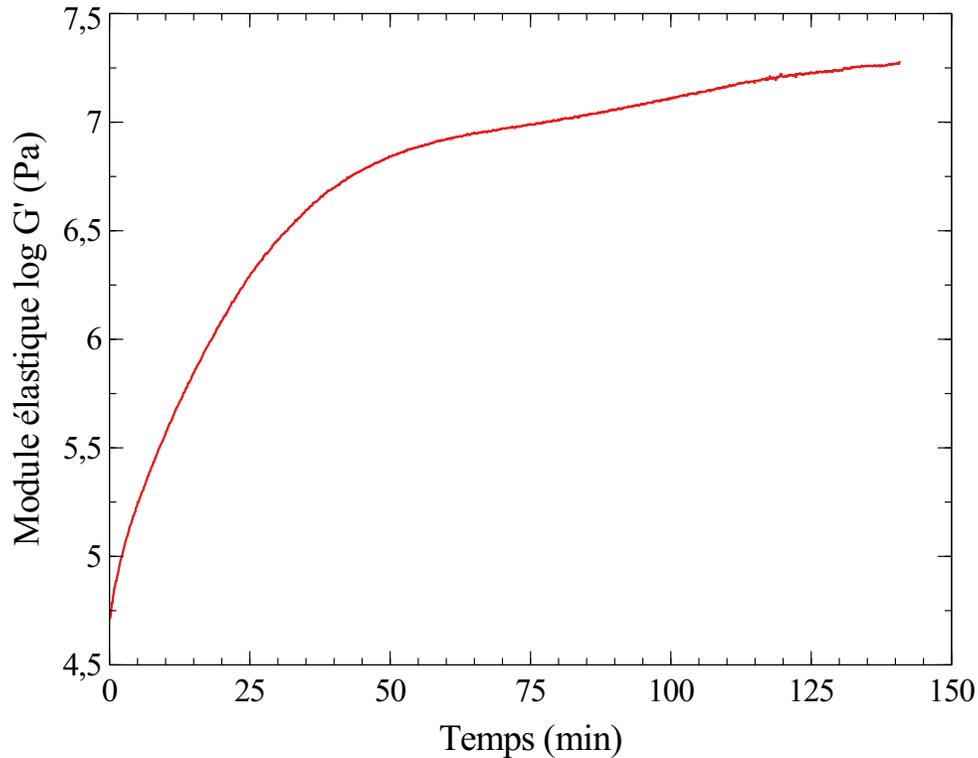


FIGURE IV.3.11 – Evolution du logarithme du module élastique G' au cours du temps lors de l'hydratation d'une pâte de C_3A (89 wt%)/gypse(11 wt%) avec de l'eau permutée à $L/S = 0.6$

L'évolution de la quantité d'ettringite dans la pâte au cours de son hydratation ayant été déterminée en Figure IV.3.4, il est possible de relier la quantité d'ettringite formée à l'évolution du module élastique de la pâte lors de son hydratation, voir Figure IV.3.12.

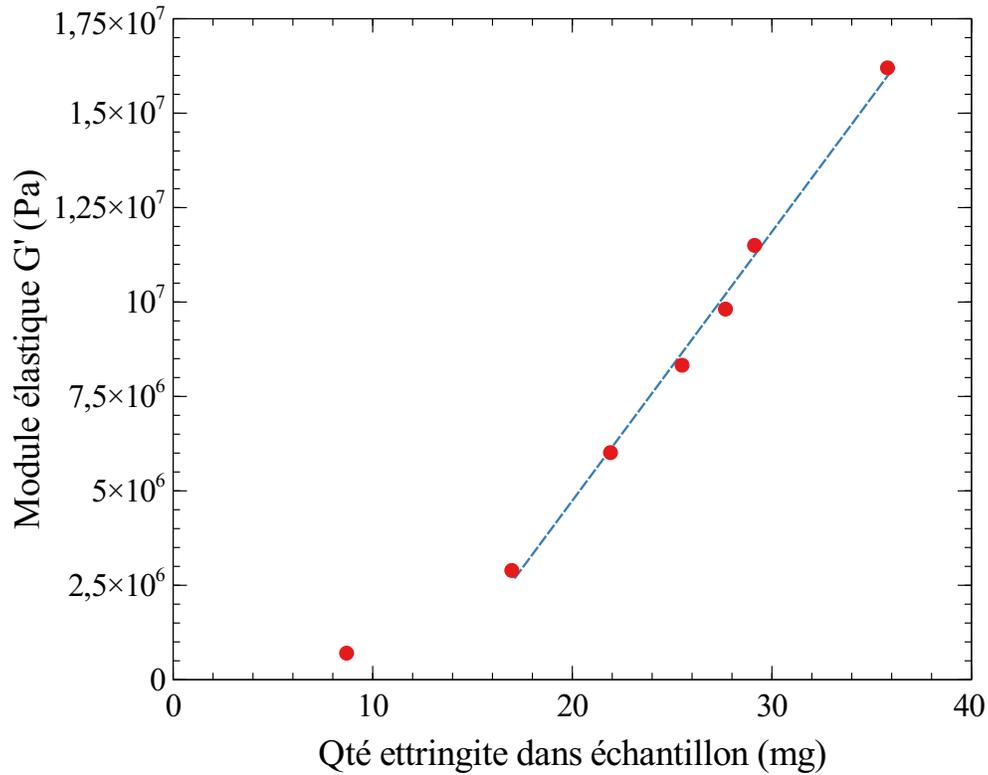


FIGURE IV.3.12 – Evolution du module élastique G' en fonction de la quantité d'ettringite formée lors de l'hydratation d'une pâte de C_3A (89 wt%)/gypse (11 wt%) avec de l'eau permutée à $L/S = 0.6$

Il semble qu'il soit nécessaire d'avoir une certaine quantité d'ettringite pour observer une augmentation significative du module élastique de la pâte, mais très vite la relation quantité d'ettringite/ G' devient quasi linéaire.

4 Réactivité en pâte du système C_3A /gypse et influence du ratio L/S

4.1 Influence du L/S sur la cinétique d'hydratation du système C_3A /gypse

L'hydratation de mélanges de C_3A et gypse dans l'eau permutée ou dans une solution saturée en hydroxyde de calcium à différents ratios massiques L/S a été suivie, les détails concernant les systèmes considérés sont disponibles dans la section 2.1 de la partie II. Des mesures par calorimétrie isotherme ont permis de suivre les réactions d'hydratation, la procédure expérimentale est décrite dans la section 2.2 de la partie II. La Figure IV.4.1 présente l'évolution du flux thermique libéré en fonction du temps pour le système C_3A /gypse hydraté dans l'eau permutée ou une solution saturée en hydroxyde de calcium à différents L/S.

Le flux thermique présente deux pics exothermiques. Le premier, très bref, correspond à la dissolution initiale des solides. Il est suivi par une période de très faible activité thermique qui correspond à la période de formation de l'ettringite.

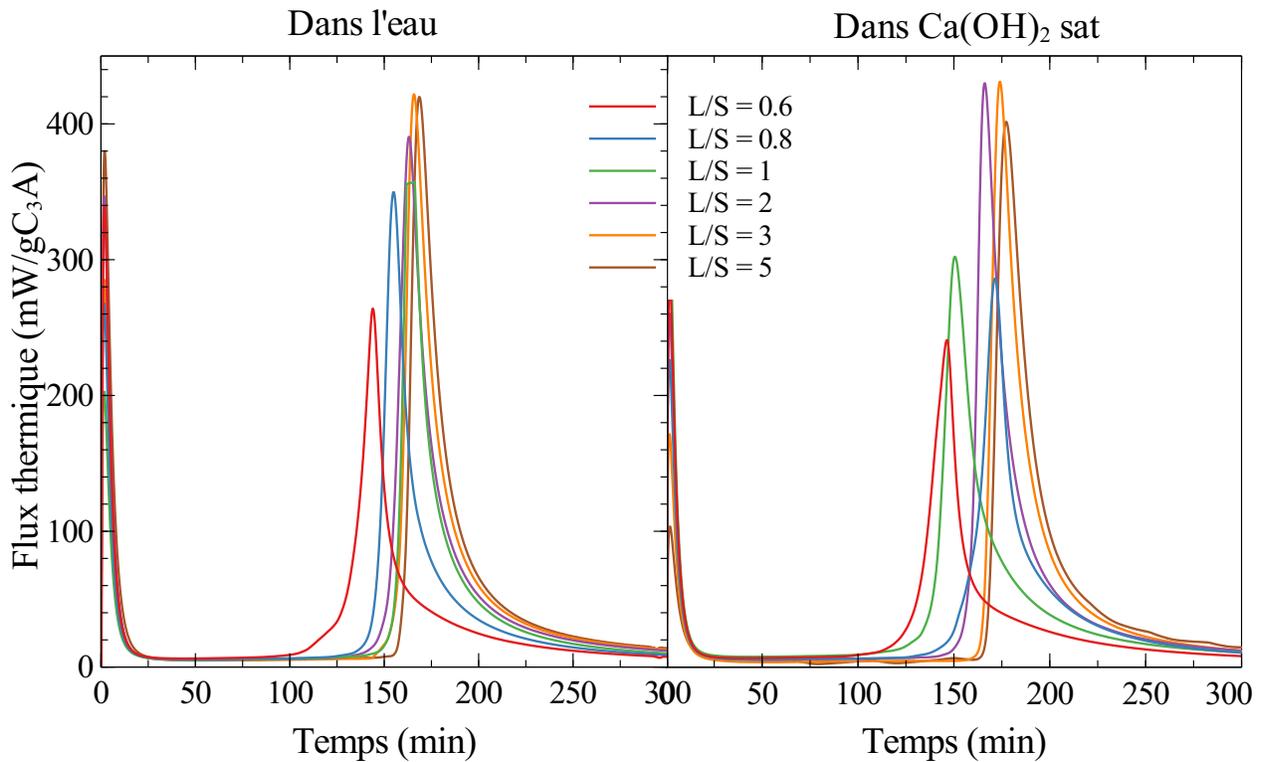


FIGURE IV.4.1 – Evolution du flux thermique en fonction du temps lors de l'hydratation d'un mélange C_3A /gypse avec différents ratios L/S , dans l'eau à gauche et dans une solution d'hydroxyde de calcium saturée à droite

L'épuisement du gypse et des ions SO_4^{2-} en solution coïncide avec l'apparition du second pic exothermique[31]. Dans toutes les expériences conduites et présentées en Figure IV.4.1, les quantités initiales de C_3A et de gypse sont identiques, la quantité d'ettringite formée est la même. Le Tableau IV.4.1 présente les temps d'apparition du second pic exothermique pour les différents ratios L/S utilisés, dans l'eau et dans l'hydroxyde de calcium saturé. Une première conclusion est qu'avec l'augmentation du rapport liquide sur solide, et donc l'augmentation du volume disponible pour la précipitation de l'ettringite, celle-ci précipite moins vite. Le gypse étant initialement en excès dans toutes les expériences dès sa mise en suspension, il va se dissoudre jusqu'à atteindre sa solubilité mais un réservoir solide sera conservé. La quantité dissoute sera fonction du rapport L/S utilisé, plus il sera grand et plus cette quantité sera importante. Le Tableau IV.4.2 présente le pourcentage de gypse initialement dissout selon le ratio L/S et la nature de la solution d'hydratation utilisée.

L/S	Second pic dans eau (min)	Second pic dans Ca(OH) ₂ sat (min)
0.6	145	146
0.8	155	172
1	163	150
2	163	166
3	166	174
5	169	177

TABLE IV.4.1 – Temps d'apparition du second pic exothermique lors du suivi par calorimétrie isotherme de la réaction d'hydratation du système C₃A/gypse pour les différents L/S utilisés, dans l'eau et dans l'hydroxyde de calcium saturé

L/S	Qté gypse initialement dissoute dans eau (%)	Qté gypse initialement dissoute dans Ca(OH) ₂ sat (%)
0.6	1.5	1.1
0.8	2.0	1.5
1	2.4	1.9
2	4.9	3.8
3	7.3	5.6
5	12.2	9.4

TABLE IV.4.2 – Pourcentage de gypse initialement dissout selon le ratio L/S et la nature de la solution utilisée

Plus le ratio L/S est élevé et plus le réservoir de gypse solide est faible après sa dissolution initiale. Les ions sulfates sont consommés pour former l'ettringite et la dissolution du réservoir solide de gypse compense leur consommation. Cependant, avec un ratio L/S élevé, le réservoir solide initial est plus petit et donc plus rapidement épuisé. Après l'épuisement du gypse, la concentration en ions sulfates de la solution décroît graduellement jusque zéro et l'apparition du second pic exothermique. Ainsi avec des L/S élevés, les quantités d'ions en solution sont plus importantes car le volume est plus important et les concentrations en Ca et SO₄ diminuent plus tôt. A l'issue du paragraphe 2.4 il a pu être avancé que l'écart à l'équilibre de l'ettringite était le moteur de la réaction d'hydratation. Ceci a été confirmé par l'évolution de vitesse de formation d'ettringite au cours du temps lors de l'hydratation

d'une pâte de $C_3A/CaSO_4$ (voir Figure IV.3.4). L'ettringite se forme en effet plus rapidement en début d'hydratation, avant que les concentrations en ions Ca^{2+} et SO_4^{2-} disponibles ne chutent. Ces observations précédentes peuvent expliquer le fait que la formation d'ettringite dans le système $C_3A/gypse$ soit moins rapide à L/S élevé, puisque l'écart à l'équilibre diminue plus tôt à L/S élevé qu'à L/S faible.

4.2 Influence du ratio L/S sur les hydrates formés

Des observations MEB ont été effectuées sur le système $C_3A/gypse$ hydraté à différents L/S dans l'eau permutée. Les pâtes préparées avec un ratio L/S de 0,6, 1 et 3 ont vu leur hydratation arrêtée après 100 min, en utilisant le protocole décrit dans la section 2.3 de la partie II. La Figure IV.4.2 présente les observations réalisées.

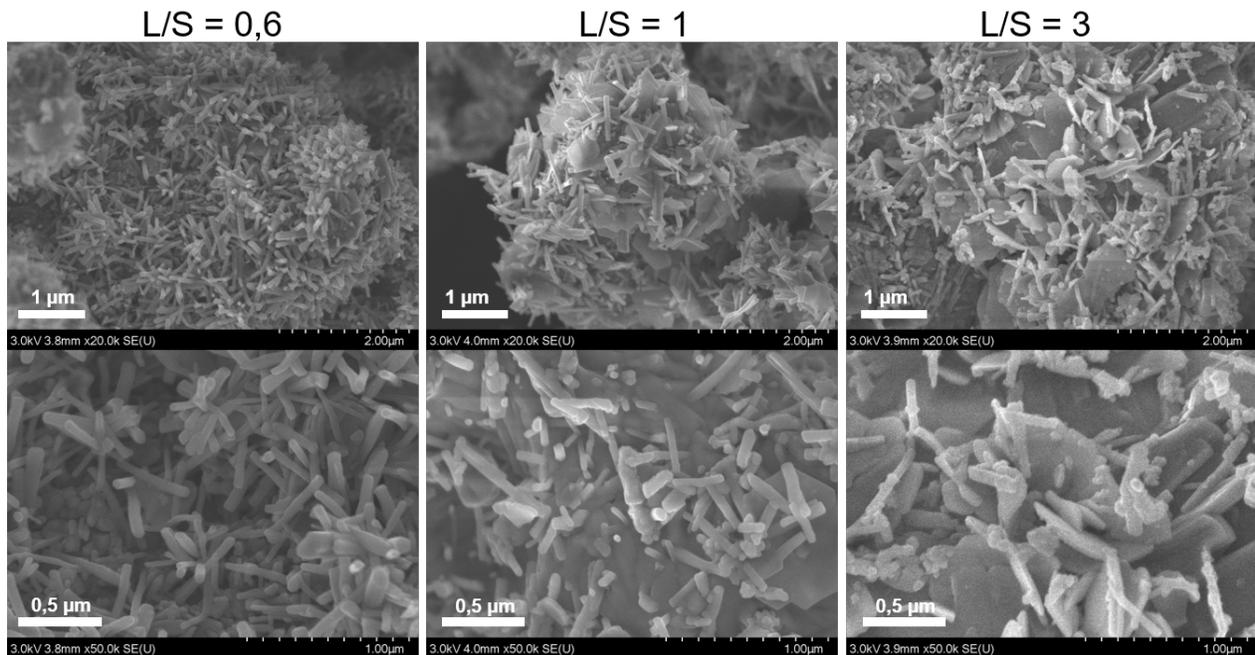


FIGURE IV.4.2 – Observations au MEB du système $C_3A/gypse$ (89 wt%/11 wt%) hydraté dans l'eau permutée avec des ratios L/S de 0,6, 1 et 3 après 100 min

Dans la gamme de ratio L/S testée pour les pâtes de $C_3A/gypse$, aucune différence significative au niveau de la morphologie des cristaux d'ettringite n'a été observée. Les aiguilles d'ettringite se forment sur la surface des grains de C_3A et sont très petites, quasiment toutes font moins de $1 \mu m$. L'influence du ratio L/S, et donc de l'espace disponible pour la cristallisation, semble avoir une influence mineure sur le développement des cristaux d'ettringite formés dans un système $C_3A/sulfate$ de calcium.

En revanche, le ratio L/S joue grandement sur la proportion de phase AFm formée en parallèle de l'ettringite. En effet, pour la pâte hydratée avec le plus faible L/S, uniquement de l'ettringite est observée. A partir de la pâte hydratée avec un L/S de 1, des cristaux sous

forme de plaquettes hexagonales, typiques des phases AFm, sont détectés et leur proportion augmente légèrement avec $L/S=3$.

5 Conclusion de la partie IV

La formation d'ettringite lors de l'hydratation de mélanges de C_3A et sulfate de calcium a été étudiée, à la fois en conditions diluées et en pâtes. La nature du sulfate de calcium utilisé a été confirmée comme jouant sur la nature des hydrates formés. Le plâtre évite la formation de phases AFm en parallèle de l'ettringite, observée lorsque du gypse est utilisé. A la fois en conditions diluées et en pâtes, l'épuisement des sources de sulfate disponibles dans le système coïncident avec une "transformation" quasi instantanée de l'ettringite précédemment formée en phases AFm, se présentant sous forme de plaquettes hexagonales au MEB.

Lors de l'hydratation de C_3A en présence de sulfate de calcium, la précipitation d'ettringite a lieu simultanément à la dissolution des réactifs anhydres. Lorsque les deux réactifs sont toujours partiellement présents sous forme solide, la précipitation d'ettringite a lieu avec un degré de sursaturation quasi constant. Quand l'un des deux réactifs (ou les deux) est totalement dissous, alors le degré de sursaturation commence à décroître jusqu'à atteindre l'équilibre de solubilité de l'ettringite. Au cours de l'hydratation d'un mélange de C_3A (en large excès) et de plâtre, en conditions diluées avec des concentrations ioniques en calcium et sulfate régulées et gardées constantes, la vitesse de précipitation d'ettringite est proportionnelle à ces concentrations (voir Figure IV.2.6). Plus les concentrations en calcium et en sulfate de la solution sont élevées et plus l'ettringite précipite rapidement. Des concentrations plus élevées signifient un degré de sursaturation par rapport à l'ettringite plus grand et un système plus loin de l'équilibre de solubilité de l'ettringite. D'après ces expériences, la précipitation d'ettringite semble être le moteur de la réaction d'hydratation du C_3A en présence de sulfate de calcium, la dissolution du C_3A en restant malgré tout le paramètre limitant au vu de la présence infime d'ions aluminium en solution. L'influence des concentrations ioniques sur la cinétique du système, au travers de la formation d'ettringite, est cohérente avec les études réalisées en pâte et permet d'expliquer par ailleurs pourquoi l'hydratation est plus rapide avec un volume d'eau moins important.

Enfin la relation entre la quantité d'ettringite formée et le comportement rhéologique d'une pâte de C_3A /gypse a été déterminée. Il semble y avoir une quantité seuil d'ettringite à atteindre avant de pouvoir observer une augmentation significative du module élastique de la pâte. Au delà de ce seuil, le module élastique devient proportionnel à la quantité d'ettringite présente dans l'échantillon (voir Figure IV.3.12).

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était d'étudier spécifiquement la formation d'ettringite, composé incontournable des systèmes cimentaires mais dont une description précise des processus de précipitation et des paramètres l'influçant n'était toujours pas disponible dans la littérature.

Le choix a été fait dans un premier temps d'étudier l'ettringite seule en conditions diluées, à partir de solutions ioniques sursaturées. Ces conditions ont permis d'étudier spécifiquement les processus de nucléation et de croissance de l'ettringite, en contrôlant parfaitement les conditions expérimentales. La Théorie Classique de la Nucléation a permis une description du phénomène de germination de l'ettringite et la détermination de son énergie interfaciale cristal-solution γ égale à 1.2 mJ/m^2 . Cette faible énergie interfaciale est associée à une précipitation d'ettringite facile et rapide en conditions de sursaturation, l'énergie nécessaire à la formation d'un cristal étant très peu élevée. La présence de sels conduit à des valeurs d'énergies interfaciales plus élevées et la formation d'un cristal d'ettringite dans une solution saline demandera donc plus d'énergie. Par ailleurs, la présence de cristaux de calcite en solution lors de la nucléation de l'ettringite agit comme support de nucléation hétérogène, mais l'affinité entre les deux espèces apparaît très faible. Il serait intéressant d'étudier les processus de précipitation de l'ettringite en présence d'autres espèces exogènes, en particulier les additifs organiques connus pour interagir grandement avec les SO_4 et qui sont incontournables dans l'industrie cimentière.

A la suite de la nucléation primaire homogène, les expériences conduites ont permis une description du processus global de précipitation de l'ettringite. Lorsque la quantité de cristaux déjà précipitée est encore faible, le calcul de la fréquence d'apparition des cristaux a prouvé que cette dernière ne dépendait quasiment que du degré de sursaturation de la solution et non de la surface cristalline déjà présente en suspension, comme nous aurions pu nous y attendre dans le cas d'une précipitation se poursuivant via des processus de nucléation secondaire ou de croissance. Il faut attendre que la quantité de cristaux en solution augmente davantage avant qu'une nucléation secondaire, responsable d'une augmentation de diamètre des aiguilles d'ettringite, soit détectée. Il a également été montré qu'une croissance des cristaux ainsi qu'une création constante de nouveaux germes avaient lieu en parallèle de cette nucléation secondaire. Lorsque des expériences de précipitation d'ettringite ont été conduites avec un degré de sursaturation constant, afin de se rapprocher des conditions existantes lors de l'hydratation d'une pâte de ciment, la quantité d'ettringite précipitée augmente de manière exponentielle au cours du temps. Le degré de sursaturation ne diminuant pas au cours de la cristallisation et la surface créée exponentielle provoquent une augmentation significative des

vitesses de précipitation d'ettringite.

La formation d'ettringite a par ailleurs été étudiée à partir d'un mélange de réactifs solides : aluminat tricalcique C_3A et sulfate de calcium. Ce système modèle a été choisi car il permet d'approximer les réactions menant à la précipitation d'ettringite dans un ciment Portland. Dans ce cas, la formation d'ettringite a lieu via des processus combinés de dissolution-précipitation. Dans la lignée des expériences de précipitation d'ettringite à degré de sursaturation constant menées en première partie, l'hydratation du système $C_3A/CaSO_4$ a également été étudiée en conditions diluées avec des degrés de sursaturation gardés constants. Un dispositif de régulation des concentrations ioniques en solution a pour cela été mis en place. La régulation a été initiée pour des concentrations différentes et pour pouvoir ainsi évaluer leur impact sur la vitesse de précipitation de l'ettringite. Plus les concentrations en calcium et sulfate de la solution sont importantes, et donc plus le degré de sursaturation par rapport à l'ettringite est élevé, et plus cette dernière précipite rapidement. Dans la gamme de concentrations testées, la vitesse de précipitation d'ettringite augmente même proportionnellement aux concentrations de calcium et sulfate en solution. Ce résultat est en adéquation avec ceux obtenus lors de la précipitation d'ettringite à partir de solutions ioniques à des degrés de sursaturation constants, où la vitesse de précipitation d'ettringite augmentait linéairement avec le β .

Des résultats similaires ont également été obtenus en pâtes de $C_3A/CaSO_4$, où la cinétique de précipitation d'ettringite a été déterminée au cours du temps et est plus rapide en début d'hydratation, lorsque l'écart par rapport à l'équilibre est maximal. Il serait intéressant de réaliser des extractions de la solution interstitielle, à différentes échéances lors de l'hydratation, pour pouvoir doser les ions présents et pour connaître exactement leur évolution. Par ailleurs il apparaît que le ratio liquide/solide de la pâte influe légèrement sur la durée de la réaction de formation de l'ettringite. Plus le L/S est élevé et plus la réaction de précipitation d'ettringite est lente. Ceci peut s'expliquer par la diminution des concentrations ioniques qui a lieu plus tôt.

Il semble donc que lors de l'hydratation du système $C_3A/CaSO_4$, ce soit également l'écart à l'équilibre par rapport à la réaction de précipitation de l'ettringite qui régit la réactivité du système. La précipitation d'ettringite peut être décrite comme le moteur de la réaction de l'aluminat tricalcique en présence de sulfate de calcium, même si la dissolution du C_3A reste bien le paramètre limitant de cette réaction. En effet le sulfate de calcium est connu pour avoir une action inhibante sur la dissolution du C_3A , limitant ainsi sa réactivité, via des phénomènes d'adsorption d'ions sulfate et/ou calcium à sa surface. La réaction de l'aluminat tricalcique en présence de sulfate de calcium menant à la précipitation d'ettringite est connue pour être beaucoup plus lente que l'hydratation du C_3A seul, mais il n'avait jamais été clairement établi si la cinétique de formation de l'ettringite y jouait un rôle ou non. A

l'issue de cette étude nous pouvons penser que la dissolution du C_3A en présence de sulfate de calcium est fortement ralentie mais que la précipitation d'ettringite agit comme force motrice du système, "poussant" ainsi sa réactivité. Pour une formation d'ettringite conduite à partir de solutions ioniques sursaturées, la vitesse de précipitation varie de 0.019 mmol/min pour un β de 1.39 à 0.043 mmol/min pour un β de 1.66. Lors de la formation d'ettringite pendant l'hydratation à concentrations régulées du système $C_3A/CaSO_4$, et en se basant sur une concentration minimale en aluminium de 0.001 mmol/L pour le calcul de β , la vitesse de précipitation d'ettringite varie de 0.0014 mmol/min pour un β de 1.89 à 0.0103 mmol/min pour un β de 2.32. Malgré des degrés de sursaturation supérieurs, la précipitation d'ettringite est moins rapide à partir de C_3A que lorsqu'elle est formée seule dans une solution ionique sursaturée. Ces résultats montrent que la précipitation d'ettringite en tant que telle est extrêmement facile, même pour des β faibles, mais qu'elle se trouve malgré tout ralentie par les difficultés de dissolution du C_3A dans le système $C_3A/CaSO_4$.

Une perspective intéressante serait de pouvoir comparer les résultats obtenus dans ce travail concernant la précipitation d'ettringite lors de l'hydratation du système $C_3A/CaSO_4$ à ceux d'une étude similaire étudiant cette fois-ci la formation d'ettringite à partir de yeelite et sulfate de calcium, afin de pouvoir recréer les réactions ayant lieu dans un ciment sulfoalumineux.

Cette thèse a permis une première approche de l'étude du lien entre cinétique de développement de l'ettringite et évolution du comportement rhéologique d'une pâte de $C_3A/CaSO_4$. Il a été montré qu'une certaine quantité d'ettringite devait se former avant de voir une augmentation du module élastique de la pâte, mais que la relation entre les deux devenait par la suite linéaire. Ce travail devra être poursuivi, d'abord sur le système modèle $C_3A/CaSO_4$ puis sur le système modèle yeelite/ $CaSO_4$ et enfin sur des systèmes cimentaires réels. Il s'agit d'une étude fondamentale puisque l'ettringite participe à la prise des ciments, en particulier des ciments sulfoalumineux, mais que les données concernant son influence sur l'évolution du comportement rhéologique au jeune âge sont encore rares dans la littérature.

Bibliographie

- [1] J. Lehne and F. Preston, “Making Concrete Change - Innovation in Low-carbon Cement and Concrete,” *Chatham House Rep. - Energy, Environ. Resour. Dep.*, 2018.
- [2] “International energy agency, energy technology perspectives 2017 - <https://www.iea.org/etp2017>,”
- [3] F. A. Bannister, “Ettringite from Scawt Hill, Co. Antrim,” *Mineral. Mag. J. Mineral. Soc.*, vol. 24, no. 153, pp. 324–329, 1936.
- [4] A. Moore and H. F. Taylor, “Crystal structure of ettringite,” *Nature*, vol. 218, no. 5146, pp. 1048–1049, 1968.
- [5] Taylor, “Cement chemistry second edition,” *Thomas Telford Edition*, 1997.
- [6] M. R. Hartman and R. Berliner, “Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction technique,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 2, pp. 364–370, 2006.
- [7] F. Goetz-Neunhoeffler and J. Neubauer, “Refined ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ structure for quantitative X-ray diffraction analysis,” *Powder Diffr.*, vol. 21, no. 1, pp. 4–11, 2006.
- [8] G. Renaudin, R. Segni, D. Mentel, J.-M. Nedelec, F. Leroux, and C. Taviot-Gueho, “A Raman Study of the Sulfated Cement Hydrates : Ettringite and Monosulfoaluminate,” *J. Adv. Concr. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 299–312, 2007.
- [9] E. Scholtzová, L. Kucková, J. Kožíšek, and D. Tunega, “Structural and spectroscopic characterization of ettringite mineral -combined DFT and experimental study,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1100, pp. 215–224, 2015.
- [10] P. Mehta, “Stability of Ettringite on Heating,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 55, no. 1, pp. 55–56, 1972.

- [11] H. Ghorab and E. Kishar, “Studies of the stability of calcium sulfoaluminate hydrates. Part I : Effect of temperature on the stability of ettringite in pure water,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 15, pp. 93–99, 1985.
- [12] D. Damidot and F. P. Glasser, “Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 50°C and 85°C,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, no. 1, pp. 1179–1191, 1992.
- [13] J. Zhang and G. W. Scherer, “Comparison of methods for arresting hydration of cement,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 10, pp. 1024–1036, 2011.
- [14] I. Galan, H. Beltagui, M. García-Maté, F. P. Glasser, and M. S. Imbabi, “Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 84, no. October, pp. 85–94, 2016.
- [15] S. Luo, M. Liu, L. Yang, and J. Chang, “Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 195, pp. 305–311, 2019.
- [16] L. Zhang and F. P. Glasser, “Critical examination of drying damage to cement pastes,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 79–88, 2000.
- [17] Q. Zhou and F. P. Glasser, “Thermal stability and decomposition mechanisms of ettringite at <120°C,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 9, pp. 1333–1339, 2001.
- [18] Q. Zhou, E. E. Lachowski, and F. P. Glasser, “Metaettringite, a decomposition product of ettringite,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 4, pp. 703–710, 2004.
- [19] L. Dent Glasser, F. Glasser, and H. F. Taylor, “Topotactic reactions in inorganic oxy-compounds,” *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 16, pp. 343–360, 1962.
- [20] A. Gabrisová, J. Havlica, and S. Sahu, “Stability of calcium sulphoaluminate hydrates in water solutions with various pH values,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 21, no. 6, pp. 1023–1027, 1991.
- [21] D. Damidot and F. P. Glasser, “Thermodynamic investigation of the CaO-Al₂O₃-CaSO₄-H₂O system at 25°C and the influence of Na₂O,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 23, no. 1, pp. 221–238, 1993.
- [22] T. Nishikawa, K. Suzuki, and S. Ito, “Decomposition of synthesized ettringite by carbonation,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 22, pp. 6–14, 1992.
- [23] Q. Zhou and F. P. Glasser, “Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite,” *Adv. Cem. Res.*, vol. 12, no. 3, pp. 131–136, 2000.

- [24] C. J. Warren and E. J. Reardon, "The solubility of ettringite at 25°C," *Cem. Concr. Res.*, vol. 24, no. 8, pp. 1515–1524, 1994.
- [25] R. Masoudi and R. D. Hooton, "Examining the hydration mechanism of supersulfated cements made with high and low-alumina slags," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 103, pp. 193–203, 2019.
- [26] H. M. Son, S. Park, H. Y. Kim, J. H. Seo, and H. K. Lee, "Effect of CaSO₄ on hydration and phase conversion of calcium aluminate cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 224, pp. 40–47, 2019.
- [27] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 9, pp. 1489–1498, 2004.
- [28] J. S. Damtoft, J. Lukasik, D. Herfort, D. Sorrentino, and E. M. Gartner, "Sustainable development and climate change initiatives," *Cem. Concr. Res.*, vol. 38, no. 2, pp. 115–127, 2008.
- [29] F. P. Glasser and L. Zhang, "High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 12, pp. 1881–1886, 2001.
- [30] I. Odler, "Special inorganic cements," *Modern Concrete Technology 8*, E. F.N. Spon, Taylor and Francis, 2000.
- [31] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, and A. Nonat, "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, no. 10, pp. 1418–1426, 2007.
- [32] C. J. Hampson and J. E. Bailey, "The microstructure of the hydration products of tricalcium aluminate in the presence of gypsum," *J. Mater. Sci.*, vol. 18, no. 2, pp. 402–410, 1983.
- [33] S. Pourchet, L. Regnaud, J. P. Perez, and A. Nonat, "Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 39, no. 11, pp. 989–996, 2009.
- [34] M. Collepardi, G. Baldini, M. Pauri, and M. Corradi, "Tricalcium aluminate hydration in the presence of lime, gypsum or sodium sulfate," *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, no. 5, pp. 571–580, 1978.
- [35] S. Joseph, J. Skibsted, and Ö. Cizer, "A quantitative study of the C₃A hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 115, no. June 2018, pp. 145–159, 2019.

- [36] A. Quennoz and K. L. Scrivener, “Hydration of C3A-gypsum systems,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 42, no. 7, pp. 1032–1041, 2012.
- [37] P. Meredith, A. M. Donald, N. Meller, and C. Hall, “Tricalcium aluminate hydration : Microstructural observations by in-situ electron microscopy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 997–1005, 2004.
- [38] A. P. Kirchheim, V. Fernández-Altable, P. J. Monteiro, D. C. Dal Molin, and I. Casanova, “Analysis of cubic and orthorhombic C3A hydration in presence of gypsum and lime,” *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 8, pp. 2038–2045, 2009.
- [39] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, C. S. Deng, J. Phipps, and G. Maitland, “Hydration of tricalcium aluminate (C3A) in the presence and absence of gypsum - Studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction,” *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 1263–1272, 2006.
- [40] P. W. Brown, L. O. Liberman, and G. Frohnsdorff, “Kinetics of the Early Hydration of Tricalcium Aluminate in Solutions Containing Calcium Sulfate,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 67, no. 12, pp. 793–795, 1984.
- [41] G. Geng, R. J. Myers, Y. S. Yu, D. A. Shapiro, R. Winarski, P. E. Levitz, D. A. Kilcoyne, and P. J. Monteiro, “Synchrotron X-ray nanotomographic and spectromicroscopic study of the tricalcium aluminate hydration in the presence of gypsum,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 111, pp. 130–137, 2018.
- [42] N. Tenoutasse, “The hydration mechanism of c3a and c3s in the presence of calcium chloride and calcium sulfate,” *The 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo*, 1968.
- [43] W. A. Corstanje, H. N. Stein, and J. M. Stevels, “Hydration reactions in pastes C3S+C3A+CaSO4.2aq+H2O at 25°C.I,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 3, no. 6, pp. 791–806, 1973.
- [44] W. A. Corstanje, H. N. Stein, and J. M. Stevels, “Hydration reactions in pastes C3S+C3A+CaSO4.2aq+H2O at 25°C.II,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 4, pp. 193–202, 1974.
- [45] H. Minard, “Etude intégrée des processus d’hydratation, de coagulation, de rigidification et de prise pour un système C3S - C3A - sulfates - alcalins,” 2003.
- [46] A. Quennoz and K. L. Scrivener, “Interactions between alite and C3A-gypsum hydrations in model cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 44, pp. 46–54, 2013.

- [47] E. Gallucci, P. Mathur, and K. Scrivener, "Microstructural development of early age hydration shells around cement grains," *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, pp. 4–13, 2010.
- [48] M. Zajac, J. Skocek, S. Adu-Amankwah, L. Black, and M. Ben Haha, "Impact of microstructure on the performance of composite cements : Why higher total porosity can result in higher strength," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 90, no. March 2017, pp. 178–192, 2018.
- [49] P. T. Durdziński, M. Ben Haha, M. Zajac, and K. L. Scrivener, "Phase assemblage of composite cements," *Cem. Concr. Res.*, vol. 99, pp. 172–182, 2017.
- [50] P. Mehta, "Scanning electron micrographic studies of ettringite formation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 169–182, 1976.
- [51] K. Scrivener and P. Pratt, "Microstructural studies of the hydration of c3a and c4af independently and in cement paste," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, vol. 35, pp. 207–219, 1984.
- [52] R. F. Feldman and V. S. Ramachandran, "The influence of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ upon the hydration character of $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$," *Mag. Concr. Res.*, vol. 18, pp. 185–196, 1966.
- [53] J. Skalny and M. Tadros, "Retardation of Tricalcium Aluminate Hydration by Sulfates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 60, no. 3, pp. 174–175, 1977.
- [54] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. Monteiro, "Advances in understanding hydration of Portland cement," *Cem. Concr. Res.*, vol. 78, pp. 38–56, 2015.
- [55] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, and J. J. Thomas, "Mechanisms of cement hydration," *Cem. Concr. Res. J.*, no. December, pp. 1208–1223, 2011.
- [56] R. J. Myers, G. Geng, J. Li, E. D. Rodríguez, J. Ha, P. Kidkhunthod, G. Sposito, L. N. Lammers, A. P. Kirchheim, and P. J. Monteiro, "Role of adsorption phenomena in cubic tricalcium aluminate dissolution," *Langmuir*, vol. 33, no. 1, pp. 45–55, 2016.
- [57] R. J. Myers, G. Geng, E. D. Rodriguez, P. da Rosa, A. P. Kirchheim, and P. J. Monteiro, "Solution chemistry of cubic and orthorhombic tricalcium aluminate hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 100, no. June, pp. 176–185, 2017.
- [58] K. Ogawa and D. M. Roy, "C4A3S hydration, ettringite formation, and its expansion mechanism : II. Microstructural observation of expansion," *Cem. Concr. Res.*, vol. 12, no. 1, pp. 101–109, 1982.
- [59] L. Zhang and F. P. Glasser, "Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h," *Adv. Cem. Res.*, vol. 14, no. 4, pp. 141–155, 2002.

- [60] F. Hanic, I. Kaprálik, and A. Gabrisová, “Mechanism of hydration reactions in the system C4A3SCSCaOH2O referred to hydration of sulphoaluminate cements,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 19, no. 5, pp. 671–682, 1989.
- [61] F. Winnefeld and S. Barlag, “Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye’elimite,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 101, no. 3, pp. 949–957, 2010.
- [62] M. García-Maté, A. G. De La Torre, L. León-Reina, E. R. Losilla, M. A. Aranda, and I. Santacruz, “Effect of calcium sulfate source on the hydration of calcium sulfoaluminate eco-cement,” *Cem. Concr. Compos.*, vol. 55, pp. 53–61, 2015.
- [63] F. Winnefeld and B. Lothenbach, “Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 40, no. 8, pp. 1239–1247, 2010.
- [64] S. Berger, C. C. D. Coumes, P. Le Bescop, and D. Damidot, “Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulphoaluminate cements with variable gypsum contents,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 2, pp. 149–160, 2011.
- [65] L. Nachbaur, J. C. Mutin, A. Nonat, and L. Choplin, “Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, no. 2, pp. 183–192, 2001.
- [66] S. Lesko, E. Lesniewska, A. Nonat, J.-C. Mutin, and J.-P. Goudonnet, “Investigation by AFM of forces at the origin of cement cohesion,” *Ultramicroscopy*, vol. 86, pp. 11–21, 2001.
- [67] R. J. Pellenq, J. M. Caillol, and A. Delville, “Electrostatic attraction between two charged surfaces : A (N,V,T) Monte Carlo simulation,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 42, pp. 8584–8594, 1997.
- [68] S. Jiang, J. Mutin, and A. Nonat, “Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. I. The fundamental processes involved during the cement setting,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 25, no. 4, pp. 779–789, 1995.
- [69] K. L. Scrivener and A. Nonat, “Hydration of cementitious materials, present and future,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 7, pp. 651–665, 2011.
- [70] K. Scrivener, “The Microstructure of Concrete,” in *Mater. Sci. Concr. I* (A. C. S. J.P Skalny, ed.), pp. 127–161, 1989.

- [71] W.-G. Lei and L. J. Struble, "Microstructure and Flow Behavior of Fresh Cement Paste," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 80, no. 8, pp. 2021–2028, 1997.
- [72] M. C. Juenger, F. Winnefeld, J. L. Provis, and J. H. Ideker, "Advances in alternative cementitious binders," *Cem. Concr. Res.*, vol. 41, no. 12, pp. 1232–1243, 2011.
- [73] S. SAHU, J. HAVLICA, V. TOMKOVA, and J. MAJLING, "Hydration behavior of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates," *Thermochim. Acta*, vol. 175, pp. 45–52, 1991.
- [74] C. M. Vladu, C. Hall, and G. C. Maitland, "Flow properties of freshly prepared ettringite suspensions in water at 25°C," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 294, no. 2, pp. 466–472, 2006.
- [75] H. Li, X. Guan, X. Zhang, P. Ge, X. Hu, and D. Zou, "Influence of superfine ettringite on the properties of sulphoaluminate cement-based grouting materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 166, pp. 723–731, 2018.
- [76] J. Yu, J. Qian, J. Tang, Z. Ji, and Y. Fan, "Effect of ettringite seed crystals on the properties of calcium sulphoaluminate cement," *Constr. Build. Mater.*, vol. 207, pp. 249–257, 2019.
- [77] J. Bizzozero, "Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems," 2014.
- [78] M. Collepardi, "A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 25, pp. 401–407, 2003.
- [79] C. D. Lawrence, "Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements," *Lea's Chem. Cem. Concr.*, pp. 343–419, 2003.
- [80] M. C. Lewis, K. L. Scrivener, and S. Kelham, "Heat curing and delayed ettringite formation," *Mater. Res. Soc. Symp. Proceedings*, vol. 370, pp. 67–76, 1995.
- [81] Y. Fu and J. Beaudoin, "Mechanisms of delayed ettringite formation in portland-cement systems," *ACI Materials Journal*, vol. 93(4), pp. 327–333, 1996.
- [82] R. Komatsu, N. Mizukoshi, K. Makida, and K. Tsukamoto, "In-situ observation of ettringite crystals," *J. Cryst. Growth*, vol. 311, no. 3, pp. 1005–1008, 2009.
- [83] F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, and P. Schwesig, "Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions," *Cem. Concr. Res.*, vol. 36, no. 1, pp. 65–70, 2006.

- [84] P. Mehta, "Mechanism of expansion associated with ettringite formation," *Cem. Concr. Res.*, vol. 3, pp. 1–6, 1973.
- [85] P. Mehta and A. Klein, "Formation of Ettringite by Hydration of a System Containing an Anhydrous Calcium Sulfoaluminate," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 48, no. 8, pp. 435–436, 1965.
- [86] P. Mehta, "Morphology of Calcium Sulfoaluminate Hydrates," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 52, no. 9, pp. 521–522, 1969.
- [87] J. Plank and C. Hirsch, "Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption," *Cem. Concr. Res.*, vol. 37, pp. 537–542, 2007.
- [88] A. M. Cody, H. Lee, R. D. Cody, and P. G. Spry, "The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$," *Cem. Concr. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 869–881, 2004.
- [89] F. Dalas, S. Pourchet, D. Rinaldi, A. Nonat, S. Sabio, and M. Mosquet, "Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C3A-CaSO₄hydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 69, pp. 105–113, 2015.
- [90] C. Tashiro, J. Oba, and K. Akama, "the Effects of Several Heavy Metal Oxides on the Formation of Ettringite and the Microstructure of Hardened Ettringite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 9, pp. 303–308, 1979.
- [91] D. Parkhurst, "Phreeqc a computer program for geochemical calculations," *US Geological Survey*, vol. USGS-WRI-80-96, 1980.
- [92] F. Dalas, "Influence des paramètres structuraux de superplastifiants sur l'hydratation, la création de surfaces initiales et la fluidité de systèmes cimentaires modèles," 2014.
- [93] B. Lothenbach, D. A. Kulik, T. Matschei, M. Balonis, L. Baquerizo, B. Dilnesa, G. D. Miron, and R. J. Myers, "Cemdata18 : A chemical thermodynamic database for hydrated Portland cements and alkali-activated materials," *Cem. Concr. Res.*, vol. 115, pp. 472–506, 2019.
- [94] N. Skoblinskaya and K. Krasilnikov, "Changes in crystal structure of ettringite on dehydration," *Cem. Concr. Res.*, vol. 5, pp. 381–393, 1975.
- [95] S. Mantellato, M. Palacios, and R. J. Flatt, "Impact of sample preparation on the specific surface area of synthetic ettringite," *Cem. Concr. Res.*, vol. 86, pp. 20–28, 2016.

- [96] E. Qoku, T. A. Bier, and T. Westphal, "Phase assemblage in ettringite-forming cement pastes : A X-ray diffraction and thermal analysis characterization," *J. Build. Eng.*, vol. 12, no. May, pp. 37–50, 2017.
- [97] A. Mersmann, "Crystallization technology handbook, 2nd edition," *Marcel Dekker, New York*, 2001.
- [98] J. Mullin, "Crystallization, 4th edition," *Butterworth-Heinemann, Oxford*, 2001.
- [99] A. Nielsen, "Kinetics of precipitation," *Pergamon Press*, 1964.
- [100] J. J. De Yoreo, P. U. Gilbert, N. A. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen, and P. M. Dove, "Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments," *Science (80-.)*, vol. 349, no. 6247, 2015.
- [101] D. Erdemir, A. Y. Lee, and A. S. Myerson, "Nucleation of crystals from solution : Classical and two-step models," *Acc. Chem. Res.*, vol. 42, no. 5, pp. 621–629, 2009.
- [102] N. Krautwurst, L. Nicoleau, M. Dietzsch, I. Lieberwirth, C. Labbez, A. Fernandez-Martinez, A. E. Van Driessche, B. Barton, S. Leukel, and W. Tremel, "Two-Step Nucleation Process of Calcium Silicate Hydrate, the Nanobrick of Cement," *Chem. Mater.*, vol. 30, no. 9, pp. 2895–2904, 2018.
- [103] A. Carino, A. Testino, M. R. Andalibi, F. Pilger, P. Bowen, and C. Ludwig, "Thermodynamic-Kinetic Precipitation Modeling. A Case Study : The Amorphous Calcium Carbonate (ACC) Precipitation Pathway Unravelled," *Cryst. Growth Des.*, vol. 17, no. 4, pp. 2006–2015, 2017.
- [104] S. Garrault-Gauffinet and A. Nonat, "Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation," *J. Cryst. Growth*, vol. 200, no. 3, pp. 565–574, 1999.
- [105] L. Amathieu and R. Boistelle, "Crystallization kinetics of gypsum from dense suspension of hemihydrate in water," *J. Cryst. Growth*, vol. 88, no. 2, pp. 183–192, 1988.
- [106] E. M. Flaten, M. Seiersten, and J. P. Andreassen, "Induction time studies of calcium carbonate in ethylene glycol and water," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 88, no. 12, pp. 1659–1668, 2010.
- [107] D. Kashchiev, "Nucleation : Basic theory with applications," *Butterworth-Heinemann, Oxford*, 2000.

- [108] R. Boistelle, “Concept de la cristallisation en solution, actualités néphrologiques,” *J. Crosnier et al. Medecine Sciences, Paris, Edition Flammarion*, pp. 159–202, 1985.
- [109] R. Boistelle and J. P. Astier, “Crystallization mechanisms in solution,” *J. Cryst. Growth*, vol. 90, no. 1-3, pp. 14–30, 1988.
- [110] L. Amathieu, “Influence d’adjuvants organiques sur la texture cristalline de plâtres pris,” 1985.
- [111] L. D. Shiau and T. S. Lu, “A model for determination of the interfacial energy from the induction time or metastable zone width data based on turbidity measurements,” *CrystEngComm*, vol. 16, no. 41, pp. 9743–9752, 2014.
- [112] O. Söhnel and J. Mullin, “Interpretation of Crystallization Induction Periods,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 123, no. 1, pp. 43–50, 1988.
- [113] F. Puel, S. Veessler, and D. Mangin, “Cristallisation - Aspects théoriques,” *Tech. l’Ingénieur*, no. 0, 2015.
- [114] I. Jawed and J. Skalny, “Alkalies in cement : a review,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 8, no. 1, pp. 37–52, 1978.
- [115] C. Cau Dit Coumes and S. Courtois, “Cementation of a low-level radioactive waste of complex chemistry - Investigation of the combined action of borate, chloride, sulfate and phosphate on cement hydration using response surface methodology,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 33, no. 3, pp. 305–316, 2003.
- [116] C. Teodoriu and P. Asamba, “Experimental study of salt content effect on class G cement properties with application to well integrity,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 24, pp. 324–329, 2015.
- [117] M. Medala, “Etudes des interactions entre les phases minérales constituant le ciment portland et des solutions salines concentrées,” pp. 1–146, 2005.
- [118] M. R. Andalibi, A. Kumar, B. Srinivasan, P. Bowen, K. Scrivener, C. Ludwig, and A. Testino, “On the mesoscale mechanism of synthetic calcium-silicate-hydrate precipitation : A population balance modeling approach,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 2, pp. 363–373, 2018.
- [119] L. Nicoleau and A. Nonat, “A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 86, pp. 1–11, 2016.
- [120] L. G. Baquerizo, T. Matschei, K. L. Scrivener, M. Saeidpour, and L. Wadsö, “Hydration states of AFm cement phases,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 73, pp. 143–157, 2015.

Résumé

L'ettringite $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$ est l'un des principaux produits d'hydratation des ciments et malgré son importance, les lois gouvernant ses processus de précipitation ont été très peu étudiées. Ce travail de thèse a donc été centré entièrement sur l'étude de l'ettringite et sur ses mécanismes de germination-croissance.

La précipitation d'ettringite a d'abord été étudiée seule à partir de solutions ioniques sursaturées. Les expériences ont été menées dans le but d'étudier séparément les processus de nucléation et de croissance. La Théorie Classique de la Nucléation a été appliquée et a permis la détermination de l'énergie interfaciale de l'ettringite. Une description globale du processus de précipitation de l'ettringite a pu être proposée. Il est apparu que l'ettringite est un hydrate se formant très facilement, de par sa faible énergie interfaciale, et présentant une vitesse de formation élevée dès que ses ions constitutifs sont présents en solution. Après la nucléation primaire homogène, lorsque la quantité de cristaux déjà formés est encore faible, la vitesse de précipitation de l'ettringite dépend surtout du degré de sursaturation de la solution. Lorsque la surface cristalline devient significative, son influence provoque une augmentation de la vitesse de précipitation et des processus simultanés de nucléation secondaire et de croissance ont été mis en évidence.

Dans un second temps, la formation d'ettringite a été suivie lors de l'hydratation d'un système aluminat tricalcique/sulfate de calcium, choisi pour se rapprocher des réactions ayant lieu dans un ciment Portland. Les expériences conduites ont permis de montrer qu'une concentration croissante en ions sulfate (et en ions calcium) dans la solution accélérerait la précipitation d'ettringite. Il apparaît que l'écart à l'équilibre du système en regard de la solubilité de l'ettringite est un élément moteur dans le processus d'hydratation.